

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 549.67:547.724.2

DOI 10.26456/vtchem2021.2.1

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЦЕОЛИТЫ ZSM-5 В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРАТАЦИИ МОНОСАХАРИДОВ

О.В. Кислица, О.В. Манаенков, Е.А. Раткевич, В.Г. Матвеева

Тверской государственной технический университет, Тверь

В данном исследовании была разработана методика синтеза катализаторов на основе цеолитов типа ZSM-5 с различным соотношением Si/Al и количеством кислотных центров, модифицированных оксидом вольфрама (VI). Синтезированные катализаторы были охарактеризованы и протестированы в реакции превращения моносахаридов (фруктозы и глюкозы) в 5-гидроксиметилфурфурол и левулиновую кислоту. Было показано, что введение в состав цеолитов ZSM-5 частиц оксида вольфрама приводит к заметному увеличению количества активных кислотных центров на поверхности катализатора, играющих важную роль в реакции дегидратации моносахаридов. В результате модификации заметно возросла каталитическая активность цеолитов. Результаты исследования показывают перспективность использования цеолитов типа ZSM-5, модифицированных оксидом вольфрама (VI), для конверсии биомассы в платформенные химические соединения.

Ключевые слова: глюкоза, фруктоза, цеолиты, дегидратация, 5-гидроксиметилфурфурол, левулиновая кислота.

5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ) является одним из наиболее важных многофункциональных химических соединений, получаемых из биомассы, которое может быть использовано, в частности, для производства пластмасс нового поколения [1] и биотоплива [2]. Из 5-ГМФ можно получить большое количество производных, имеющих важное значение для промышленного химического синтеза, таких как левулиновая кислота (ЛК), фуран-2,5-дикарбоновая кислота, 2,5-диформилфуран, 2,5-бис(гидроксиметил)фуран, 2,5-диметилфуран, 2,5-диметилтетрагидрофуран, 2,5-бис(метоксиметил)фуран и др. Однако, несмотря на широкие перспективы для практического применения 5-ГМФ в химической и топливной промышленности, методы синтеза для его крупнотоннажного производства еще не разработаны [3]. 5-ГМФ можно получить из моно- и полисахаридов, содержащихся в биомассе растений, с использованием кислотных катализаторов [4]. Исследования показывают, что диметилсульфоксид (ДМСО) является оптимальным растворителем для проведения реакции дегидратации гексоз до 5-ГМФ [5]. Однако его высокая температура кипения создает проблему при

разделении продуктов реакции. Вода лишена такого недостатка, она дешёвая и нетоксичная, но выход 5-ГМФ в водной среде обычно не превышает 50 % из-за его гидролиза [6]. В связи с этим перспективным является использование двухфазных сред. В этом случае образующийся 5-ГМФ непрерывно экстрагируется в органический слой без деградации [7]. В качестве катализаторов кислотной дегидратации могут использоваться минеральные кислоты, что, однако, сопряжено с проблемами коррозии оборудования и необходимостью очистки продукта; растворимые соли Zn, Nb, Fe и других металлов; а также гетерогенные катализаторы кислотного типа, в частности катиониты, оксиды и малорастворимые соли переходных металлов, цеолиты [8].

