

УДК 544.478+544.022.5

СИНТЕЗ ГЕТЕРОГЕННОГО НАНОКОМПОЗИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА $ZrO_2@SBA-15$ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ

© 2024 г. С. А. Новикова^{a, *}, Я. Р. Шаер^{a, b}, А. О. Еремина^a,
В. В. Сычев^a, С. В. Барышников^a, О. П. Таран^{a, b}

^aИнститут химии и химической технологии СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН,
ул. Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 Россия

^bСибирский федеральный университет, пр-т Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

*e-mail: snovik.chem@gmail.com

Поступила в редакцию 04.11.2023 г.

После доработки 13.02.2024 г.

Принята к публикации 13.02.2024 г.

Синтезированы гетерогенные нанокompозитные катализаторы состава $ZrO_2@SBA-15$ с содержанием оксида циркония 10 мас. % двумя методами: соконденсацией и пропиткой по влагеомкости. Катализаторы и их носители охарактеризованы с применением широкого спектра физико-химических методов, включая методы рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов, низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, ИК-спектроскопии. В результате внедрения оксида циркония в силикатную стенку SBA-15 сохраняется мезоструктура, однако снижаются удельная поверхность и объем пор. Установлено, что при одностадийном синтезе происходит укорочение волокон частиц и их слипание. Катализаторы испытаны в процессе каталитического гидролиза–окисления гемицеллюлоз древесины осины. Определены оптимальные условия процесса для синтеза муравьиной кислоты: 150°C, 3 ч. Выход муравьиной кислоты в оптимальных условиях на катализаторе, полученном методом соконденсации, составил 28.4 мас. %.

Ключевые слова: мезопористый мезоструктурированный силикат, SiO_2 , катализ, окисление

DOI: 10.31857/S0044457X24040114, **EDN:** ZXVCTW

ВВЕДЕНИЕ

С момента открытия упорядоченных мезопористых кремнеземов [1] эти материалы стали предметом интенсивных исследований. Их высокая удельная поверхность с узким регулируемым распределением мезопор по размерам сделала их привлекательными носителями для катализа. Мезопористые носители из диоксида кремния имеют особое значение для каталитических реакций [2–4], в которых объемные молекулы участвуют как в качестве реагентов, так и в качестве продуктов. Обычно это касается гидроочистки [5, 6] и конверсии биомассы [7–11], для которых необходимо преобразовывать большие молекулы. В таких реакциях введение различных добавок оксидов металлов в мезопористые силикаты приводит к повышению эффективности получаемых катализаторов [10, 12–14].

Одной из основных проблем, связанных с синтезом мезоструктурированных силикатов

с оксидами металлов, является доступность оксидного допанта, заключенного в стенку пор силиката. Допирующий оксид металла, как правило, подбирается с учетом специфики процесса. При получении Zr-содержащих мезопористых материалов на основе кремнезема отсутствуют проблемы, связанные с разрушением мезоструктурированного каркаса при высоких температурах, в отличие от материалов с оксидами других переходных металлов. При этом цирконийсодержащие катализаторы обладают большей гидротермальной стабильностью. Zr-содержащие материалы в основном применяются в качестве катализаторов и носителей катализаторов в реакциях, катализируемых кислотами. Синтезируемые на основе мезосиликатов катализаторы обладают сразу двумя типами активных центров (Льюиса и Бренстеда). Однако, если реакция проводится в водной среде, льюисовские центра превращаются в бренстедовские, хотя и отличающиеся

по силе, в результате взаимодействия с молекулами воды. Нерастворимое в реакционной среде твердое (гетерогенное) состояние катализатора является преимуществом, поскольку позволяет легко выделять катализатор из реакционной смеси и использовать его повторно.

Как правило, для внедрения оксидов металлов используют два метода: прямой синтез и постсинтетическую пропитку. Первый метод заключается в частичном замещении кремния в кремнеземном каркасе оксидом металла с известным процентом содержания прекурсора в процессе синтеза SBA-15. Последний способ представляет собой нанесение оксидов металлов на уже подготовленный SBA-15, в частности, путем пропитки по влагоемкости. Хотя этот метод более популярен для достижения высокой загрузки гетероатомов, он может привести к агломерации гетероатомов на поверхности материалов и/или на внешней поверхности стенки поры, что отрицательно влияет на каталитические характеристики [15]. Замечательными преимуществами введения оксидов металлов являются улучшение кислотных свойств и изменение текстурных характеристик [14, 16–21]. В многочисленных исследованиях показано, что кислотность повышается за счет создания кислотных центров Бренстеда и/или кислотных центров Льюиса в зависимости от условий синтеза [22–24].

Авторы [25] испытали катализатор на основе SBA-15 в качестве носителя оксида циркония в реакции конверсии левулиновой кислоты до γ -валеролактона (ГВЛ). Применяли катализаторы на основе оксида циркония, синтезированные методами послойного нанесения и соосаждения. Активность катализатора напрямую зависит от содержания оксида циркония на силикатной подложке и его кислотности. Чем выше содержание ZrO_2 , тем ниже кислотность и выше выход целевого продукта реакции. Катализатор, синтезированный нанесением оксида циркония в два слоя, показал наилучший результат. Выход ГВЛ для $ZrO_2/SBA-15$ при $190^\circ C$ составил 94 мол. %.

В работе [26] рассмотрено применение катализатора $ZrO_2/SBA-15$ в реакции получения 5-гидроксиметилфурфурола (5-НМФ). Синтез катализатора проводили пропиткой с облучением микроволнами. Облучение микроволнами имеет как преимущества, так и ряд недостатков по сравнению с традиционным синтезом катализатора с использованием гидротермальной обработки (ГТО). Преимущество заключается в сокращении времени синтеза с 720 до 8 мин. Исследуемые образцы испытали в реакции

каталитической конверсии фруктозы в 5-НМФ. Катализатор, полученный с использованием облучения, показал 72.8% конверсии фруктозы и выход 63.0% 5-НМФ за 5 мин.

