

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.484.451

DOI 10.26456/vtchem2024.4.7

СУЛЬФИРОВАННЫЙ СВЕРХСШИТЫЙ ПОЛИСТИРОЛ КАК КИСЛОТНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ СИНТЕЗА ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ФРУКТОЗЫ

**Е.П. Гаврилова, О.В. Манаенков, О.В. Кислица, Л.Ж. Никошвили,
В.Г. Матвеева**

*ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»,
г. Тверь*

Левулиновая кислота является предшественником большого количества промышленно важных химических веществ и широко используется в производстве смазочных материалов, смол, биологически активных веществ, адсорбентов и электроники. Левулиновая кислота является продуктом дегидратации фруктозы, и важную роль в этой реакции играют катализаторы. В данном исследовании предложена методика синтеза сульфированного сверхсшитого полистирола (СПС) – SMN270. Синтезированные образцы были охарактеризованы различными методами и протестированы в реакции конверсии фруктозы в левулиновую кислоту. При использовании SMN270 были получены выходы левулиновой кислоты до 39.5 % при 180 °С за 1 ч при 100 % конверсии исходной фруктозы. Сульфированный СПС может стать эффективной заменой опасным для экологии минеральным кислотам. Результаты исследования могут стать основой для создания стабильных и эффективных твёрдых кислотных катализаторов для процессов конверсии растительной биомассы в ценные химикаты.

Ключевые слова: левулиновая кислота, фруктоза, сверхсшитый полистирол.

Левулиновая кислота (ЛК) является одним из самых ценных химических соединений, которые могут быть получены из биомассы [1]. В 2004 году Министерством энергетики США был составлен список химических веществ, получаемых из биомассы и обладающих наибольшей добавочной стоимостью: 1,4-дихлориды (янтарная, фумаровая, яблочная кислоты), 2,5-фурандикарбоновая кислота, 3-гидроксипропионовая кислота, аспарагиновая кислота, глюконовая кислота, глутаминовая кислота, итаконовая кислота, 3-гидроксипропиолактон, глицерин, сахарные спирты (сорбит, ксилит и др.), а также левулиновая кислота [2]. Благодаря наличию двух высокоактивных функциональных групп (карбонильной и карбоксильной) ЛК легко вступает в реакции окисления, восстановления,

метода синтеза и составляет, в среднем, 600-2000 м²/г и даже более [17]. Благодаря своим свойствам, СПС завоевал большую популярность на коммерческом рынке. Многие компании производят его для использования в крупнотоннажных сорбционных процессах в химической, пищевой, и водоочистной промышленности, например, Purolite (Hypersol-Macronet, серия MN), Dow Chemical (Optipore), Lanxess (Lewatit VP OC 1163 и S 7768) и др. [18]. Благодаря возможности функционализации область применения сверхсшитых полимеров значительно расширяется. Например, ряд модифицированных метиламином сверхсшитых смол был предложен для селективной сорбции лимонной кислоты [19], сульфированный полимер был успешно использован в проточных окислительно-восстановительных батареях [20]. К настоящему времени накоплен обширный практический опыт использования СПС для синтеза высокоэффективных гетерогенных каталитических систем различного назначения [21].

В данном исследовании была предложена методика сульфирования коммерческого сверхсшитого полистирола марки MN270 (Purolite, UK), приводятся результаты его физико-химических исследований, а также показана возможность его использования в качестве кислотного катализатора в реакции дегидратации фруктозы с образованием левулиновой кислоты.

Экспериментальная часть

Для получения сульфированного образца 0,5 г измельченного (< 45 мкм) СПС смешивали с 5 мл 1,2-дихлорэтана в круглодонной колбе. Смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 ч при 25 °С. Затем к смеси прибавляли небольшими порциями 25 мл концентрированной H₂SO₄ и нагревали до 80 °С. Смесь выдерживали при данной температуре в течение заданного времени при интенсивном перемешивании.

Затем суспензию осторожно выливали в термостойкий стакан, наполненный измельченным льдом (~ 300 мл дистиллированной воды). Сульфированный полимер отделяли на бумажном фильтре в воронке Бюхнера, промывали большим количеством дистиллированной воды (~ 1 л), этанолом и высушивали 24 ч при температуре 65 °С.

