УДК 544.1: 544.41: 544.47
№ держреєстрації 0120U104712, 0121U110867
Інв. №

Національна академія наук України
ІНСТИТУТ БІООРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА НАФТОХІМІЇ ім. В.П. Кухаря
(ІБОНХ ім. В.П. Кухаря НАН УКРАЇНИ)
02094, м. Київ-94, вул. Мурманська, 1; тел. (044) 296 04 09; факс (044) 573 25 52

ЗАТВЕРДЖУЮ
Директор ІБОНХ ім. В.П. Кухаря
НАН України
чл.-кор. НАН України

_____ Андрій ВОВК

15. 12. 2021

ЗАКЛЮЧНИЙ ЗВІТ
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ
у рамках реалізації проєкту 2020.01/0042
КОНВЕРСІЯ БІОСИРОВИНИ НА ЦЕОЛІТОВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ – ШЛЯХ ДО ОДЕРЖАННЯ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СПОЛУК ЯК ПЕРСПЕКТИВНИХ КОМПОНЕНТІВ НОВОГО ПОКОЛІННЯ ПАЛИВ

Договори про виконання наукового дослідження і розробки за рахунок грантової підтримки Національного фонду досліджень України
від «27» жовтня 2020 року № 57/01.2020
від «20» квітня 2021 року № 03/01/0042
у межах конкурсу “Наука для безпеки людини та суспільства”
(остаточний)

Науковий керівник НДР,
завідувач відділу,
д-р хім. наук _____ Любов ПАТРИЛЯК

15.12.2021

2021

Результати цієї роботи розглянуто Вченою радою ІБОНХ ім. В.П.Кухаря НАН України, протокол від _13_ грудня 2021 р. № _15_

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР
завідувач відділу,
д-р хім. наук — Любов ПАТРИЛЯК (реферат, вступ, розділи 1-5; висновки)

15.12.2021

Відповідальний виконавець:
Старш. наук. співроб., канд. хім. наук — Сергій КОНОВАЛОВ (розділи 2-5)

15.12.21

Виконавці:
Старш. наук. співроб., канд. хім. наук — Юлія ВОЛОШИНА (розділи 3-5)

15.12.2021

Старш. наук. співроб., канд. хім. наук — Володимир ПОВАЖНИЙ (розділи 3-5)

15.12.21

Наук. співроб., канд. хім. наук — Анжела ЯКОВЕНКО (розділи 3-5)

15.12.2021

Наук. співроб., канд. хім. наук — Степан ЗУБЕНКО (розділи 3-5)

15.12.2021

Мол. наук. співроб., канд. хім. наук — Олександра ПЕРТКО (розділи 3-5)

15.12.2021

Нормоконтролер
наук. співроб. відділу НОРІВ
канд. хім. наук — Олена ШИБИРИН

15.12.2021

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 174 стор., 99 рис., 29 табл., 3 додатки, 122 джерела.

5-ГІДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛУ ВИХІД, ГЛЮКОЗИ КОНВЕРСІЯ, КАОЛІН, КИСЛОТНІСТЬ ЦЕОЛІТІВ, КЛИНОПТИЛОЛІТ, ЛІМОНЕНУ ІЗОМЕРИЗАЦІЯ, МОРДЕНІТ, н-ГЕКСАНУ ІЗОМЕРИЗАЦІЯ, ФОЖАЗИТ, ЦЕОЛІТИ ПРИРОДНІ.

Об'єкт розробки каталізатори одержання гідроксиметилфурфуролу на основі синтетичних цеолітів та природних цеолітів Закарпаття.

Метод дослідження – експериментальний.

Мета роботи – розробка високоефективних цеолітовмісних каталізаторів на базі природних та синтетичних цеолітів для конверсії моносахаридів до гідроксиметилфуролу для одержання нового покоління палив та цінних органічних речовин.

Одержано каталізатори на базі промислових цеолітів (X, Y, M, ZSM-5), що поєднують у собі кислотність Бренстеда та Льюїса, модифіковані Ca^{2+}, La^{3+}, NH_4^+, Ni^{2+}. Вивчено кислотність каталізаторів за сорбцією аміаку та піридину, проведено ІЧ-спектральні дослідження, встановлено текстурні характеристики. При дегідратації розчинів глюкози (10-20 % мас.) у воді вихід 5-гідроксиметилфурфуролу (5-ГМФ) склав 10-15 %, тоді як у диметилсульфоксиді (ДМСО)- 40-50 %. Встановлено, що в міру зменшення температурного навантаження на зразок у процесі синтезу, збільшуються виходи та селективність за 5-ГМФ. Виходи, селективність та конверсія корелюють із кількістю у зразках кислотних центрів середньої сили. Найкращі результати одержано на зразках зі співвідношенням бренстедової та льюїсової кислотності близьким до 1:1 або із незначним домінуванням бренстедової. Знайдено, що вуглецевмісні відкладення утворюються при роботі у воді, тоді як ДМСО захищає поверхню каталізатора від відкладання гумінів. На основі даних ЯМР та ІЧ-спектроскопічного аналізу запропоновано гіпотетичну структуру гумінових сполук.

На основі природних цеолітів синтезовано кислотні та біфункціональні цеолітні каталізатори з катіонами Ca^{2+}, La^{3+}, NH_4^+, Ni^{2+} та Sn^{2+}. Зразки модифіковано термопарообробкою (200, 250ºС), а також деалюмінуванням соляною та етилендіамінтетраоцтовою (ЕДТА) кислотами. Знайдено, що перша сприяє покращенню виключно мікропористості, а друга збільшує як мікро-, так і мезопористість. Встановлено перспективність «м'якого» деалюмінування ЕДТА для одержання каталізаторів з розвиненою вторинною пористістю на основі природних цеолітів. У перетворенні фруктози одержано виходи 5-ГМФ до 50 та 83 % на додатково модифікованих зразках, що значно вище за результати на синтетичному морденіті з близьким Si/Al. На Ni-вмісних зразках в ізомеризації *н*-гексану одержано виходи ізомерів до 30 % за 250 ºС, що близько до результатів на Pd-вмісному зразку порівняння.

Розроблено методику синтезу мікро-мезопористих цеолітовмісних каталізаторів на основі каоліну, що складається зі стадій формування каоліну до мікросфери, термічної трансформації каолініту, формування гранул із реакційної маси, гідротермального синтезу цеоліту у лужному середовищі та модифікування цеолітної фази з утворенням кислотних центрів. Підтверджено одержання цеоліту типу фожазиту методом рентгенофазового аналізу, визначено кислотність та адсорбційні характеристики. Встановлено наявність мікро- та мезопор із різним співвідношенням їх об'ємів. Визначено активність композитних цеолітовмісних матеріалів у перетворенні глюкози, а також у тестових реакціях крекінгу кумолу та ізомеризації лімонену. Знайдено, що вихід 5-ГМФ та легких продуктів симбатно зростає із зростанням вмісту кислотних центрів середньої сили у зразках. На зразках каолінової основи досягнуто співмірних із синтетичними цеолітами виходів 5-ГМФ (40-45 %). Встановлено, що на вихід 5-ГМФ більший вплив має катіонний склад фожазитового каталізатора, ніж вміст мезопористості. При ізомеризації ж лімонену, навпаки, мезопористі характеристики цеоліту мають важливіше значення. У крекінгу кумолу всі досліджені зразки демонструють високу активність за 320 ºС.