В работе [27] рассмотрено применение катализатора $ZrO_2/SBA-15$, синтезированного методом соконденсации, в реакции гидролиза арабиногалактана (АГ) до галактозы (51 мас. %) и арабинозы, фурфурола, 5-НМФ и левулиновой кислоты (суммарно 9 мас. %) при $130^\circ C$ в течение 300 мин. При температуре $110^\circ C$ АГ частично деполимеризовался, обеспечивая суммарный выход 19 мас. %.

В настоящей работе циркониевые катализаторы на основе мезопористого мезоструктурированного SBA-15 синтезированы двумя способами (соконденсацией и пропиткой по влагоемкости), изучены различными физико-химическими методами и испытаны в процессе каталитического гидролиза-окисления гемицеллюлоз с целью получения муравьиной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В синтезе использовали следующие реактивы: триблоксополимер Pluronic P123; тетраэтоксисилан (ТЭОС, ос. ч.); фторид аммония (х. ч.), соляную кислоту (х. ч.), октагидрат оксихлорида циркония (х. ч.); хлорид натрия (х. ч.), этанол 96% (х. ч.), древесину осины.

Синтез носителей и катализаторов. Синтез SBA-15 проводили по методике Zhao [28]. SBA-15f синтезировали с добавкой фторида. Фторид аммония в соотношении F : Si (моль) = 0.1 добавляли за 5 мин до окончания стадии первичного осаждения перед началом ГТО [29, 30]. Катализатор $ZrO_2-SBA-15$ синтезировали методом прямого гидротермального синтеза (соконденсации) по методике, описанной в [31]. Для получения катализатора с содержанием 10 мас. % ZrO_2 мольное соотношение исходных реагентов составляло 0.017 P123 : 1.0 ТЭОС : 0.1 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$: 221 H_2O : 1.0 NaCl. Катализатор $ZrO_2/SBA-15f$ был приготовлен методом пропитки по влагоемкости носителя SBA-15f водным раствором соли $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ [32]. Для приготовления пропиточного раствора навеску $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ рассчитывали таким образом, чтобы содержание ZrO_2 в катализаторе составляло 10 мас. %.

Физико-химические исследования катализаторов. Рентгенограммы записывали с помощью дифрактометра X'Pert Pro (PANalytical) с излучением

$\text{CuK}_{\alpha 1/2}$ и детектора PIXcel, оснащенного графитовым монохроматором. Дифракционные измерения регистрировали в малоугловом диапазоне 2θ 0.5° – 5.0° с шагом 0.026° и временем накопления 200 с в каждой точке, в диапазоне дальних углов 3° – 80° – с шагом 0.026° и временем накопления 50 с в каждой точке.

Полуколичественный элементный анализ полученных образцов проводили методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФА) на рентгенофлуоресцентном анализаторе Axios Advanced (PANalytical).

Текстурные свойства образцов изучали методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота на анализаторе ASAP 2420 (Micromeritics). Изотермы анализировали для расчета следующих текстурных характеристик: удельную поверхность ($S_{\text{ВЕТ}}$) рассчитывали методом BET с коррекцией по Рунделю [33], общий объем пор ($V_{\text{СП}}$) определяли методом Single Point BET для адсорбционной кривой изотермы. Распределение пор по размерам PSD определяли методом ВЖН с использованием кривой толщины KJS и поправки KJS [34]. Диаметр мезопор (D_p) оценивали по максимуму распределения пор по размерам PSD для адсорбционной кривой.

Поверхностные группы и кремнеземный каркас катализаторов анализировали методом ИК-Фурье-спектроскопии на спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия) с использованием пакета программ OPUS 7.5. Суммарную кислотность катализаторов определяли методом кислотно-основного титрования с определением рН точки нулевого заряда ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$).

Анализ морфологической структуры образцов и распределения частиц проводили методами сканирующей и просвечивающей микроскопии (СЭМ и ПЭМ) с использованием электронных микроскопов Hitachi Regulus SU 8230 FESEM и TESCAN SOLARIS FESEM.

Гидролиз древесины осины. Выделение гемицеллюлоз древесины осины проводили из измельченной древесины в автоклавном реакторе в течение 5 мин при 180°C . В реактор загружали 100 г древесных опилок, заливали 2 л дистиллированной воды, затем реактор герметизировали и нагревали до установленной температуры со скоростью 8 град/мин. По окончании процесса реактор охлаждали до комнатной температуры, раствор фильтровали. Осадок промывали дистиллированной водой до обесцвечивания промывочных вод и сушили до постоянной массы.

Каталитический гидролиз-окисление водорастворимых гемицеллюлоз. Процесс окисления гемицеллюлоз для получения муравьиной кислоты проводили окислением кислородом воздуха в реакторе автоклавного типа объемом 100 мл при перемешивании механической мешалкой с магнитным приводом. Условия проведения процесса 1200 об/мин; $t = 120; 150; 180^\circ\text{C}$; $\tau = 3.5$ ч, $m_{\text{кт}} = 0.180$ г. В реактор помещали 100 мл раствора гемицеллюлоз и катализатор, реактор закрывали, устанавливали заданную температуру, включали перемешивание, подавали воздух до достижения давления 3.0 МПа. Пробы реакционной смеси отбирали из реактора через каждые 15 мин для анализа методами ВЭЖХ и ГХ. Холостой эксперимент проводили без катализатора при 150°C , 1200 об/мин, $\tau = 3.5$ ч. Содержание моносахаридов и водорастворимых олигосахаридов в растворах определяли хроматографическим методом на газовом хроматографе Varian-450 GC с пламенно-ионизационным детектором. Для определения содержания олигосахаридов пробу (20 мл) испаряли под вакуумом до постоянной массы, растворяли в растворе серной кислоты и проводили гидролиз по методике [35]. Пробы гидролизатов силилировали по методике [36].