В 2004 году Министерство энергетики США включило левулиновую кислоту в список наиболее перспективных многофункциональных реагентов, получаемых из биомассы. Благодаря наличию в структуре двух реакционноспособных функциональных групп (карбонильной и карбоксильной), ЛК легко вступает в реакции окисления, восстановления, этерификации, замещения, конденсации, что делает её очень ценным «платформенным соединением» [9]. Как и 5-ГМФ, ЛК является предшественником большого количества промышленно важных химических продуктов и широко используется в производстве смазочных материалов, хиральных реагентов, смол, биологически активных веществ, адсорбентов, электроники и батарей [3]. Левулиновая кислота является продуктом регидратации 5-ГМФ, и, как показывают исследования, важную роль в этой реакции играют кислоты Брэнстеда [10]. Например, высокие выходы 5-ГМФ и ЛК (56 % и 74 %, соответственно) были получены при использовании в качестве катализатора серной кислоты [11]. С введением все более жёстких экологических стандартов использование неорганических кислот становится менее привлекательным, и твёрдые катализаторы с кислотными центрами Брэнстеда и/или Льюиса могут стать реальной альтернативой. Кислотные центры Льюиса способствуют изомеризации глюкозы во фруктозу, в то время как комбинация кислотных центров Брэнстеда и Льюиса способствует реакции дегидратации фруктозы до 5-ГМФ и его регидратации до ЛК. В этом отношении особый интерес представляют цеолиты с обоими типами кислотных центров [12]. Цеолиты обладают сочетанием ценных свойств: отсутствие проблем с коррозией оборудования, легкость регенерации посредством термообработки, стабильность в гидротермальных условиях, нетоксичность, длительный срок службы и т.д. Кислый цеолит ВЕА (H-VEA-18) исследовался в реакциях дегидратации фруктозы и глюкозы до 5-ГМФ и регидратации последнего до ЛК [13]. Показано, что изомеризация глюкозы во фруктозу катализируется октаэдрическими атомами алюминия, которые действуют как кислотные центры Льюиса. Бимодальный цеолит HZ-5 (Bimodal-HZ-5), полученный модификацией

цеолита H-ZSM-5, был исследован в процессе одnoreакторной конверсии микрокристаллической целлюлозы в 5-ГМФ [14]. Модифицированный образец из-за большей площади поверхности, объема пор и кислотности, по сравнению с исходным H-ZSM-5, позволил получить выход 5-ГМФ 46 % при 67 %-ной конверсии целлюлозы. Хорошие результаты были получены при использовании цеолитов в синтезе ЛК. При конверсии глюкозы на цеолитном катализаторе типа ZSM-5 был получен выход ЛК почти 70 % [15]. В работе [16] ЛК получали из глюкозы с использованием цеолита ZRP типа MFI. Авторы показали ключевой характер связи между кислотностью и структурой пор катализатора и выходом ЛК (максимум 35,8 %).

Целью данной работы является изучение возможности использования WO_3 -содержащих катализаторов на основе цеолитов ZSM-5 для превращения моносахаридов C_6 (глюкозы и фруктозы) в 5-гидроксиметилфурфурол и левулиновую кислоту.

Экспериментальная часть

В работе были использованы цеолиты ZSM-5 трёх типов, характеристики которых приведены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики исходных цеолитов ZSM-5

Маркировка	Производитель	SiO_2/Al_2O_3	Доля основного вещества, %
ZSM-5-ЦВМ	ЗАО Нижегородские сорбенты (Россия)	80	98 %
ZSM-5-ЦВН	ЗАО Нижегородские сорбенты (Россия)	40	98 %
ZSM-5-Acros	Acros Organics (Швейцария)	400-570	99,9 %

Фосфорновольфрамовая кислота ($H_3[P(W_3O_{10})_4] \cdot nH_2O$ – HPW) была приобретена у Sigma-Aldrich (Япония), глюкоза и фруктоза – у ХимМедСервис (Россия). Остальные реагенты были аналитической степени чистоты.

Модифицированные оксидом вольфрама (VI) цеолиты получали по следующей методике. Исходный образец цеолита ZSM-5 массой 10 г прокаливали 2 часа на воздухе при 550 °С в муфельной печи и охлаждали в эксикаторе. После охлаждения образец суспендировали в 100 мл 0,1 М раствора NH_4NO_3 , оставляли на ночь, отделяли на воронке Бюхнера и промывали дистиллированной водой. Промытый образец высушивали в сушильном шкафу при 105 °С и повторно прокаливали 2 часа при 550 °С на воздухе.

В минимальном количестве воды растворяли 1,6 г фосфорновольфрамовой кислоты. К полученному раствору добавляли 10 г приготовленного цеолита, тщательно перемешивали в течение 30 минут и высушивали при 90 °С до постоянного веса. Высушенный образец прокаливали в муфельной печи на воздухе при 600 °С в течение 5 часов, охлаждали в эксикаторе, промывали дистиллированной водой и высушивали до постоянного веса при 100 °С.