ABSTRACT

Scientific report: 174 pages, 99 Fig., 29 Tabl., 3 Annexes, 122 References.

5-HYDROXYMETHYLFURFURAL YIELD, GLUCOSE CONVERSION, ZEOLITE ACIDITY, KAOLIN, CLINOPTILOLITE, LIMONENE ISOMERIZATION, MORDENITE, HEXANE ISOMERIZATION, FAUJASITE, NATURAL ZEOLITES.

Object – catalysts for hydroxymethylfurfural synthesis from synthetic zeolites and natural Transcarpathian zeolites.

Method of investigation – experimental.

Purpose of the work – development of high effective zeolite-containing catalysts from natural and synthetic zeolites for conversion of monosaccharaides into hydroxymethylfurfural for obtainment of new generation of fuels and other valuable organic substances.

Catalysts based on industrial zeolites (X, Y, M, ZSM-5), which combine Bronsted and Lewis acidity, modified with Ca^{2+}, La^{3+}, NH_4^+, Ni^{2+}, were obtained. The acidity of catalysts by means of sorption of ammonia and pyridine was studied, IR spectral studies were performed, and texture characteristics were established. When dehydrating glucose solutions (10-20% wt.) in water, the yield of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) was 10-15%, while in dimethyl sulfoxide (DMSO) - 40-50%. It was found that as the temperature load of the sample decreases in the course of synthesis, the yields and selectivity for 5-HMF increase. Yields, selectivity and conversion correlate with the number of medium strength acid sites in the samples. The best results were obtained over samples with Brönsted-to-Lewis acidity ratios close to 1:1 or with a slight dominance of Brönsted Carbon-containing deposits were found to be formed when working in water, while DMSO protects the catalyst surface from humic deposits. A hypothetical structure of humic compounds is proposed based on NMR and IR spectroscopic analysis.

Based on natural zeolites of Transcarpathia acid and bifunctional zeolite catalysts with cations Ca^{2+}, La^{3+}, NH_4^+, Ni^{2+}, and Sn^{2+} have been synthesized. The samples were modified by using steaming at 200 and 250 ºC, as well as dealumination with hydrochloric acid and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). It was found that the first improves only microporosity, and the second one increases both micro- and mesoporosity. The prospects of using "mild" method of dealumination with EDTA for synthesis of zeolite catalysts with improved secondary porosity from natural zeolite rocks were found out. Natural based samples showed a yield of hydroxymethylfurfural up to 50 and 83 % in the conversion of fructose, while synthetic mordenite-type zeolite with similar Si/Al ratio was low active one. Yields of hexane isomers over N-containing samples were up to 30 % at 250 ºC, which is closed to results for comparison sample (traditional industrial PdM catalyst).

A method for the synthesis of micro-mesoporous zeolite-containing catalysts based on kaolin has been developed. The latter consists of the stages of formation of kaolin to the microsphere, thermal transformation of kaolinite, formation of granules from the reaction mass, hydrothermal synthesis of zeolite in an alkaline medium and modification of the zeolite phase with the formation of acid sites. The synthesis of zeolite of the faujasite type by the method of XRD analysis was confirmed, the acidity and adsorption characteristics were determined. The presence of micro- and mesopores with different ratios of their volumes was established. The activity of composite zeolite-containing materials in glucose conversion, as well as in test reactions of cumene cracking and limonene isomerization was determined. It was found that the yield of 5-HMF and light products increases symbatic with increasing content of medium-strength acid sites in the samples. Comparable to synthetic zeolites yields of 5-HMF (40-45%) were achieved over kaolin-based samples. The cationic composition of faujasite catalyst was found to have a greater effect on the yield of 5-HMF than the content of mesoporosity. In the isomerization of limonene, on the contrary, the mesoporous characteristics of the zeolite are more important. In cumene cracking, all tested samples show high activity at 320 ° C.

ЗМІСТ

Стор.

ВСТУП..... 8
1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ…….. 10
1.1 Каталітичне перетворення фруктози…….. 11
1.2 Ізомеризація глюкози до фруктози…….. 16
1.3 Перетворення глюкози до речовин-платформ…… 17
1.4 Синтез цеолітів як потенційних каталізаторів перетворення біологічної сировини……..…… 21
1.5 Перетворення лімонену…….. 26
2 ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ ТА МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ……..……. 30
2.1 Вихідні речовини і матеріали……... 30
2.2 Методи дослідження……. 32
2.2.1 Проведення каталітичних перетворень гексоз……. 32
2.2.2 Хроматографічні методи аналізу продуктів реакції …… 33
2.2.2.1 Визначення концентрації ГМФ у продуктах реакції……... 33
2.2.2.2 Визначення ступеня конверсії глюкози……. 34
2.2.3 Ядерний магнітний резонанс…….…. 35
2.2.4 Низькотемпературна адсорбція/десорбція азоту ……..… 35
2.2.5 Метод інфрачервоної спектроскопії ……..… 35
2.2.6 Термогравіметричний аналіз ……..… 36
2.2.7 Рентгенофлуорисцентний аналіз……. 36
2.2.8 Рентгено-фазовий аналіз…….. 36
2.2.9 Трансмісійна електронна мікроскопія……...……. 37
2.2.10 Термопрограмована десорбція аміаку…….. 37
2.2.11 Крекінг кумолу…… 37
2.2.12 Ізомеризація лімонену…….. 38
3 СИНТЕЗ КАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ ПРОМИСЛОВИХ ЦЕОЛІТІВ. ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ НА ОСНОВІ ПРОМИСЛОВИХ ЦЕОЛІТІВ У ПЕРЕТВОРЕННІ ГЛЮКОЗИ……. 42
3.1 Синтез зразків на основі синтетичних промислових цеолітів... 42
3.1.1 Одержання водневих форм ……..……... 42
3.1.2 Нанесення нікелю……..….. 42
3.1.3 Нанесення лантану…….…. 42
3.1.4.Синтез полікатіонних форм цеолітів…….. 45
3.2 Дослідження нікельвмісних синтетичних цеолітів ……..…. 44
3.2.1 Кислотність …….……. 45
3.2.2 Текстурні характеристики каталізаторів…….... 50
3.2.3 Трансмісійна електронна мікроскопія…….…….. 52