Анализ газообразных продуктов реакционной смеси проводили на газовом хроматографе Кристалл-5000 (Хроматэк, Россия) на колонке Porapak-Q и пламенно-ионизационном детекторе. В качестве газа носителя использовали гелий. Концентрацию муравьиной кислоты в пробах определяли методом ВЭЖХ на приборе Милихром А-02 (ЭкоНова, Россия) с УФ-детектором и хроматографической колонкой Диасфер-250-ПА. Элюент – $[4\text{M LiClO}_4\text{--}0.1\text{M HClO}_4] : \text{H}_2\text{O}$.

Выход муравьиной, леулиновой и уксусной кислот определяли по формуле (1):

$$\alpha_1 = \frac{m_{\text{МК}}(\Gamma)}{m_{\text{ИСК}}(\Gamma)} \times 100\%, \quad (1)$$

выход газообразных продуктов определяли по формуле (2):

$$\alpha_2 = \frac{m_{\Gamma}(\Gamma)}{m_{\text{ИСК}}(\Gamma)} \times 100\%, \quad (2)$$

где $m_{\text{МК}}$ – масса муравьиной, леулиновой или уксусной кислот (Γ), $m_{\text{ИСК}}$ – масса сахаров в 50 мл загруженного в реактор гидролизата (Γ), m_{Γ} – масса газообразных продуктов (Γ).

Таблица 1. Состав, структурные и текстурные характеристики катализаторов

Образец	ZrO ₂ , %	S _{BET} , м ² /г	S _{micro} , м ² /г	V _{SP} , см ³ /г	V _{micro} , см ³ /г	D _{meso} , Å	a, Å	WT, Å
SBA-15	0.0	837	339	0.86	0.14	81.8	107.3	25.5
ZrO ₂ -SBA-15	9.9	588	224	0.52	0.09	67.7	101.9	34.2
SBA-15f	0.0	833	299	0.98	0.12	92.3	112.0	19.7
ZrO ₂ /SBA-15f	9.8	599	125	0.85	0.05	88.4	108.4	20.0

Примечание. ZrO₂ – содержание ZrO₂ по данным РФЛА, S_{BET} – удельная поверхность (метод БЭТ с коррекцией по [33]), S_{micro} – удельная поверхность микропор (метод t-plot), V_{SP} – общий объем пор (метод Single Point), V_{micro} – объем микропор (метод t-plot), D_{meso} – диаметр мезопор, определенный из максимума распределения пор по размерам для адсорбционной кривой изотермы (метод ВЖ), a – параметр элементарной ячейки (рентгеновская дифракция), WT – толщина стенки WT или разность кристаллографического параметра (a) и диаметра пор (D).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Приготовлена и исследована серия носителей и катализаторов: SBA-15, SBA-15f, ZrO₂-SBA-15 и ZrO₂/SBA-15f (табл. 1). Содержание оксида циркония в прокаленных материалах оказалось ниже, чем в синтетическом геле. Это означает, что не весь Zr встроен в SBA-15 и остается растворенным в синтетическом растворе. Образец ZrO₂-SBA-15 имеет меньшую удельную поверхность мезопор (588 против 837 м²/г), общий объем пор (0.52 против 0.86 см³/г) и диаметр мезопор (67.7 против 81.8 Å) по сравнению с носителем SBA-15, что объясняется осаждением оксида циркония на поверхности пористого

кремнезема. Этот факт также подтверждается утолщением стенки почти на 25%. Число микропор в результате введения оксида циркония уменьшается для обеих серий образцов. Образец, полученный пропиткой, также характеризуется уменьшением удельной поверхности с 833 до 599 м²/г и объема пор с 0.98 до 0.85 см³/г за счет их заполнения, при этом толщина стенки практически не изменяется.

Структура катализаторов. Рентгенограммы SBA-15 и катализаторов на его основе показали наличие основных пиков (100), (110) и (200), характерных для гексагонально упорядоченной 2D-структуры *p6mm* (рис. 1). Для образца ZrO₂/SBA-15f, полученного пропиткой, структура практически не изменилась.

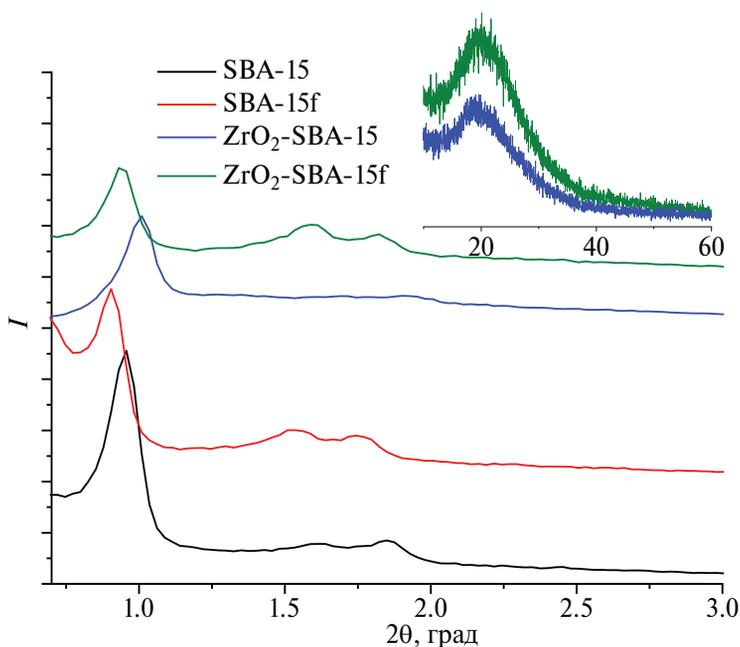


Рис. 1. Рентгенограммы катализаторов и носителей в области малых углов. На вставке представлены рентгенограммы катализаторов в области больших углов.