Значения площади удельной поверхности и пористости исходных и модифицированных цеолитов были определены методом низкотемпературной адсорбции азота посредством анализатора поверхности Beckman Coulter SA 3100 (Coulter Corporation, США). Текстурные характеристики образцов рассчитывались методом математической обработки изотерм адсорбции азота в соответствии с моделями Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ), Лэнгмюра и де Бура – Липенса (t-метод).

РФЭС-спектры были получены посредством спектрометра ЭС 2403 М-Т (Россия). Для фотоэлектронного возбуждения использовалось характеристическое излучение MgK α ($h\nu = 1253,6$ эВ). Мощность источника излучения 200 Вт.

Для определения количества и силы кислотных центров Брэнстеда, расположенных на поверхности исходных и модифицированных цеолитов, был использован метод термопрограммируемой десорбции аммиака. Измерения проводились на анализаторе Chemosorb 4580 (Micrometrics, США). Для анализа 0,4 г образца помещали в кварцевую кювету, продували гелием со скоростью 50 мл/мин и нагревали до температуры 550 °С со скоростью 50 °С/мин, после чего выдерживали при этой температуре в течение одного часа и охлаждали до 100 °С. После охлаждения образец продували смесью аммиака с гелием содержанием аммиака 15 об.% в течение часа, после чего образец также в течение часа продувался гелием. Затем образец прогревался до 550 °С со скоростью 50 °С/мин с одновременной записью профиля десорбции аммиака. Количество десорбированного аммиака определяли с помощью катарометра и предварительно рассчитанной калибровочной линии. На основе полученных значений рассчитывали количество кислотных центров на поверхности цеолитов.

Реакцию дегидратации гексоз проводили в реакторе высокого давления объемом 50 см³, оборудованном контроллером PARR 4843 (Parr Instrument, США), нагревателем (диапазон рабочих температур от комнатной до 300 °С), пропеллерной мешалкой (диапазон скорости перемешивания от 0 до 700 об / мин), термопарой и манометром.

В типичном эксперименте в реактор загружали моносахарид и воду, подсоединяли газопровод, термопару и крышку реактора с пропеллерной мешалкой. После проверки на герметичность внутренний объем реактора продували азотом, включали перемешивание со

скоростью 100 об./мин для предупреждения образования локальных перегревов в реакторе. По достижении рабочей температуры число оборотов мешалки увеличивали до 600 мин⁻¹. Отсчёт времени эксперимента начинали с момента достижения рабочей температуры.

5-ГМФ определяли методом мицеллярной электрокинетической хроматографии при следующих условиях: ведущий электролит – водный раствор 5 ммоль/л тетрабората натрия + 120 ммоль/л додецилсульфата натрия, напряжение 20 кВ, длина волны детектора 284 нм, температура анализа 20 °С.

ЛК определяли методом капиллярного зонного электрофореза при следующих условиях: ведущий электролит – водный раствор 10 ммоль/л тетрабората натрия (рН 9,18), напряжение 20 кВ, длина волны детектора 266 нм, температура анализа 20 °С.

Результаты и обсуждение

В таблице 2 представлены результаты исследований исходных образцов цеолитов и синтезированных катализаторов методом низкотемпературной адсорбции азота.

Таблица 2

Данные по пористости исходных цеолитов
и катализаторов на их основе

Образец	S _{БЭТ} , м ² /г	S _л , м ² /г	S _т , м ² /г
ZSM-5-ЦВМ	354	418	38 ¹ ; 316 ²
ZSM-5-ЦВН	348	412	43 ¹ ; 305 ²
ZSM-5-Acros	374	432	105 ¹ ; 269 ²
WO ₃ -ZSM-5-ЦВМ	288	330	39 ¹ ; 246 ²
WO ₃ -ZSM-5- ЦВН	313	363	38 ¹ ; 275 ²
WO ₃ -ZSM-5-Acros	329	379	52 ¹ ; 276 ²

S_л – удельная площадь поверхности (модель Ленгмюра); S_{БЭТ} – удельная площадь поверхности (модель БЭТ); S_т – удельная площадь поверхности (модель t-графика); ¹удельная площадь поверхности по модели t-графика; ²удельная площадь поверхности микропор.