3.3 Каталітичні дослідження…….. 54
3.4 Вивчення дезактивованих каталізаторів …… 59
3.4.1 ІЧ-спектральні дослідження…….. 59
3.4.2 Термогравіметрія…….. 60
3.5 Дослідження полікатіонних форм цеолітів…….…… 64
3.5.1 Фізико-хімічні властивості каталізаторів……... 64
3.5.2 Дегідратація глюкози…… 69
3.5.2.1 Одержання 5-ГМФ у водному середовищі…..…... 69
3.5.2.2 Одержання 5-ГМФ у середовищі ДМСО……..… 72
4 СИНТЕЗ КИСЛОТНИХ ТА БІФУНКЦІОНАЛЬНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ ПРИРОДНИХ ЦЕОЛІТІВ. КАТАЛІТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ НА ОСНОВІ ПРИРОДНИХ ЦЕОЛІТІВ..... 84
4.1 Синтез каталізаторів на основі природних цеолітних порід… 84
4.1.1 Синтез полікатіонних форм…….. 84
4.1.2 Синтез зразків із нанесеним нікелем…… 85
4.1.3 Термопарова обробка зразків…… 85
4.1.4 Деалюмінування зразків…… 86
4.1.5 Зразки порівняння ……. 86
4.2 Фізико-хімічні властивості каталізаторів……... 86
4.2.1 Рентгенофлуорисцентний аналіз……. 86
4.2.2 РФА вихідних природних порід цеолітів……. 87
4.2.3 Адсорбційні характеристики зразків …… 88
4.2.4 Кислотність зразків серій КА-46, КА-47 та НМЛП-48-Ni 96
4.2.5 Кислотність зразків 46 серії за десорбцією піридину з термогравіметричним контролем…….. 100
4.3 Каталітичні дослідження зразків на основі природних цеолітів..... 103
4.3.1 Перетворення глюкози…… 103
4.3.2 Перетворення фруктози…… 105
4.3.3 Ізомеризація лінійного гексану в присутності Ni-вмісних зразків…….. 111
4.3.4 Ступінь дезактивації каталізаторів у перетворенні фруктози……... 113
5 СИНТЕЗ МІКРО-МЕЗОПОРИСТИХ КОМПОЗИТНИХ ЦЕОЛІТОВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПРИРОДНИХ ГЛИН. ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ МІКРО-МЕЗОПОРИСТИХ ЦЕОЛІТІВ У КОНВЕРСІЇ ВУГЛЕВОДІВ……. 116
5.1 Синтез зразків на основі каоліну……..…… 116
5.1.1 Приготування метакаоліну та шпінелі …….. 117
5.1.2 Синтез цеолітовмісної мікросфери……. 117

5.1.3 Зразки порівняння ……. 119
5.2 Дослідження зразків цеолітних каталізаторів……. 120
5.2.1 Рентгенофлуорисцентний аналіз…… 120
5.2.2 РФА синтезованих каталізаторів……. 121
5.2.3 Адсорбційні характеристики зразків ……. 124
5.2.4 Кислотність зразків ……... 129
5.3 Каталітичні дослідження зразків на основі каоліну…….. 132
5.3.1 Перетворення глюкози на синтезованих цеолітних каталізаторах…….…….. 132
5.3.2 Випробування у крекінгу кумолу…… 142
5.3.3 Ізомеризація лімонену……. 143
5.3.4 Дезактивовані каталізатори…… 147
5.3.4.1 Каталізатори, дезактивовані у конверсії глюкози 147
5.3.4.2 Каталізатори, дезактивовані у перетовренні лімонену……... 148
ВИСНОВКИ…….. 152
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ……. 157
ДОДАТОК А. ПЕРЕЛІК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗА РЕЗУЛЬТАТАМИ НДР……. 170
ДОДАТОК Б. Лист-підтвердження про прийняття статті до публікації……... 173
ДОДАТОК В. Лист-підтвердження про подачу статті до редакції….. 174

ВСТУП

Вичерпність викопних ресурсів та невпинне погіршення стану навколишнього середовища сприяють інтенсивному розвитку процесів «зеленої» хімії та активному використанню відновлювальних біоресурсів. Тому останнім часом все більше уваги дослідниками всього світу приділяється вивченню та впровадженню у промисловість процесів так званої біопереробки (“biorefining”) [1-3], покликаних забезпечити промисловість хімічними речовинами-продуктами конверсії біомаси.

Вуглеводи біомаси є фактично невичерпним джерелом вуглецю, однак, основна їх частина представлена малорозчинною та низько реакційноздатною целюлозою. Остання може бути гідролізована до простих вуглеводів, на основі яких шляхом дегідратації отримують гідроксиметилфурфурол (ГМФ) або інші речовини-платформи (фурфурол, фуранові похідні, молочна кислота, тощо), що можуть служити сировиною для сотень нових синтезів із одержанням нового покоління біополімерних матеріалів, палив, фармацевтичних препаратів, пестицидів, харчових добавок та ряду інших важливих хімічних речовин [2, 3]. У ролі потенційних палив розглядають 2,5-диметилфуран та 2,5-диметил-тетрагідрофуран, що характеризуються високою теплотворною здатністю (31,5 МДж/л), прийнятною температурою кипіння (близько 90 ^{o}C) та високим октановим числом (119). Вони можуть бути використані як компоненти бензину або як додатки до дизельного палива [1-5]. На основі фуранових сполук також можуть бути синтезовані етери та естери, що також є потенційними складовими палив.

Речовинами біологічного походження також є терпени та терпеноїди. Останніми роками з’явилася нова тенденція щодо їх можливого застосування у біопереробці з метою одержання цінних хімічних продуктів [6-9].

Тому метою проєкту в цілому була розробка високоефективних цеолітовмісних каталізаторів на базі основних типів промислово використовуваних цеолітів, цеолітів, синтезованих на основі природних глин, природних цеолітів, мікро-мезопористих цеолітовмісних матеріалів та ієрархічних цеолітів для конверсії біосировини (моносахаридів, терпенів тощо) до речовин-платформ

(фурфуролу, гідроксиметилфуролу, тощо) для одержання нового покоління палив та цінних органічних речовин.

Метою другого етапу 2021 р. була розробка нових підходів та способів одержання цеолітовмісних каталізаторів на базі українських глинистих матеріалів для конверсії моносахаридів до гідроксиметилфуролу, перетворення вуглеводнів та терпенів. Для цього необхідно було синтезувати цеоліти на основі українського каоліну, модифікувати їх до каталізаторів, визначити їх фізико-хімічні властивості та оцінити ефективність зразків у перетворенні глюкози, а також ізопропілбензолу (кумолу) та лімонену.

Календарними планами на 2020-2021 рр. передбачалося виконання таких етапів НДР:

1. Синтез каталізаторів на основі промислових цеолітів. Дослідження зразків на основі промислових цеолітів у перетворенні глюкози.
2. Синтез кислотних та біфункціональних каталізаторів на основі природних цеолітів. Каталітичні дослідження зразків на основі природних цеолітів.
3. Синтез мікро-мезопористих композитних цеолітовмісних матеріалів на основі природних глин. Дослідження зразків мікро-мезопористих цеолітів у конверсії вуглеводів.

При виконанні роботи було оформлено проміжні звіти про НДР: у 2020 р. за 1-й етап, у 2021 р. за 2-й етап, а 3-й етап 2021 р. детально викладено у цьому звіті.

1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Важливим природним джерелом енергії є вуглеводи біомаси. Однак, основна частина вуглеводів у біомасі знаходиться у вигляді целюлози, яка, незважаючи на те що є найпоширенішим нехарчовим представником біомаси, мало використовується у хімічній промисловості із-за поганої розчинності та низької реакційної здатності. Цей природний біополімер можна гідролізувати до простих вуглеводів, а останні дегідратувати до похідних фурану, зокрема, фурфуролу, гідроксиметилфурфуролу, левувінової та молочної кислот [2-4].