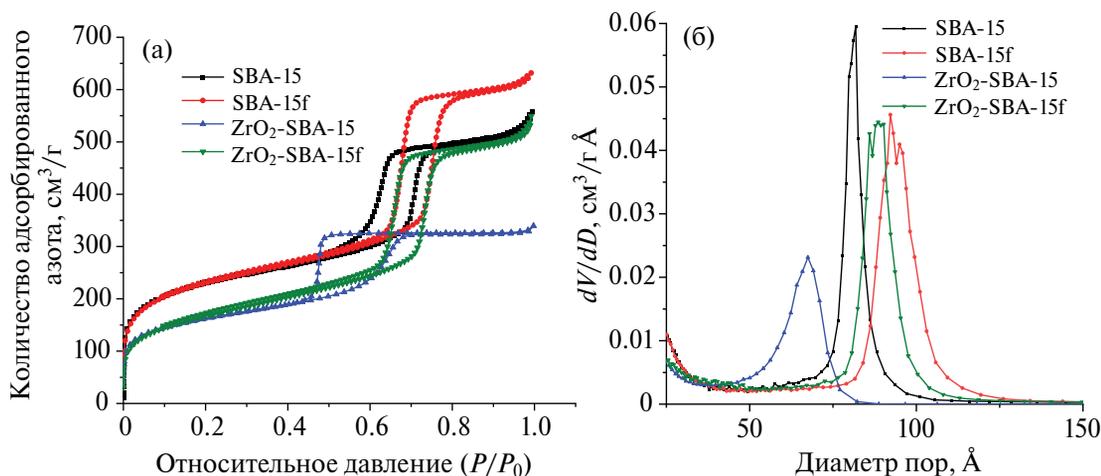


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) для носителей и катализаторов на их основе по адсорбционной кривой.

Смещение рентгеноструктурных пиков в дальнюю область для образца ZrO_2 -SBA-15 по сравнению с носителем SBA-15 свидетельствует о сжатии структуры за счет локализации оксида циркония в стенках матрицы. На рентгенограммах в дальней области наблюдается широкий пик аморфного кремнезема около 21° (рис. 1 – вставка). Рентгеновские пики, соответствующие кристаллическим фазам диоксида циркония, не обнаружены.

Текстура катализаторов. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота и распределение пор по размерам для исследованных образцов представлены на рис. 2. Все изотермы по классификации ИЮПАК характеризуются типом IV. Добавка оксихлорида циркония в синтезе SBA-15 практически не меняет форму изотермы, однако смещает петлю гистерезиса в сторону меньшего относительного давления. Распределение пор по размерам приведено для адсорбционной области изотермы, что дает более достоверное распределение при наличии гистерезиса (рис. 2б). Распределение отчетливо указывает на уменьшение диаметра с ростом добавки диоксида циркония. Это можно объяснить включением оксида циркония в стенку SBA-15. В случае с образцом ZrO_2 /SBA-15f изотерма и распределение пор по размерам практически не изменились.

Все ИК-спектры нормированы на одну навеску в 1 мг. На ИК-спектре образца ZrO_2 -SBA-15 наблюдается значительное уменьшение интенсивности полос поглощения в области 1081 , 812 и 461 cm^{-1} , относящимся к валентным колебаниям связей Si–O–Si (рис. 3). Этот факт обусловлен заменой кремния

на цирконий в кремний-кислородном тетраэдре SiO_4 . Также в результате добавки 10 мас. % оксида циркония происходит смещение максимума полосы поглощения с 1081 cm^{-1} в область низких волновых чисел (до 1072 cm^{-1}), что также связано с замещением кремния на цирконий. Поскольку диаметр ионов Zr^{4+} значительно превышает диаметр ионов Si^{4+} , при замещении в каркасе длина связи Zr–O существенно превышает длину связи Si–O, что приводит к структурным микронапряжениям внутри решетки, ослаблению связи SiOZr–OH и появлению брэнстедовской кислотности. Так, величина $pH_{тнз}$, характеризующая суммарную кислотность катализаторов, для SBA-15 составляет 5.8; для ZrO_2 -SBA-15 – 2.9; для ZrO_2 /SBA-15f – 3.3. Отметим, что кислотность катализаторов определяет их каталитическую активность в процессе каталитического гидролиза полисахаридов.