Как видно из полученных данных, введение оксида вольфрама в состав цеолитов сильно не повлияло на микропористый характер их структуры, хотя доля мезопор, что особенно заметно для ZSM-5-ЦВН и, в большей степени, для ZSM-5-Acros, уменьшилась. Таким образом, можно предположить, что образование частиц оксида вольфрама происходит в устьях мезопор на поверхности цеолита. Наличие WO₃ на поверхности носителя подтверждается результатами РФЭС (рис. 1).

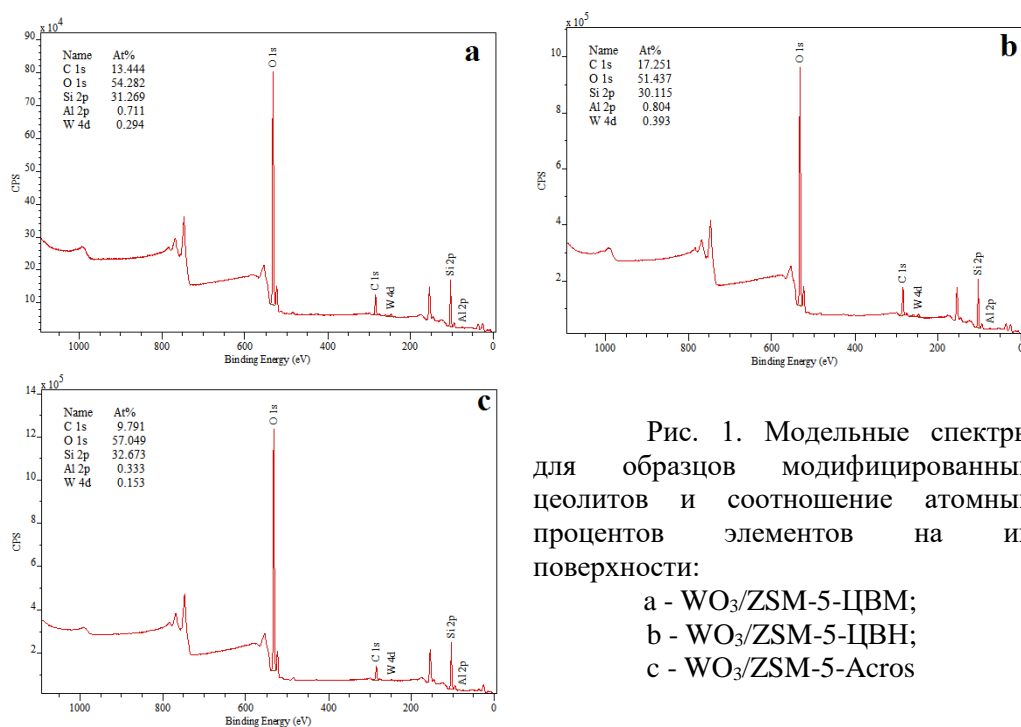


Рис. 1. Модельные спектры для образцов модифицированных цеолитов и соотношение атомных процентов элементов на их поверхности:

- a - $\text{WO}_3/\text{ZSM-5-ЦВМ}$;
- b - $\text{WO}_3/\text{ZSM-5-ЦВН}$;
- c - $\text{WO}_3/\text{ZSM-5-Acros}$

На рис. 2 показаны результаты хемосорбции аммиака. В частности, было показано, что введение WO_3 в состав цеолита ZSM-5-ЦВМ приводит к значительному изменению характера десорбции по сравнению с исходным образцом. В исходном образце наблюдаются стандартные пики, соответствующие десорбции аммиака с поверхности слабых (320°C) и сильных (575°C) кислотных центров Брэнстеда. В $\text{WO}_3/\text{ZSM-5-ЦВМ}$ появляется пик с максимумом 165°C , что соответствует появлению на поверхности цеолита слабых кислотных центров нового типа. Также наблюдается смещение максимумов пиков на сильных и слабых центрах Брэнстеда в низкотемпературную область на $50\text{-}60^\circ\text{C}$, что также указывает на их модификацию. То же самое наблюдается и для других образцов модифицированных цеолитов.