Отриманий із біомаси ГМФ є потенційною сировиною для одержання великого спектру хімічних речовин та біопалив. Зокрема, похідні ГМФ можуть бути використані як замінник формальдегіду, окисненням ГМФ можна отримати такі високоцінні проміжні продукти як 2,5-фурандикарбонова кислота, що є альтернативою терефталевої кислоти для виробництва поліестерів або 2,5-диметилфуран (ДМФ) − рідке біопаливо нового покоління. Незважаючи на те, що вперше одержання ГМФ було запатентовано ще у 1960 р. [10], його промислове виробництво було налагоджено лише у 2014 році компанією AVA Biochem [11].

Гідроліз целюлози з одержанням розчинних моно- та олігосахаридів може бути реалізований із використанням гомогенного, гетерогенного та ензимного каталізу [2-5]. При цьому спочатку полісахариди конвертують до глюкози, яка ізомеризується до фруктози, а вже остання, втрачаючи три молекули води, перетворюється до 5-ГМФ (рис. 1.1). Саме тому фруктозу вважають ключовим прекурсором ГМФ.

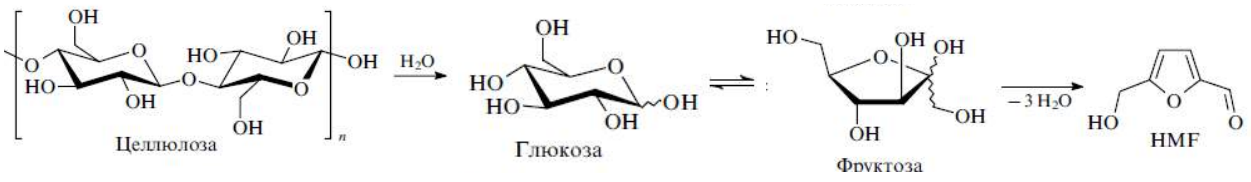


Рисунок 1.1 – Схема перетворення целюлози до 5-ГМФ

Вважається [3], що на першій стадії льюїсові кислотні центри каталізують ізомеризацію глюкози до фруктози за механізмом 1,2-гідридного переносу, тоді як бренстедові кислотні центри сприяють вже другій стадії – дегідратації фруктози до ГМФ. Якщо стадія ізомеризації надто повільна, то ГМФ розкладається до левулінової та мурашиної кислот або полімеризується до гумінів.

Використання гетерогенного каталізу у перетворенні гексоз є прогресивним, перспективним напрямком, що сприятиме розробці технологічно зручних процесів одержання речовин-платформ із цукрів. Суттєвою перевагою твердих каталізаторів перед рідкими, як відомо, є простота розділення реакційної маси, можливість регенерації каталізаторів та повторного багаторазового їх використання, можливість використання у широкому діапазоні реакційних умов. На сьогодні, у перетворенні глюкози та фруктози у водних чи спиртових середовищах було випробовувано значну кількість твердофазних каталізаторів, однак, цеоліти у даній області досі не знайшли належного застосування [2, 3]. Тоді як особливості структури цеолітів, що вміщують численні пори та канали розміром від нано- до мікрометрів, а також кристалічна впорядкованість пор у просторі робить їх наноструктурованими матеріалами з унікальними властивостями.

1.1 Каталітичне перетворення фруктози

Гомогенно-каталітичне перетворення фруктози до речовин-платформ є відносно простим процесом. Виходи ГМФ на основі фруктози варіюються у достатньо значних межах від кількох відсотків аж до 70 % [2, 3], причому за інших рівним умов вони значно понижуються зі збільшенням концентрації фруктози у реакційній системі.

Втрата трьох молекул води глюкозою або фруктозою з утворенням ГМФ є процесом ускладненим рядом побічних реакцій, що приводять до виникнення нерозчинних гумінів та полімерів у результаті перехресної полімеризації, а також левулінової та мурашиної кислот у результаті регідратації ГМФ [12, 13]. З метою оптимізації виробництва ГМФ в 1960-1990 рр. було проведено ряд досліджень щодо механізмів реакції, але однозначні висновки зробити не вдалося.

Вважається, що механізм дегідратації фруктози може відрізнятися в залежності від природи реакційного середовища та каталізатора. Так, розглядаються механізми дегідратації фруктози із залученням як циклічних [2, 14, 15], так і ациклічних інтермедіатів [2, 16]. Незважаючи на те, що циклічна та ациклічна форми фруктози знаходяться у розчинах у рівновазі, вважається, що перебіг дегідратації через циклічні інтермедіати, утворені через послідовне відщеплення води від D-фруктофуранози, є більш імовірним, особливо у середовищі диметилсульфоксиду (ДМСО). Процес відображають схемою, наведеною на рис. 1.2.

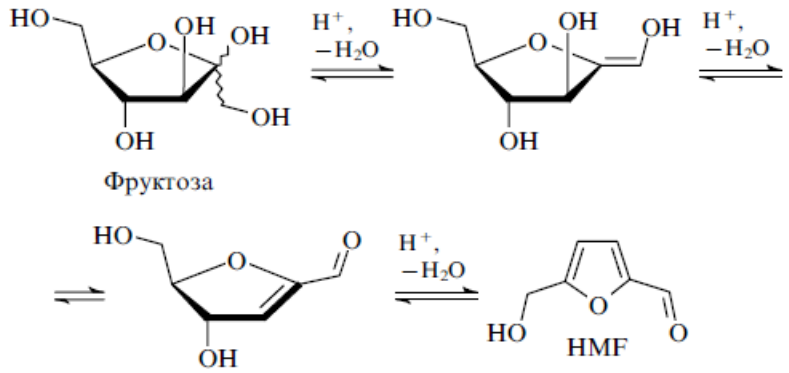


Рисунок 1.2 – Схема перетворення фруктози до 5-ГМФ

До 1980 рр. більшість методів синтезу ГМФ базувалися на гомогенних кислотно-каталізованих процесах, що реалізувалися у водних системах. На сьогодні дані процеси суттєво різняться в залежності від задіяних розчинників.

Найкраще розроблені методи синтезу ГМФ саме із фруктози, яка, як зазначалося, вже зараз використовується як сировина в існуючому виробництві [3, 12]. При дегідратації фруктози у водних розчинах у ролі каталізаторів, як правило, використовують мінеральні кислоти (HCl, H_2SO_4 тощо), розчинні солі цинку, ніобію, лантану, заліза та ін. металів. Температура процесу варіюється від 100 °С при атмосферному тиску до 120-270 °С за підвищених тисків. Виходи ГМФ, як уже згадувалося, за інших рівних умов зменшуються при збільшенні концентрації вихідного розчину фруктози. Вважається, що у гомофазних водних системах

отримання ГМФ із виходами більше 50 % важко досяжне із-за гідролізу ГМФ з утворенням левулінової та мурашиної кислот.

З метою зменшення утворення побічних продуктів дослідниками було застосовано різні підходи, зокрема, використання апротонних розчинників, наприклад, ДМСО сприяє мінімізації побічних процесів [17-19]. Цікаві результати було одержано при дегідратації цукрів у іонних рідинах [20, 21], однак, їх висока вартість, а, особливо, обмежені дані щодо токсичності та можливості відділення/очистки ГМФ поки стримують їх використання.