Морфология катализаторов. Сокоденсация $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ с ТЭОС приводит к укорочению волокон (каналов) SBA-15 (рис. 4). Исходный носитель SBA-15 имеет длину волокон 2–3 мкм, катализатор ZrO_2 -SBA-15 – ~0.5 мкм. Однако вследствие разной скорости гидролиза $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и ТЭОС волокна “слипаются”, что приводит к образованию частиц в форме пластинок (рис. 4б). Аналогичную форму уже отмечали ранее авторы [37] для образцов SBA-15 с добавлением алюминия во время синтеза. Оксихлорид циркония быстро гидролизует и полимеризуется с образованием коллоидов, а образование коллоидов, полученных из соли, происходит посредством агрегационной конденсации. Таким образом, когда оксихлорид

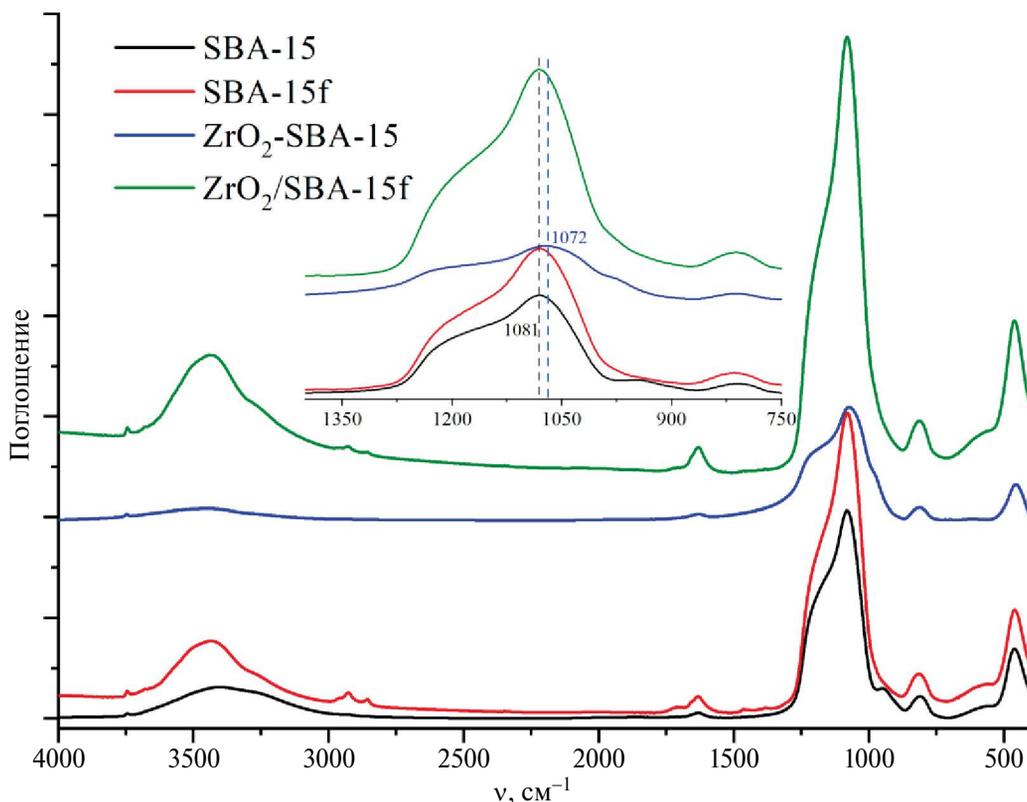


Рис. 3. ИК-спектры носителей и катализаторов. На вставке представлена область 1400–750 cm^{-1} .

циркония используют в качестве прекурсора для получения мезопористого ZrO_2 в присутствии Pluronic P123, частично гидролизованный оксихлорид циркония быстро агрегирует перед взаимодействием с молекулой ПАВ и дальнейшей самосборкой. Это одна из причин, предложенных в работе [38], почему расположение мицелл в четко определенной геометрии затруднено для ZrO_2 в сравнении с SiO_2 .

Элементное картирование поверхности (рис. 5) показывает, что Zr равномерно распределен во всех

образцах, полученных как соконденсацией, так и пропиткой.

Каталитические свойства. Полученные Zr-содержащие катализаторы были испытаны в реакции гидролиза-окисления гemicеллюлоз древесины осины. В результате каталитических испытаний получены кривые накопления углекислого газа (рис. 6а) и муравьиной кислоты (рис. 6б) на катализаторе ZrO_2 -SBA-15 (содержащий больше кислотных центров) при разных температурах проведения процесса. С ростом температуры выходы

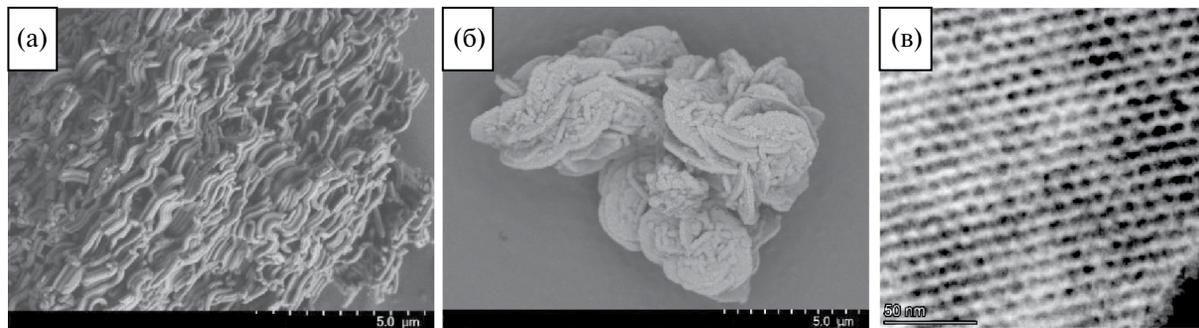


Рис. 4. Микрофотографии СЭМ носителя SBA-15 (а), СЭМ и ПЭМ катализатора ZrO_2 -SBA-15 (б) и (в) соответственно.