Наиболее выраженным является увеличение числа кислотных центров для катализатора $\text{WO}_3/\text{ZSM-5-Acros}$. Модификация цеолита привела к значительному изменению характера десорбции аммиака по сравнению с исходным образцом. Модифицированный образец характеризуется пиком с максимумом на 140°C , что соответствует появлению на поверхности цеолита слабых кислотных центров нового типа. В таблице 3 приведены количественные данные, характеризующие кислотность исходных и модифицированных образцов цеолитов.

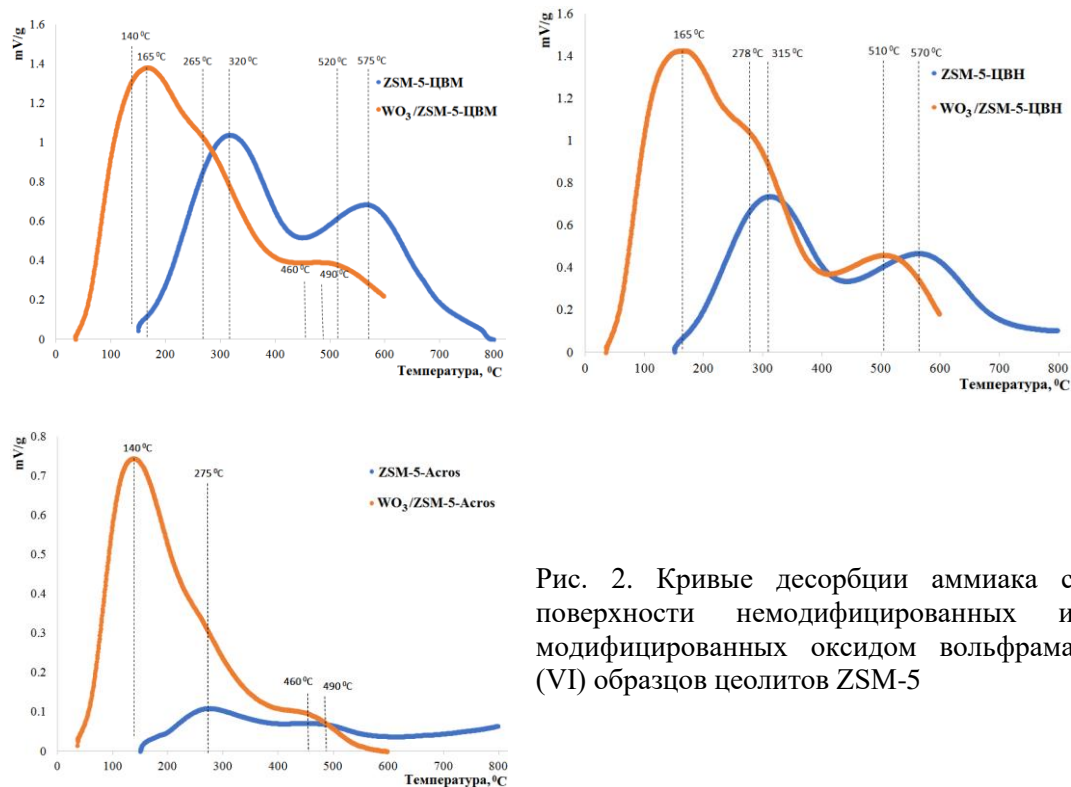


Рис. 2. Кривые десорбции аммиака с поверхности немодифицированных и модифицированных оксидом вольфрама (VI) образцов цеолитов ZSM-5

Таблица 3

Концентрация кислотных центров на поверхности исходных цеолитов и цеолитов, модифицированных WO_3

Образец	t, °C	C, ммоль/г	Образец	t, °C	C, ммоль/г
ZSM-5-ЦВМ	-	-	WO ₃ /ZSM-5-ЦВМ	165	1,124
	320	0,722		265	0,158
	575	0,516		520	0,077
ZSM-5-ЦВН	-	-	WO ₃ /ZSM-5-ЦВН	165	1,143
	315	0,747		278	0,215
	570	0,376		510	0,121
ZSM-5-Acros	-	-	WO ₃ /ZSM-5-Acros	165	0,517
	315	0,041		278	0,021
	570	0,016		510	0,037

Все исследованные образцы цеолитов были использованы в качестве катализаторов дегидратации фруктозы и глюкозы до 5-гидрокси-метилфурфура и леволиновой кислоты в водной среде при

температурах в диапазоне от 150 до 180 °С под инертной атмосферой азота. В таблице 4 приведены результаты испытаний синтезированных катализаторов.