Испытания проводили в стальном реакторе высокого давления объемом 50 см³ (Parr Instruments, США), оснащённом контроллером PARR 4843 и пропеллерной мешалкой. В реактор загружали фруктозу, катализатор и 30 мл дистиллированной воды. Реактор трижды продували азотом при давлении 10 бар, нагревали и перемешивали (~100 об./мин). После достижения рабочей температуры скорость перемешивания увеличили до 600 об./мин. Этот момент служил началом отсчета эксперимента. В конце эксперимента реактор быстро охлаждали,

катализатор отделяли фильтрованием через бумажный фильтр, а фильтрат разбавляли до 100 см³ в мерной колбе.

Анализ жидкой фазы проводили методом капиллярного зонного электрофореза в следующих условиях: фоновый электролит водный раствор бензойной кислоты (10 мМ), цетилтриметиламмония бромида (0,25 мм) и 2,5 % КОН для коррекции рН (7,0); температура анализа 20 °С; длина волны детектора 254 нм (косвенное детектирование); напряжение -25 кВ; внутренний диаметр капилляра 75 мкм; длина капилляра до детектора 50 см; гидродинамическое введение пробы в течение 5 с при давлении 30 мбар. Анализы проводили с использованием системы капиллярного электрофореза Капель-105М (Lumex, Санкт-Петербург, Россия).

Результаты и обсуждение

В результате варьирования условий сульфирования исходного СПС было синтезировано пять образцов кислотных катализаторов: SMN270-1Н, SMN270-2Н, SMN270-4Н, SMN270-6Н (образцы получены при разном времени сульфирования – 1, 2, 4, и 6 ч) и SMN270-2Н-60 (образец получен сульфированием в серной кислоте при 60 °С). Синтезированные образцы были охарактеризованы методом низкотемпературной адсорбции азота. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика пористости образцов сульфированного СПС

Образец	S _{БЭТ} , м ² /г	S _L , м ² /г	S _т , м ² /г	V, см ³ /г
СПС MN270 исходный	1236	1380	347 ¹ ; 925 ² ; 1272 ³	0,41
SMN270-1Н	687	774	151 ¹ ; 536 ² ; 687 ³	0,24
SMN270-2Н	793	894	174 ¹ ; 619 ² ; 793 ³	0,28
SMN270-4Н	641	749	124 ¹ ; 539 ² ; 663 ³	0,24
SMN270-6Н	715	835	132 ¹ ; 602 ² ; 734 ³	0,27
SMN270-2Н-60	690	798	130 ¹ ; 583 ² ; 713 ³	0,26

¹ удельная площадь поверхность по расчету модели t-график; ² удельная площадь поверхности микропор; ³ общая удельная площадь поверхности; S_L - удельная площадь поверхности (модель Ленгмюра); S_{БЭТ} – удельная площадь поверхности (модель БЭТ); S_t – удельная площадь поверхности (t-график); V – объём микропор.

Как показали результаты исследования, время сульфирования и температура реакции не оказывают существенного влияния на характеристики пористости сульфированного СПС. В каждом из представленных в таблице 1 случаев наблюдается уменьшение удельной площади поверхности и объёма микропор, примерно, в 1,5-2 раза. Однако чётких закономерностей не прослеживается. Данные, полученные по модели t-графика и вид кривых сорбции-десорбции азота,

представленные на рисунке 2, показывают, что все сульфированные образцы СПС сохраняют такой же микро-мезопористый характер как у исходного полимера.