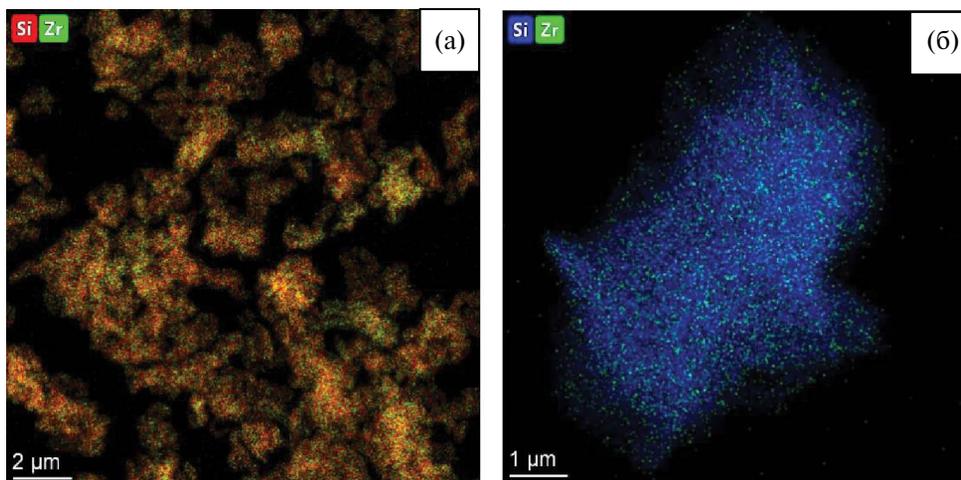


Рис. 5. Энергодисперсионная рентгеновая спектроскопия катализаторов: ZrO_2 -SBA-15 (а), ZrO_2 /SBA-15f (б).

CO_2 , являющегося продуктом глубокого окисления, существенно увеличиваются.

Кроме того, проведен эксперимент без катализатора при температуре $150^\circ C$, в котором выход муравьиной кислоты составил >12 мас. %. Очевидно, гидролиз гемицеллюлоз в отсутствие катализатора обеспечивается автокаталитическим действием образующихся кислот. Так, в работе [39] показано инициирующее действие кислорода на деполимеризацию гемицеллюлоз или. Установлено, что кислород, растворенный в жидкой фазе, существенно влияет как на эффективность деполимеризации, так и способствует образованию органических кислот, что приводит к автокатализу.

Выход муравьиной кислоты при температуре $120^\circ C$ совпадает с ее выходом без использования катализатора при $150^\circ C$. Следовательно, в этих

условиях катализатор является слабоактивным. Максимальный выход муравьиной кислоты при $120^\circ C$ составляет 5.8 мас. % через 180 мин. При $180^\circ C$ катализатор проявляет высокую активность в первый час, обеспечивая выход 22.2 мас. %, затем выход целевого продукта снижается до 5.9 мас. %, что, очевидно, связано с дальнейшим окислением муравьиной кислоты до CO_2 . Оптимальной температурой, при которой происходит равномерный экспоненциальный рост выхода целевого продукта, является $150^\circ C$. Максимальный выход МК достигается через 180 мин и составляет 28.4 мас. %. Соотношение выхода муравьиной кислоты и CO_2 в этих условиях составляет $\sim 1 : 1$. Конверсия гемицеллюлозных сахаров составила 75.3 мас. %.

Аналогичный эксперимент в оптимальных условиях проведен на катализаторе ZrO_2 /SBA-15f

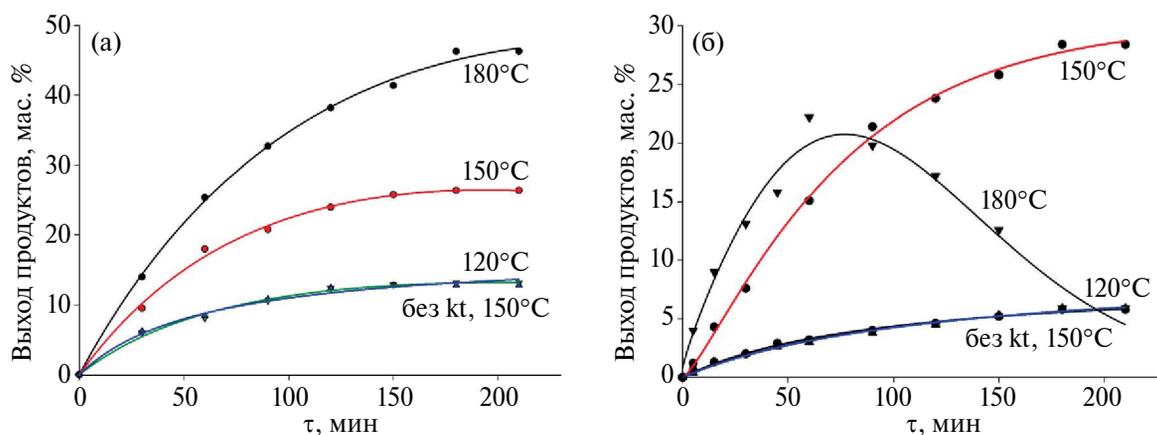


Рис. 6. Кривые накопления углекислого газа (а) и муравьиной кислоты (б) на катализаторе ZrO_2 -SBA-15 при разных температурах.

Таблица 2. Выход продуктов при 150°C в течение 3 ч, мас. %

Катализатор	Муравьиная кислота	Левулиновая кислота	Уксусная кислота	Олигосахариды	Нерастворимые вещества*	CO ₂
ZrO ₂ -SBA-15	28.4	5.8	9.2	24.7	5.5	26.4
ZrO ₂ /SBA-15f	2.9	—	0.9	88.4	—	7.8

* $m_{\text{нераств. вещества}} = m_{\text{тв. остатка}} - m_{\text{катализатора}}$

(табл. 2), который оказался менее эффективным в отношении указанного процесса. Конверсия гемицеллюлоз составила 11.6 мас. %. Меньшая активность данного катализатора является следствием его меньшей кислотности.