Таблица 4

Концентрация кислотных центров на поверхности исходных цеолитов и цеолитов, модифицированных WO₃

Катализатор	Фруктоза			Глюкоза		
	X, %	$\eta_{5\text{-ГМФ}}$, %	$\eta_{\text{ЛК}}$, %	X, %	$\eta_{5\text{-ГМФ}}$, %	$\eta_{\text{ЛК}}$, %
ZSM-5-ЦВМ	100	20,9	36,5	76,0	12,3	18,0
ZSM-5-ЦВН	100	19,4	32,3	76,5	14,6	17,3
ZSM-5-Acros	87,0	11,2	23,5	42,3	9,4	14,0
WO ₃ /ZSM-5-ЦВМ	100	5,7	54,7	88,5	17,7	34,0
WO ₃ /ZSM-5-ЦВН	100	6,3	52,5	91,3	18,2	36,3
WO ₃ /ZSM-5-Acros	100	13,5	33,2	68,6	12,1	18,5

X – степень конверсии субстрата;
 η – выход продукта.
 Субстрат 0,5 г; катализатор 0,3 г; H₂O 30 мл; 170 °С; 2,5 ч; N₂

Как видно из данных, представленных в таблице, максимальный выход 5-ГМФ наблюдается при использовании в качестве катализаторов исходных цеолитов. Более того, связь между кислотностью катализатора и выходом 5-ГМФ вполне очевидна. Чем выше кислотность исходного цеолита, тем больше выход 5-ГМФ (20,9 % при использовании ZSM-5-ЦВМ, 11,2 % при использовании ZSM-5-Acros). Однако после введения оксида вольфрама в состав цеолитов и увеличения количества кислотных центров на поверхности катализатора выход 5-ГМФ значительно снижается. При этом значительно увеличивается выход ЛК. Вероятно, это связано с ускорением реакции регидратации 5-ГМФ, продуктами которой являются леволиновая и муравьиная кислоты. Кроме того, образуются растворы чёрно-коричневого цвета, характерного для гуминовых веществ. Также наблюдается образование черного налета на поверхности катализатора, что приводит к его инактивации после 1-2 использований. Таким образом, проблема повышения эффективности синтезированных катализаторов и их стабильности может быть решена в будущем за счет оптимизации количественного соотношения субстрат/катализатор, при котором образование побочных продуктов, таких как гумины, будет сведено к минимуму.

Заключение

5-гидроксиметилфурфурол и леулиновая кислота являются одними из наиболее важных многофункциональных химических веществ, получаемых из биомассы. В данном исследовании WO_3 -содержащие катализаторы на основе цеолитов типа ZSM-5 были предложены для реакции превращения моносахаридов (фруктозы и глюкозы) в 5-ГМФ и ЛК. Было показано, что введение оксида вольфрама в состав цеолитов значительно увеличивает количество кислотных центров Брэнстеда на их поверхности. Благодаря способности кислотных центров ускорять реакцию дегидратации фруктозы, изомеризацию глюкозы до фруктозы и регидратацию 5-ГМФ с образованием ЛК, каталитическая активность модифицированных цеолитов значительно увеличилась. Максимальный выход леулиновой кислоты из фруктозы и глюкозы составил 54,7 и 36,3 % соответственно при 170 °С в течение 2,5 часов. В то же время интенсивный темный цвет растворов свидетельствует об образовании значительного количества гуминов, осаждение которых на поверхности катализатора приводит к их инактивации. Поэтому разработанные каталитические системы $WO_3/ZSM-5$ все еще нуждаются в дальнейшей оптимизации. Тем не менее, по полученным предварительным результатам можно сделать вывод, что в будущем такие катализаторы могут найти применение в процессах конверсии углеводной биомассы в химические вещества и биотопливо.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-19-00490) и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 19-08-00414, 20-08-00079).