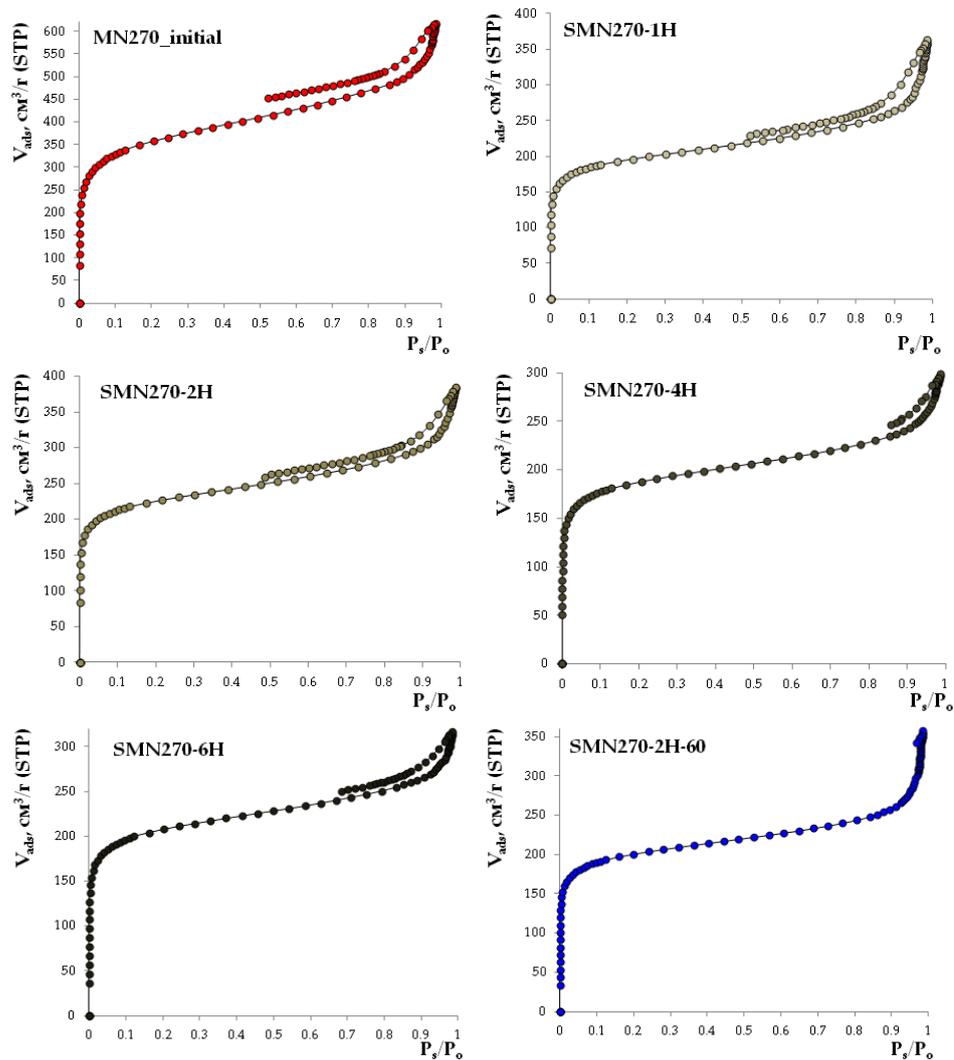


Рис. 2. Изотермы сорбции-десорбции исходного и сульфированных образцов СПС

Очевидно, что концентрированная серная кислота в диапазоне температур 60-80 °С быстро и легко разрушает некоторую долю химических связей макромолекул полимера (вероятнее всего, происходит разрыв части метиленовых «мостиков» между ароматическими циклами), в результате чего для каждого образца площадь поверхности уменьшается до близких значений.

Для эффективного использования сульфированного СПС в качестве кислотного катализатора важным условием является его термическая стабильность, поскольку процесс конверсии углеводов в ЛК идёт при достаточно высоких температурах. Для оценки термостабильности SMN270 был проведён термогравиметрический анализ, результаты которого представлены на рисунке 3.

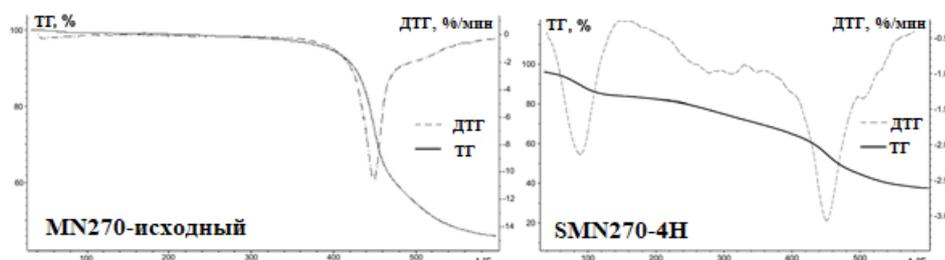


Рис. 3. Результаты термогравиметрического анализа исходного образца MN270 и сульфированного SMN270-4H

Результаты анализа показали, что сульфированные полимеры стабильны до температур порядка 200-250 °С, в то время как исходный образец СПС MN270 начинает разрушаться с интенсивной потерей массы только при температурах выше 400 °С. Очевидно, это объясняется тем, что сульфогруппы более термолабильны, и деструкция полимера, сопровождаемая десульфированием [22], начинается при более низких температурах. На дифференциальной кривой для образца SMN270-4H чётко наблюдаются два пика. Первый пик при температуре 100 °С обусловлен испарением влаги из пор полимера. Второй пик при 450 °С появляется, когда начинается интенсивное разрушение основной сетки полистирола с образованием низкомолекулярных продуктов деструкции. Таким образом, полученные данные говорят о возможности использования сульфированного СПС в качестве кислотного катализатора при температурах реакции до 200 °С.