В нашем случае, принимая во внимание эксперимент в отсутствие катализатора (рис. 6), можно сделать вывод, что кислород воздуха выступает промотором деполимеризации гемицеллюлоз. Однако основной вклад в деполимеризацию обеспечивает присутствие твердого кислотного катализатора ZrO₂@SBA-15, ускоряющего гидролиз полисахарида и повышающего выход муравьиной кислоты более чем в два раза. Окисление сахаров кислородом воздуха до муравьиной кислоты при высокой температуре, по-видимому, происходит без катализатора окисления [39].

Альтернативным маршрутом образования органических кислот в исследуемом процессе является дегидратация образующихся в результате деполимеризации гемицеллюлоз мономерных соединений. Известно, что основной моносахарид, образующийся при деполимеризации гемицеллюлоз осины – ксилоза [40]. В присутствии кислотного катализатора ксилоза претерпевает дегидратацию с образованием фурфурола, продуктами дегградации которого могут являться органические кислоты [41–43]. Более высокая активность катализатора ZrO₂-SBA-15, приготовленного методом соконденсации, объясняется его более высокой кислотностью (табл. 2), обеспечивающей его более высокую активность в реакциях гидролиза гемицеллюлоз и дегидратации сахаров и фурфурола и, как следствие, более высокий выход продуктов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы носители SBA-15 и катализаторы на их основе с содержанием оксида циркония 10 мас. % двумя способами: соконденсацией и пропиткой по влагоемкости. Катализаторы имеют упорядоченную мезопористую структуру.

В результате внедрения оксида циркония в силикатную стенку SBA-15 при соконденсации источника циркония с ТЭОС снижается удельная поверхность и объем пор. Внедрение ZrO₂ при одностадийном синтезе приводит к укорочению и “слипанию” кремниевых волокон. Катализаторы были испытаны в процессе каталитического гидролиза-окисления гемицеллюлоз древесины осины. Найдены оптимальные условия процесса: температура 150°C и продолжительность процесса 3 ч. При более высоких температурах наблюдается быстрое выделение муравьиной кислоты в начале процесса, затем скорость глубокого окисления до диоксида углерода превышает скорость накопления целевого продукта. Катализатор ZrO₂-SBA-15, полученный соконденсацией, благодаря более высокому содержанию кислотных центров оказался эффективнее в отношении процесса гидролиза-окисления гемицеллюлоз древесины осины до муравьиной кислоты, чем катализатор, полученный пропиткой по влагоемкости. Максимальный выход в оптимальных условиях (150°C, 3 ч) муравьиной кислоты для ZrO₂-SBA-15 составил 28.4 мас. %.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность проф., д. х. н. С.Д. Кирику за первичные дифракционные данные, н. с., к. х. н. В.А. Парфенову за проведение газовой адсорбции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20269) на оборудовании Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов” и Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth J.C. et al. // *Nature*. 1992. V. 359. № 6397. P. 710.
<https://doi.org/10.1038/359710a0>
2. Grams J., Jankowska A., Goscianska J. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2023. V. 362. P. 112761.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112761>
3. Reina A., Carmona-Chávez R., Pulido-Díaz et al. // *ChemCatChem*. 2023. V. 15. № 11. P. e202300285.
<https://doi.org/10.1002/cctc.202300285>
4. Wang J., Wang P., Wu Z. et al. // *Rev. Chem. Engineer.* 2023. V. 39. № 4. P. 541.
<https://doi.org/10.1515/revce-2021-0029>
5. Naranov E., Golubev O., Zhanavskina K. et al. // *ACS Omega*. 2020. V. 5. № 12. P. 6611.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04373>
6. Kokliukhin A., Nikulshina M., Sheldaisov-Meshcheryakov et al. // *Catal. Lett.* 2018. V. 148. P. 2869.
<https://doi.org/10.1007/s10562-018-2480-7>
7. Wang W., Zhang H., Zhou F. et al. // *ACS Appl. Mater. Interf.* 2023. V. 15. № 28. P. 33654.
<https://doi.org/10.1021/acsmami.3c06165>
8. Ding Y., Peng W., Zhang et al. // *J. Colloid and Interface Science*. 2023. V. 630. P. 879.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.10.048>
9. Ghosh A., Chowdhury B., Bhaumik A. // *Catalysts*. 2023. V. 13. № 2. P. 354.
<https://doi.org/10.3390/catal13020354>
10. Yang G., Wang L., Jiang H. // *Reaction Chem. Engineer.* 2020. V. 5. № 9. P. 1833.
<https://doi.org/10.1039/D0RE00160K>
11. Tosuwan P., Chen S.-Y., Tateno et al. // *Catal. Comm.* 2022. V. 170. P. 106488.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106488>
12. Mondal U., Yadav G.D. // *Reaction Chem. Engineer.* 2022. V. 7. № 6. P. 1391.
<https://doi.org/10.1039/D2RE00025C>
13. Li L., Yan B., Li H. et al. // *Renewable Energy*. 2020. V. 146. P. 643.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.015>
14. Chen L., Yan W., He X. et al. // *Radioanal. Nucl. Chem.* 2020. V. 326. № 2. P. 1027.
<https://doi.org/10.1007/s10967-020-07372-6>
15. Tamizhdurai P., Sakthinathan S., Santhana Krishnan et al. // *J. Molecular Structure*. 2019. V. 1176. P. 650.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.09.007>
16. Tang Y., Chen Y., Wu Y. et al. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. V. 224. P. 420.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.11.053>
17. Sabbaghi A., Lam F.L.Y., Hu X. // *J. Molecular Catalysis A: Chem.* 2015. V. 409. P. 69.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.08.005>
18. Cheng C., Li H., Fu Q. et al. // *Comput. Mater. Sci.* 2018. V. 147. P. 81.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.01.051>
19. Landau M.V., Titelman L., Vradman L. et al. // *Chem. Commun.* 2003. V. 5. P. 594.
<https://doi.org/10.1039/b211585a>
20. Wei Y., Li Y., Tan Y. et al. // *Mater. Lett.* 2015. V. 141. P. 145.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.11.066>
21. Ogura M., Guillet-Nicolas R., Brouri D. et al. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. V. 225. P. 440.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.01.026>
22. Chen W.-K., Tseng H.-H., Wei M.-C. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. № 34. P. 19555.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.154>
23. Kaminski P., Ziolk M. // *J. Catalysis*. 2014. V. 312. P. 249.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.02.005>
24. Gracia M.D., Balu A.M., Campelo J.M. et al. // *Appl. Catal. A: General*. 2009. V. 371. № 1. P. 85.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.033>
25. Taran O.P., Sychev V.V., Kuznetsov B.N. // *Catal. Industry*. 2021. V. 13. P. 289.
<https://doi.org/10.1134/S2070050421030119>
26. Mu S., Liu K., Li H. et al. // *Fuel Processing Technology*. 2022. V. 233. P. 107292.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107292>
27. Sychev V.V., Malyar Y.N., Skripnikov A. et al. // *Molecules*. 2022. V. 27. № 24. P. 8756.
<https://doi.org/10.3390/molecules27248756>
28. Zhao D., Huo Q., Feng J. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 24. P. 6024.
<https://doi.org/10.1021/ja974025i>
29. Parfenov V., Ponomarenko I., Novikova S. // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 232. P. 193.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.04.087>
30. Parfenov V., Ponomarenko I., Zharkov S., Kirik S. // *Glass Phys. Chem.* 2014. V. 40. P. 69.
<https://doi.org/10.1134/S1087659614010179>
31. Thunyaratchatanon C., Luengnaruemitchai A., Chaisuwawan N. et al. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017. V. 253. P. 18.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.06.015>
32. Gutiérrez O.Y., Ayala E., Puente I. et al. // *Chem. Engineer. Comm.* 2009. V. 196. № 10. P. 1163.
<https://doi.org/10.1080/00986440902831789>
33. Rouquerol J., Rouquerol F., Llewellyn P. et al. // *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Academic press, 2013.
34. Jaroniec M., Solovyov L.A. // *Langmuir*. 2006. V. 22. № 16. P. 6757.
<https://doi.org/10.1021/la060957i>
35. Xi J., Zhang Y., Xia Q. et al. // *Appl. Catal. A: General*. 2013. V. 459. P. 52.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.03.047>
36. Luo C., Wang S., Liu H. // *Angewandte Chemie Int. Edition*. 2007. V. 46. № 40. P. 7636.
<https://doi.org/10.1002/anie.200702661>