Для екстракції ГМФ із водного шару було використано біфазні системи із застосуванням нерозчинної у воді органічної фази, оскільки вони надають важливі переваги щодо відділення сировини та інтермедіатів від продуктів реакції, що сприяє зменшенню деградації останніх [17, 18, 20, 22]. Така екстракція сприяє зміщенню рівноваги реакції в бік утворення ГМФ, але застосування такого методу вимагає великої кількості розчинника із-за високої розчинності ГМФ у воді та поганого переходу ГМФ в органічну фазу.

У роботі [17] було використано двофазну реакційну систему вода/органічний розчинник із соляною кислотою у ролі каталізатора. ДМСО та полі(1-вініл-2-піролідін) були додані для зменшення побічних процесів, а ГМФ екстрагували в органічну фазу із метилізобутилкетону (МІБК) та 2-бутанолу. Було отримано 80 % селективність за ГМФ при 90 % конверсії за 180 °С. Для покращення виходу у біфазних системах шляхом зменшення коефіцієнта розчинності ГМФ у воді може бути застосована так звана техніка висолювання [23, 24]. Зокрема, з цією метою було досліджено ряд неорганічних солей (LiCl, KCl, NaCl, CsCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, KBr, NaBr та Na_2SO_4) у біфазних системах вода/бутанол-1 у присутності HCl. Солі калію та натрію продемонстрували найкращі екстракційні властивості та селективність до ГМФ серед усіх тестованих сполук. Так, використовуючи NaCl, було досягнуто 82 % селективності за ГМФ при 87 % конверсії фруктози за 180 °С. Hansen та ін. [24] досліджували також ефективність різних солей у подвійній системі вода/МІБК з борною кислотою в ролі каталізатора. Було досягнуто 65 % селективності ГМФ при 70 % конверсії фруктози, використовуючи хлорид натрію за 150 °С.

У роботі Gomes та ін. [25] було досліджено різні розчинники (ацетон, 2-бутанол, етиловий етер) та висолювання при дегідратації фруктози в присутності фосфорної кислоти. Суміші вода/ацетон та вода/бутанол показали кращі результати, ніж вода/етиловий етер (рис. 1.3).

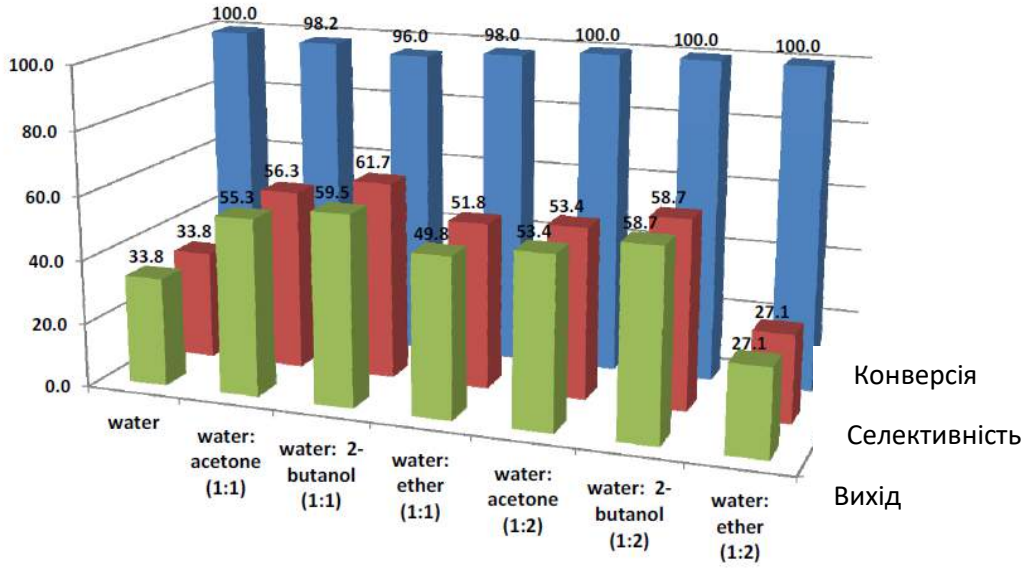


Рисунок 1.3 – Результати дегідратації фруктози в різних бінарних системах за 180 °С в присутності 1 % H_3PO_4 [25]

Застосування в ролі висолювача хлориду натрію дозволило збільшити виходи 5-ГМФ до 64 % та 80 % для суміші вода/бутанол-2 та вода/ацетон, відповідно (рис. 1.4). Слід відмітити, що коефіцієнт розподілу ГМФ між водною та органічною фазою є найкращим (90 % до 10 % на користь органічної фази) у випадку суміші вода/ацетон 1:2.

Оригінальний підхід до переробки природної сировини запропоновано у роботі [26]. У мікрореакторі за 155 °С в присутності 0,05 М H_2SO_4 за 16 хв було отримано 81 % вихід ГМФ на основі суміші фруктози та глюкози як аналогу комерційного кукурудзяного сиропу. При цьому конверсія фруктози склала 96 %, а 95 % глюкози залишилося неперетвореними.

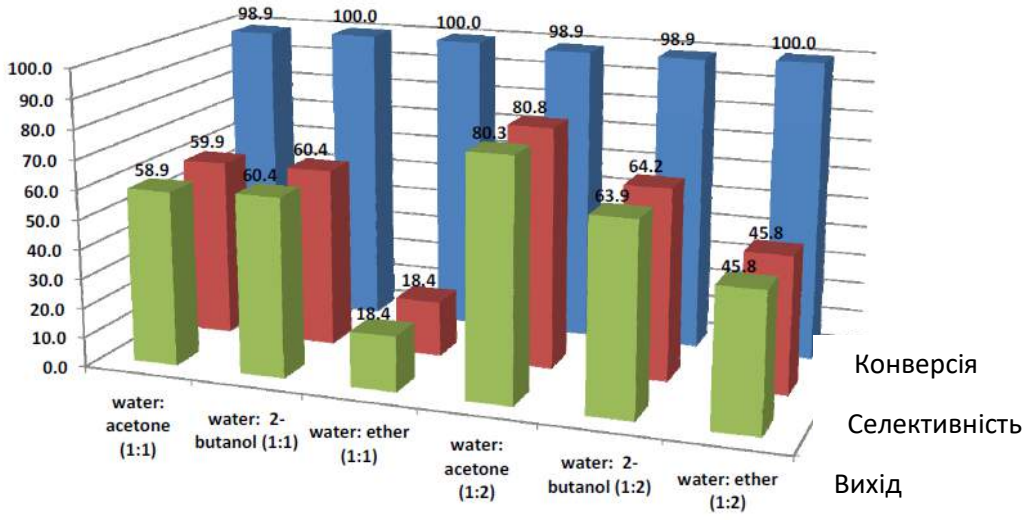


Рисунок 1.4 – Перетворення фруктози при 180 °С в присутності 1 % H_3PO_4 в бінарних системах, насичених NaCl [25]

Однак, використання в ролі каталізаторів рідких мінеральних кислот має ряд недоліків. Окрім загальної неселективності процесів внаслідок деградації ГМФ у результаті реакцій регідратації та полімеризації, використання мінеральних кислот викликає корозію матеріалів, труднощі у відділенні кислоти від реакційної суміші і, звичайно, необхідно враховувати високу токсичність самих кислот. Тому розробка більш екологічно дружніх та зручних твердокислотних каталізаторів для заміни рідких кислот є вельми важливою.