Синтезированные образцы были изучены с помощью метода инфракрасной спектроскопии, спектры приведены на рисунке 4. Сравнивая спектры исходного и сульфированного СПС, можно констатировать очевидные различия. У сульфированного образца появился выраженный пик в 3400-3500 см⁻¹, который принадлежит, образовавшим водородные связи, –SO₃H группам. Пик в 3022, 2927 см⁻¹ указывает на наличие валентных колебаний С-Н бензольного кольца. Пик в 1678 см⁻¹ характерен наличию С=О связи, 1494, 1452 см⁻¹ указывают на наличие деформационных С-С связей, 1298 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям S=O связи, 1176, 1020 см⁻¹

указывают на плоскостные деформационные колебания С-Н связи, 709, 619 см⁻¹ характеризуют наличие С-S связи.

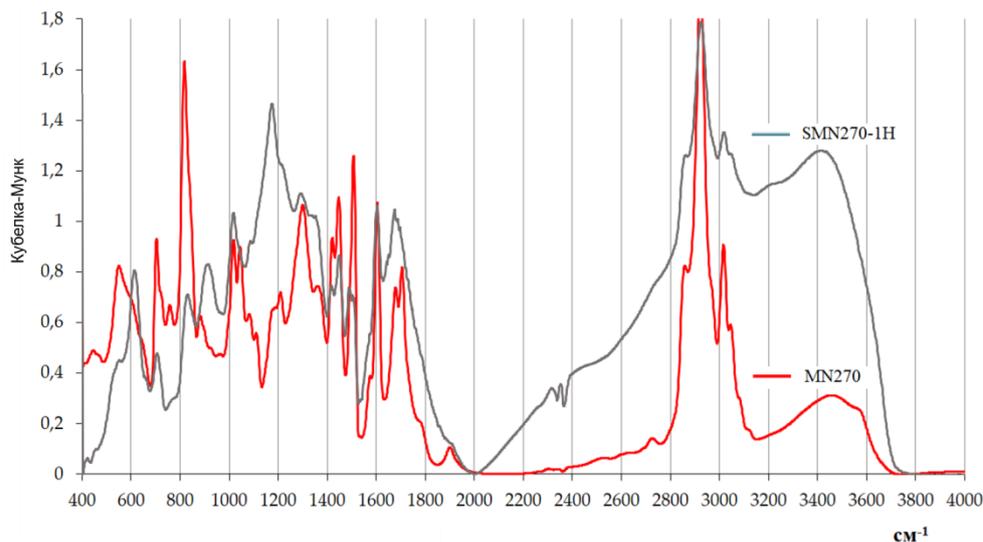


Рис. 4. Инфракрасные спектры исходного СПС MN270 и сульфированного образца SMN270-1H

Важнейшей характеристикой твёрдого кислотного катализатора является количество активных кислотных центров на его поверхности. Для оценки кислотных свойств образцов сульфированного СПС был проведён анализ образцов методом хемосорбции NH₃. Данные представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты исследования образцов исходного и сульфированного СПС методом хемосорбции аммиака

Образец	Количество десорбированного NH ₃ в диапазоне 100-250 °С, ммоль/г
СПС MN270	0,02
SMN270-1H	24,0
SMN270-2H	47,0
SMN270-4H	34,0
SMN270-6H	26,0

Согласно полученным результатам, с увеличением длительности выдержки исходного СПС в серной кислоте, число кислотных центров, на которых происходит сорбция молекул аммиака, значительно возрастает. Наиболее резкое увеличение наблюдается в первые два часа процесса сульфирования. Затем, постепенно, концентрация кислотных

центров снижается, что может быть связано с их деактивацией в результате длительного воздействия концентрированной H_2SO_4 .

Синтезированные образцы кислотных катализаторов были протестированы в реакции конверсии фруктозы в ЛК. Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3

Выход леулиновой кислоты и конверсия фруктозы в зависимости от типа кислотного катализатора

Катализатор	Конверсия субстрата, %	Выход ЛК, %
СПС MN270	100	4,42
SMN270-1H	100	38,5
SMN270-2H	100	34,7
SMN270-4H	100	34,4
SMN270-6H	100	34,8
180 °С; 3 ч; N_2 10 бар; 0,2 г катализатора; 0,2 г фруктозы; 30 мл H_2O .		