Список литературы

1. Santiago B.S., Guirardello R. // *Chemical Engineering Transactions*. 2020. V. 80. P. 139-144.
2. Huber G.W., Iborra S., Corma A. // *Chem. Rev.* 2006. V. 106. P. 4044–4098.
3. Kohli K., Prajapati R., Sharma B.K. // *Energies*. 2019. V. 12. P. 233-273.
4. Rout P.K., Nannaware A.D., Prakash O., Kalra A., Rajasekharan R. // *Chem. Eng. Sci.* 2016. V. 142. P. 318–346.
5. Esposito D., Antonietti M. // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 5821–5835.
6. Wang T., Nolte M.W., Shanks B.H. // *Green Chem.* 2014. V. 16. P. 548–572.
7. Saha B., Abu-Omar M.M. // *Green Chem.* 2014. V. 16. P. 24-38.
8. Chernyshev V.M., Kravchenko O.A., Ananikov V.P. // *Advances in Chemistry*. 2017. V. 86(5). P 357–387.
9. Lopes E.S., Gariboti J.C.J., Feistel L., Rivera E.C., Maciel Filho R., Tovar L.P. // *Chemical Engineering Transactions*. 2020. V. 80. P. 217–222.

10. Lopes E.S., Dominices K., Lopes M., Tovar L., Maciel Filho R. // Chemical Engineering Transactions. 2017. V. 57. P. 145–150.
11. Yang Z., Kang H., Guo Y., Zhuang G., Bai Z., Zhang H., Feng C., Dong Y. // Ind. Crop Prod. 2013. V. 46. P. 205–209.
12. Signoretto M., Taghavi S., Ghedini E., Menegazzo F. // Molecules. 2019. V. 24(15). P. 2760.
13. Kruger J.S., Choudhary V., Nikolakis V., Vlachos D.G. // ACS Catal. 2013. V. 3(6). P. 1279–1291.
14. Nandiwale K.Y., Galande N.D., Thakur P., Sawant S.D., Zambre V.P., Bokade V.V. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2014. V. 2. P. 1928–1932.
15. Zhuang J., Pang Ch., Liu Y. // Applied Mechanics and Materials. 2013. V. 291. P. 782–785.
16. Zeng W., Cheng D., Zhang H., Chen F., Zhan X. // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2010. V. 100. P. 377–384.

Об авторах:

КИСЛИЦА Ольга Витальевна – кандидат химических наук, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета, e-mail: kislitza@yandex.ru

МАНАЕНКОВ Олег Викторович – кандидат химических наук, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета, e-mail: ovman@yandex.ru

РАТКЕВИЧ Екатерина Алексеевна – аспирант кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета, e-mail: soloha26@yandex.ru

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета, e-mail: yalen-matveeva@yandex.ru

MODIFIED ZSM-5 ZEOLITES IN THE PROCESS OF MONOSACCHARIDE DEHYDRATION

O.V. Kislitsa, O.V. Manaenkov, E.A. Ratkevich, V.G. Matveeva

Tver State Technical University

In this study, a method was developed for the synthesis of catalysts based on zeolites of the ZSM-5 type with different Si/Al ratios and the number of acid sites modified with tungsten (VI) oxide. The synthesized catalysts were characterized and tested in the reaction of converting monosaccharides (fructose and glucose) into 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid. It was shown that the introduction of tungsten oxide particles into the composition of

ZSM-5 zeolites leads to a noticeable increase in the number of active acid sites on the catalyst surface, which play an important role in the dehydration reaction of monosaccharides. As a result of the modification, the catalytic activity of zeolites has noticeably increased. The results of the study show that the use of zeolites of the ZSM-5 type, modified with tungsten (VI) oxide, is promising for the conversion of biomass into platform chemical compounds.

Key words: glucose, fructose, zeolites, dehydration, 5-hydroxymethylfurfural, levulinic acid.