У ряді робіт було досліджено ефективінсть твердофазних каталізаторів. Так, у роботі [27] було реалізовано перетворення фруктози у 5-ГМФ з використанням модифікованого алюмо-молібденового змішаного оксиду у ролі каталізатора за 140 °С у різних розчинниках (МІБК, ДМФА, ДМА, ДМСО). При цьому лише в ДМСО було досягнуто 49 % виходу.

Робляться спроби застосування в ролі «зелених» каталізаторів для утворення ГМФ оксидів, фосфатів, гетерополікислот, мезопористих кислот та іонообмінних смол [2, 3, 11]. Зустрічаються згадки, що водневі форми цеолітів можуть бути використані як кислотні каталізатори з доволі високою селективністю (60-90 %), однак, для них було знайдено невисокі конверсії.

Використання SiO_2-SO_3H у перетворенні фруктози за 150 °С у реакторі із мікрохвильовим підігрівом показало 100 % конверсію та селективність за ГМФ 85-90 %, однак за великого співвідношення фруктоза:ДМСО – 1:56 [28].

Біфазна система вода/МІБК вважається перспективною і у випадку використання твердофазних каталізаторів. Так, в роботі [29] досліджено ефективність поширеного комерційного ультрастабільного цеоліту Y (HUSY), додатково модифікованого 10-30 % H_3PO_4 чи H_2SO_4. Цікаво, що загальна кислотність зразків за термопрограмованою десорбцією аміаку зросла лише у випадку модифікування 30 % H_3PO_4. За ІЧ-спектрами сорбованого піридину було ідентифіковано як бренстедову, так і льюїсову кислотність. Тоді як відомо, що дегідратація фруктози може перебігати як на кислотах Льюїса, так і на кислотах Бренстеда, однак, їх поєднання в одній системі сприяє досягненню вищих виходів [30]. Тому очікувалося, що поєднання обох типів кислотності сприятиме підвищенню ефективності процесу. Обробка фосфорною кислотою дала кращі результати – виходи ГМФ на рівні 40-60 %, тоді як на сірчанокислотнооброблених зразках виходи не перевершували 20-30 %, хоча усі кислотно-модифіковані зразки демонстрували нижчу кислотність та вищу мезопористість, що важливо з точки зору доступності молекул фруктози (1 нм) до активних центрів у порах каталізатора. У даній роботі також було показано вплив різних органічних розчинників на ефективність перебігу процесу в присутності найкращого каталізатора. В ряду етанол, ізопропанол, толуол, МІБК останній виявився найефективнішим.

У роботі [29] на суміші кислот $AlCl_3$, H_2SO_4 та H_3PO_4 було одержано 90 % вихід ГМФ на основі фруктози, а також запропоновано схему реакційного маршруту даного перетворення.

1.2 Ізомеризація глюкози до фруктози

Ізомеризація глюкози до фруктози чи метил(етил)фруктозидів є найпростішим варіантом її перетворення. При конверсії глюкози у водних розчинах у ролі каталізаторів використовують мінеральні кислоти, розчинні солі цинку,

ніобію, лантану, а також твердофазні каталізатори кислотного типу, наприклад, катіоніти, оксиди, алюмосилікати [31-34]. Досі тверді каталізатори істотно поступаються ферментам за селективністю у процесі ізомеризації глюкози до фруктози, тому пошук нових твердофазних ефективних каталізаторів залишається актуальним завданням.

Saravanamurugan та ін. [31] досліджували перетворення глюкози на цеоліті H-USY в метанолі та у воді. Процес реалізували у дві стадії: на першій глюкоза реагує із метанолом із утворенням метилфруктозиду, тоді як на другій – після додавання води фруктозид гідролізує до фруктози. При цьому вдається перетворити глюкозу за 120 °C.

У роботі [34] досліджено ізомеризацію 10-40 % водних розчинів глюкози на змішаному $MgO–ZrO_2$ оксиді в стаціонарному та проточному режимах за 80-120 ^oC та атмосферного тиску. Встановлено, що $MgO–ZrO_2$ забезпечує вихід фруктози до 35 %, причому максимальна селективність за фруктозою у 96 % досягається при 80 ^oC, а максимальна конверсія глюкози – 49 % при 120 ^oC. Показано також можливість переробки концентрованих (40 %) розчинів глюкози в проточному режимі при 90 ^oC.

У перетворенні глюкози до метиллактату добре зарекомендували себе солі цинку [35]. Гідратовану сіль $ZnCl_2 \cdot nH_2O$ (n=2,5–4,5) тестували також і у прямій валоризації целюлози до фурфуролу [36]. Хлорид цинку виступає в даній реакції в ролі як каталізатора, так і розчинника. Було отримано 10 % вихід фурфуролу та 15 % вихід фурилгідроксиметилкетону, тоді як ГМФ детектовано лише в слідових кількостях.

1.3 Перетворення глюкози до речовин-платформ

Vieira та ін. [37] було досліджено оксид ніобію Nb_2O_5 як ефективну кислоту Льюїса та слабку кислоту Бренстеда у конверсії глюкози. Встановлено, зокрема, що в поєднанні з сильною бренстедовою кислотністю (HCl чи Amberlyst) селективність за ГМФ може досягати до 50 % (рис. 1.5) при використанні бінарної

системи тетрагідрофуран/вода за 130 °С при перетворенні 2 % глюкози. Тоді як за нанесення ніобію на кремнезем чи МСМ-41 виходи ГМФ не перевищують 5 %.