Результаты тестирования показали, что все образцы сульфированного СПС имеют схожую активность, однако при использовании катализатора SMN270-1H выход ЛК на несколько процентов больше и приближается к значению 38,5 %. Конверсия фруктозы во всех случаях составила 100 %. При использовании в качестве катализатора немодифицированного СПС MN270 образуются жёлто-бурые растворы с запахом, характерным для продуктов карамелизации сахаров. При использовании сульфированных катализаторов образуются прозрачные неокрашенные растворы. Очевидно, что обработка исходного СПС серной кислотой приводит к резкому, примерно в восемь раз, увеличению выхода ЛК, что однозначно свидетельствует о ключевой роли кислотных центров (в данном случае, сульфогрупп) в реакции конверсии фруктозы до ЛК.

Исследование зависимости выхода ЛК от времени реакции проводилось с образцом SMN270-1H, поскольку он показал наибольший выход ЛК. Полученные данные приведены в таблице 4.

Таблица 4

Зависимость конверсии фруктозы и выхода ЛК от времени реакции

Время реакции, ч	Конверсия фруктозы, %	Выход ЛК, %
0,5	90,4	33,4
1	100	39,5
2	100	37,0
3	100	38,3
180 °С; N_2 10 бар; 0,2 г катализатора SMN270-1H; 0,2 г фруктозы; 30 мл H_2O .		

Полученный результат является весьма многообещающим по сравнению с результатами, полученными, в частности, при использовании в качестве кислотных катализаторов цеолитов ZSM-5 (выход ЛК до 20 %), сульфированного тетрафторэтилена Nafion SAC-13 (выход ЛК до 32,5 %) [23] или ионообменной смолы Amberlyst-15 (выход ЛК до 52 %) [24].

Выводы

В данной работе предлагается простой и недорогой метод синтеза твёрдых кислотных катализаторов на основе сульфированного коммерчески доступного сверхсшитого полистирола. Синтезированные образцы были охарактеризованы различными методами и испытаны в реакции превращения фруктозы в леулиновую. Показано, что сульфирование полимера в концентрированной H_2SO_4 приводит к, как минимум, тысячекратному увеличению концентрации кислотных центров на его поверхности. Сами образцы сохраняют свой микро-мезопористый характер при уменьшении удельной поверхности с 1200 до 650-750 m^2/g и стабильны при температурах до 200 °С. Показано, что время сульфирования и температура процесса не оказывают заметного влияния на каталитические свойства SMN270.

При использовании SMN270 в реакции дегидратации фруктозы были получены выходы ЛК до 39,5 % при 100 % конверсии исходного сахара. Можно предположить, что твёрдые кислотные катализаторы на основе СПС могут стать эффективной заменой минеральным кислотам вследствие их доступности, простоты синтеза, высоких выходов ЛК, безопасности для окружающей среды и отсутствия проблем с коррозией оборудования. Таким образом, результаты исследования могут стать основой для создания эффективных технологий каталитической конверсии растительной биомассы в ценные химические продукты.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 23-79-00009).

Список литературы

1. Kohli K., Prajapati R., Sharma B.K. // *Energies*. 2019. **V. 12**. P. 233-273.
2. Wery T., Peterson G., 2004, *Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I – Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*; National Renewable Energy Laboratory: Golden, CO, USA, 1-76.
3. Yan K., Lafleur T., Wu X., Chai J., Wu G., Xie, X. // *Chem. Commun.* 2015. **V. 51**. P. 6984-6987.
4. Demolis A., Essayem N., Rataboul F. // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2014. **V. 2**. P. 1338-1352.