37. Tikhov S., Mel'gunova E., Mel'gunov M. et al. // *Inorg. Mater.* 2017. V. 53. P. 1322.
<https://doi.org/10.1134/S0020168517120172>
38. Huang Y.-Y., McCarthy T.J., Sachtler W.M. // *Appl. Catal. A: General.* 1996. V. 148. № 1. P. 135.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00223-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00223-2)
39. Rissanen J.V., Lagerquist L., Eränen K. et al. // *Carbohydrate Polymers.* 2022. V. 293. P. 119740.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119740>
40. Borovkova V.S., Malyar Y.N., Sudakova I.G. et al. // *Polymers.* 2022. V. 14. P. 4521.
<https://doi.org/10.3390/polym14214521>
41. Sairanen E., Karinen R., Lehtonen J. // *Catal. Lett.* 2014. V. 144. P. 1839.
<https://doi.org/10.1007/s10562-014-1350-1>
42. Rackemann D.W., Doherty W.O.S. // *Biofuels Bioprod. Bioref.* 2011. V. 5. № 2. P. 198.
<https://doi.org/10.1002/bbb.267>
43. Almhofer L., Bischof R.H., Madera M. et al. // *Can. J. Chem. Engineer.* 2023. V. 101. № 4. P. 2033.
<https://doi.org/10.1002/cjce.24593>

SYNTHESIS OF HETEROGENEOUS NANOCOMPOSITE CATALYST ZrO₂@SBA-15 FOR FORMIC ACID PRODUCTION FROM HEMICELLULOSES

S. A. Novikova^{a, *}, Ya. R. Shaer^{a, b}, A. O. Eremina^a,
 V. V. Sychev^a, S. V. Baryshnikov^a, O. P. Taran^{a, b}

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
 Krasnoyarsk, 660036 Russia*

^b*Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

**e-mail: snovik.chem@gmail.com*

Heterogeneous nanocomposite ZrO₂@SBA-15 catalysts containing 10 wt. % of zirconium oxide were synthesized by two methods: co-condensation and incipient wetness impregnation. The silica support and catalysts were characterized by X-ray diffraction, gas adsorption, FTIR-spectroscopy and other physicochemical methods. As a result of zirconia introduction into the silica wall, the mesostructure of SBA-15 is preserved, but the specific surface area and pore Volume are reduced. It was established that during one-stage co-condensation synthesis, the particle fibers shorten and stick together. The catalysts were tested in the process of catalytic hydrolysis-oxidation of hemicelluloses of aspen wood. The optimal formic acid synthesis conditions were determined: 150°C, 3 h. The highest formic acid yield obtained over the catalyst obtained by co-condensation under best reaction conditions was 28.4 wt. %.

Keywords: mesoporous mesostructured silicate, SiO₂, catalysis oxidation