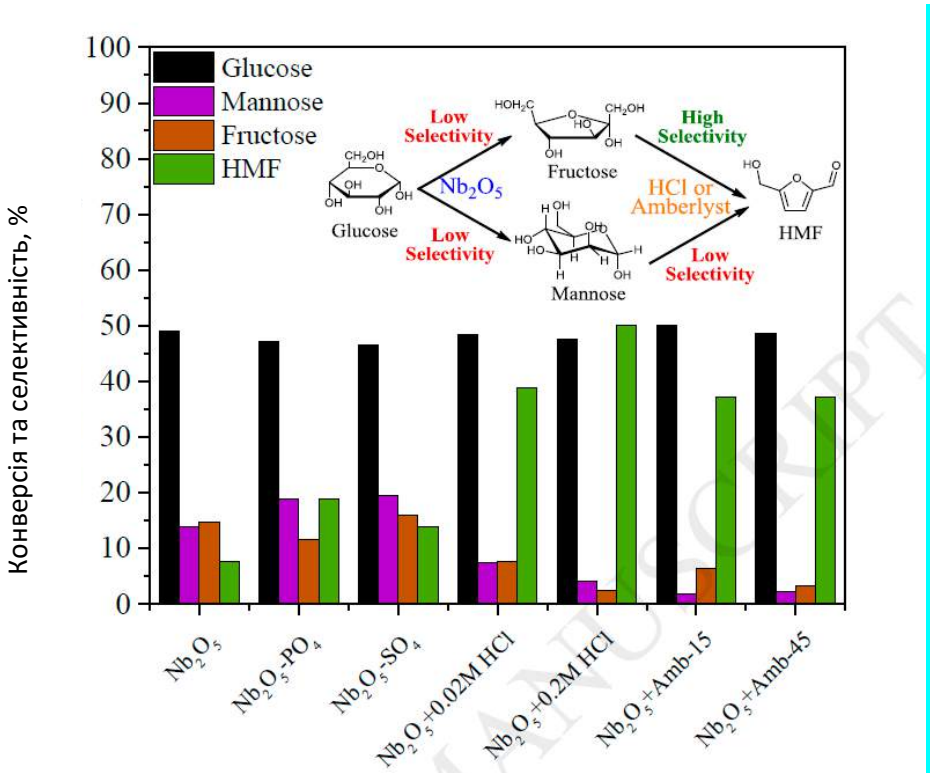


Рисунок 1.5 – Вплив модифікування Nb_2O_5 кислотними групами або додавання Бренстедової кислоти [37] на перетоврення глюкози

Huang та ін. [38] нанесли оксид ніобію з використанням ніобієвої кислоти на регенеровану целюлозу та дослідили одержану систему у перетворенні 5 % водного розчину глюкози. Оскільки дана каталітична система вміщує виключно льюїсову кислотність, то автори вважають, що обидві стадії перетворення глюкози перебігають саме на них. Даний зразок продемонстрував 28 % вихід 5-ГМФ при 98 % конверсії глюкози. Як не дивно, заміна глюкози фруктозою показала дуже близькі результати – 99 % конверсія та 32 % виходу. Тоді як окремо оксид ніобію та його механічна суміш із целюлозою давали близько 6-7 % виходу за 36-42 % конверсії. Не виключено, що оксид ніобію, взаємодіючи із ОН-групами, сприяє виникненню бренстедової кислотності носія.

Непогано зарекомендували себе як каталізатори перетворення цукрів солі хрому [39, 40]. Так, в роботі [41] хітозанові наночастинки просочені хромом (III)

або (VI) та активовані сірчаною кислотою каталізують перетворення 3 % розчину глюкози за 180 °С із 92 % конверсією та 64 % виходом ГМФ.

Wei W.Q. та Wu S.B. [39] було нанесено оксид хрому на цеоліт HZSM-5. У результаті каталізатор мав як бренстедову, так і льюїсову кислотність та забезпечував перетворення 2 % водного розчину глюкози до левулінової кислоти, вихід якої склав 64 % ат. за 180 °С впродовж 3 год, однак вихід ГМФ при цьому був слідовим.

Оскільки пряме перетворення глюкози до ГМФ у водному середовищі є непростою задачею, то, як уже згадувалося, часто використовують органічні розчинники, роль яких полягає не лише у забезпеченні доступу реагентів до активних центрів каталізатора, але й у пригніченні побічних процесів та запобіганні дезактивації каталізатора. Серед них метанол, етанол, ДМСО, ДМА, гама-валеролактон, ацетон тощо [32, 33, 42-47].

У роботі [48] було досліджено вплив висолювачів на ефективність перетворення глюкози в бінарній системі вода/метилізобутилкетон (рис. 1.6). Найкращі результати отримано при використанні 20 % розчину хлориду натрію у воді (рис. 1.7): 80 % конверсія з 42 % виходом ГМФ за 195 °С на HZSM-5, тоді як без NaCl вихід складав 1,6 % при 52 % конверсії. Причому об’єм метилізобутилкетону має бути вдвічі більшим за водну фазу, оскільки при рівних об’ємах вихід падає до 15 %.

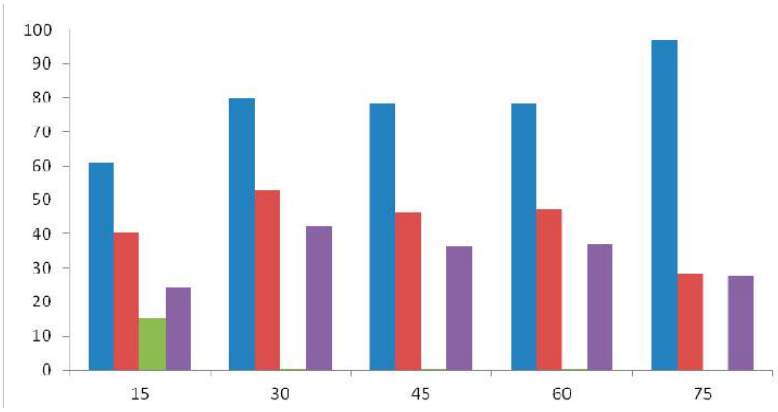


Рисунок 1.6 – Зміна ефективності перетворення у часі (перший стовпчик – конверсія глюкози; другий – селективність за ГМФ, %; третій – селективність за фруктозою, %; четвертий – вихід ГМФ, %)

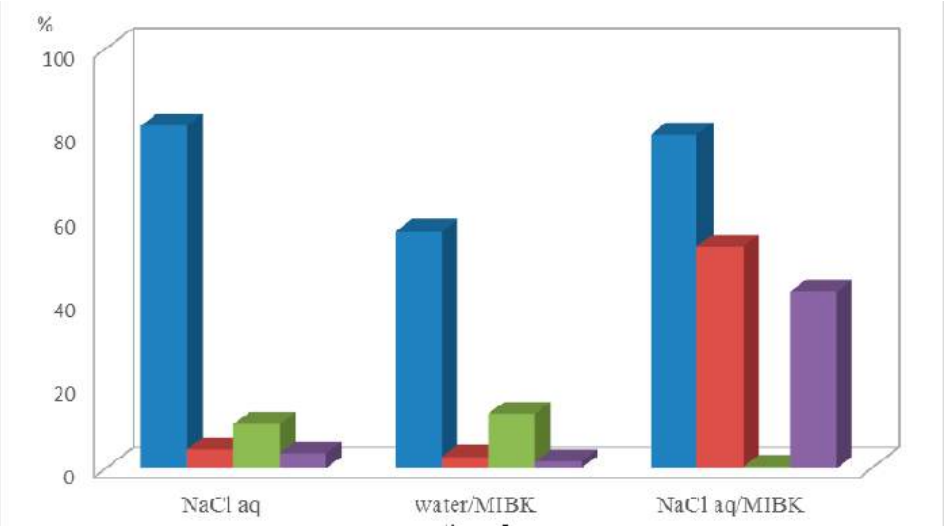


Рисунок 1.7 – Зміна ефективності перетворення в залежності від середовища реакції (позначення як на рис. 1.6)

Одним із нових напрямків дослідження є, як уже згадувалося, синтез ГМФ з використанням йонних рідин [36, 42, 49, 50].