5. Bozell J.J., Moens L., Elliott D.C., Wang Y., Neuenschwander G.G., Fitzpatrick S.W., Bilski R.J., Jarnefeld J.L. // *Resour. Conserv. Recycl.* 2000. V. 28. P. 227-239.
6. Lopes E.S., Gariboti J.C.J., Feistel L., Rivera E.C., Maciel Filho R., Tovar L.P. // *Chem. Eng. Trans.* 2020. V. 80. P. 217-222.
7. Liu C., Lu X., Yu Z., Xiong J., Bai H., Zhang R. // *Catalysts.* 2020. V. 10(9). P. 1006-1027.
8. Badgajar K.C., Wilson L.D., Bhanage B.M. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2019. V. 102. P. 266-284.
9. Fachri B.A., Abdilla R.M., van de Bovenkamp H.H., Rasrendra C.B., Heeres H.J. // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2015. V. 3. P. 3024-3034.
10. Kislitsa O.V., Manaenkov O.V., Ratkevich E.A., Sulman M.G., Kosivtsov Y.Y. // *Chem. Eng. Trans.* 2021. V. 88. P. 295-300.
11. Xiang M., Liu J., Fu W., Tang T., Wu D. // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017. V. 5. P. 5800-5809.
12. Ramli N.A.S., Amin N.A.S. // *Energy Conversion and Management.* 2015. V. 95. P. 10-19.
13. Joshi S.S., Zodge A.D., Pandare K.V., Kulkarni B.D. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. P. 18796-18805.
14. Alonso D.M., Gallo J.M.R., Mellmer M.A., Wettstein S.G., Dumesic J.A. // *Catal. Sci. Technol.* 2013. V. 3. P. 927-931.
15. Ma C., Cai B., Zhang L., Feng J., Pan H. // *Front. Plant Sci.* 2021. V. 12. P. 630807.
16. Hegner J., Pereira K.C., DeBoef B., Lucht B.L. // *Tetrahedron Letters.* 2010. V. 51. P. 2356-2358.
17. Ahn J.-H., Jang J.-E., Oh C.-G., Ihm S.-K., Cortez J., Sherrington D.C. // *Macromolecules.* 2006. V. 39(2). P. 627-632.
18. Huang J., Turner S.R. // *Polymer Reviews.* 2017. V. 58(15). P. 1-41.
19. Peng X., Yang P., Dai K., Chen Y., Chen X., Zhuang W., Ying H., Wu J. // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. P. 9623.
20. Branchi M., Gigli M., Mecheri B., Zurlo F., Licoccia S., D'Epifanio A. // *J. Membrane Sci.* 2018. V. 563. P. 552-560.
21. Manaenkov O., Nikoshvili L., Bykov A., Kislitsa O., Grigoriev M., Sulman M., Matveeva V., Kiwi-Minsker L. // *Molecules.* 2023. V. 28. P. 8126.
22. Aleksienko N.N., Pastukhov A.V., Davankov V.A., Belyakova L.D., Voloshchuk A.M. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2004. V. 78. P. 1992-1998.
23. Acharjee T.C., Lee Y.Y. // *Environmental Progress & Sustainable Energy.* 2018. V. 37(1). P. 471-480.
24. Son P.A., Nishimura Sh., Ebitani K. // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2012. V. 106. P. 185-192.

Об авторах:

ГАВРИЛОВА Евгения Павловна – магистрант первого курса, кафедра биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22); e-mail: ga.evgenya@yandex.ru

МАНАЕНКОВ Олег Викторович – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет» (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22); e-mail: ovman@yandex.ru.

КИСЛИЦА Ольга Витальевна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет» (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22); e-mail: kislitza@yandex.ru.

НИКОШВИЛИ Линда Жановна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет» (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22); e-mail: nlinda@yandex.ru

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет» (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22); e-mail: valen-matveeva@yandex.ru

SULFONATED HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE AS AN ACID CATALYST FOR THE SYNTHESIS OF LEVULINIC ACID FROM FRUCTOSE

**E.P. Gavrilova, O.V. Manaenkov, O.V. Kislitsa, L.Zh. Nikoshvili,
V.G. Matveeva**

Tver State Technical University, Tver

Levulinic acid is a precursor to a large number of industrially important chemicals and is widely used in the production of lubricants, chiral reagents, resins, biologically active substances, adsorbents, electronics and batteries. Levulinic acid is a product of the dehydration of fructose, and catalyst play an important role in this reaction.

This study proposes a method for the synthesis of sulfonated hypercrosslinked polystyrene – SMN270. The synthesized samples were characterized by various methods and tested in the conversion reaction of fructose to levulinic acid. When using SMN270, levulinic acid yields of up to 39,5% were obtained. The results of the study can become the basis for the creation of stable and efficient solid acid catalysts for the conversion of plant biomass into valuable chemicals.

Keywords: *levulinic acid, fructose, hypercrosslinked polystyrene*

Дата поступления в редакцию: 14.11.2024.
Дата принятия в печать: 21.11.2024.