Побічним продуктами (рис. 1.8), що утворюється при перетворенні цукрів, окрім легких левулінової та мурашиної кислот, є продукти олігомеризації – так звані гуміни [3,51]. Гуміни, будучи полімерними сполуками складної структури та перемінного складу, можуть адсорбуватися на кислотних центрах каталізаторів чи блокувати входи до пор, призводячи до зменшення їх активності.

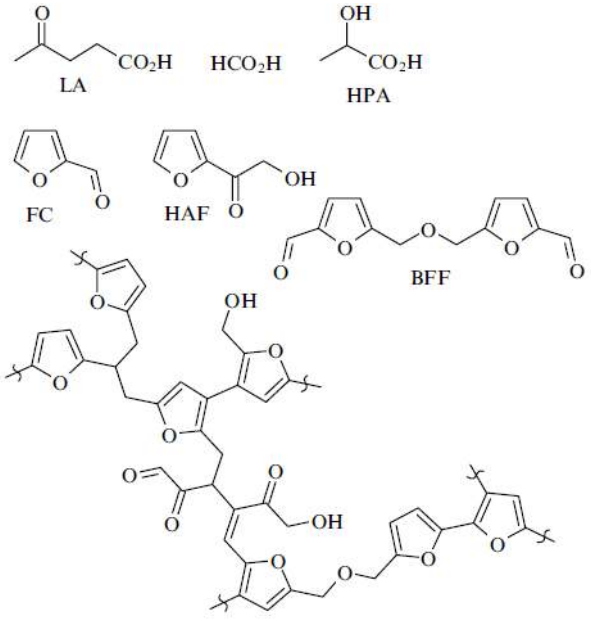


Рисунок 1.8 – Типові побічні продукти синтезу 5-ГМФ. Гуміни (фрагмент)

Разом з тим, останнім часом гумінові сполуки все частіше розглядають не лише як побічні продукти реакцій перетворення біоресурсів, але й як потенційну сировину для одержання конструкційних матеріалів та пористих гумінових пін [52, 53].

1.4 Синтез цеолітів як потенційних каталізаторів перетворення біологічної сировини

Все більше уваги у всьому світі приділяють створенню нових наноструктурованих матеріалів, серед яких велике значення мають пористі мікро/мезопористі цеолітовмісні матеріали. Вони є потенційно важливими як сорбенти та каталізатори ряду перетворень за участі молекул-реагентів, проміжних чи кінцевих продуктів із кінетичними діаметрами більше 0,7-0,8 нм. Розвинена пориста система є запорукою створення високоефективних адсорбентів та каталізаторів, у яких буде забезпечено належний доступ реагентів до активних центрів.

Маючи низку унікальних адсорбційних, іонообмінних та каталітичних властивостей завдяки розвиненій системі мікропор, цеоліти можуть бути використані як молекулярні сита завдяки здатності розділяти молекули за їх розмірами. Після синтезу цеолітів у лабораторних умовах їх застосування у хімії та нафтохімії набуло значного поширення. Однак, і природні, і синтетичні цеоліти є мікропористими матеріалами. Найпоширенішими у промисловості є фожазит (0,7-0,8 нм, 1,2-1,3 нм), морденіт (0,3-0,6 нм, 0,6-0,7 нм) та пентасил (0,5-0,6 нм). Однак, для перетворення речовин, кінетичний діаметр молекул яких складає близько 1 нм (як у випадку простих вуглеводів, зокрема, глюкози та фруктози) або й більших, можуть виникати дифузійні ускладнення. Тому актуальним є одержання цеолітів із так званою ієрархічною пористою системою, що поєднують у собі як традиційну для цеолітів мікропористість, так і мезопористість. Подібні структури на сьогодні одержують переважно шляхом синтезу на основі дорогих реагентів [54-60].

Синтетичні цеоліти одержують гідротермальною кристалізацією алюмосилікатних сумішей у лужному середовищі. Крім обов'язкового розчину лугу в синтезі використовують силікоалюмогелі, одержані при змішуванні алюмінатних і силікатних розчинів, суміші силікагелю та алюмогелю, золь SiO_2 й алюмінатні розчини, суміші оксидів, алюмосилікатне скло, алюмосилікатні мінерали, в тому числі й інші цеоліти тощо [54-61].

Цеолітні матеріали одержують, як правило, у вигляді дрібнодисперсного порошку. Відомо, що співвідношення Si/Al у цеолітах, що використовують для одержання каталізатора крекінгу, коливається в межах 4,7-5,2 [62]. Одним з можливих варіантів синтезу такого цеоліту типу фожазиту є використання золю SiO_2 [63]. Хоча цеоліт з модулем у межах 1,5-3,0 можна отримати і прямим гідротермальним синтезом. Джерелом SiO_2 може бути свіжовідфільтрований силікагель з маточного розчину попереднього синтезу цеоліту типу Y або Na_2SiO_3. Наявна інформація [64] щодо можливості прямого синтезу низько-алюмінійвмісного фожазиту.

Недоліками описаних способів є складність одержання кремнієвмісної сировини (силікату натрію або золю кремнієвої кислоти), використання великої маси кислих реагентів (сульфатної кислоти, сульфату алюмінію), проблема утилізації значного об'єму стічних вод, що вміщують $Al_2(SO_4)_3$.

Значний інтерес викликає залучення природних мінералів, зокрема клиноптилоліту [65] та каоліну [66], для синтезу цеолітів. З використанням каоліну відпадає необхідність утилізації Na_2SO_4 і значно спрощується переробка маточного розчину. Реакційну суміш готують змішуванням метакаоліну, розчинів силікатного скла, гідроксиду натрію і аморфної затравки. Кристалізацію проводять за температур близьких до 100 ºС.

Крім реагентів, з яких готують реакційні суміші для подальшої кристалізації до цеоліту, додатково вносять різні структуроутворюючі агенти, наприклад, хлоридбензилтриетиламонію, в результаті чого чистий цеоліт з модулем 2,1-2,5 кристалізується доволі швидко – вже після 8 год, тоді ж як без введення органошаблону кристалізація цеоліту відбувається аж після 20 год.

Для синтезу цеоліту з органічними структуроспрямовуючими агентами можуть бути використані азотовмісні сполуки. З середини минулого сторіччя у ролі темплатів при синтезі цеолітів використовують йони амонію та метилзаміщені аміни (моно-, ди- та тризаміщені амонієві йони) (таблиця 1.1) [67-71]. Значного поширення набув четвертинний амонієвий йон – йон тетраметиламонію (ТМА), що дозволив отримати цілий ряд цеолітних продуктів. Близько 20 різних структур було отримано з використанням цього катіона (FAU, LTA, ANA, PHI, OFF, SOD, GIS, EAB, MAZ, BEA). Органічний катіон слугує темплатом, навколо якого формуються цеолітні порожнини.

Вважається, що роль катіонів у стабілізації та формуванні структурних одиниць, полягає у ролі прекурсорів кристалічних цеолітних частинок. Йон чи нейтральна частинка розглядаються як сруктуроспрямовуючі агенти при додаванні у реакційну суміш, що приводить до синтезу певних кристалічних структур. Кристалографічно катіони знаходяться у структурних порожнинах, по одному катіону на порожнину. Проникнення органічного катіона в порожнину після синтезу є неможливим через його великий розмір, тому вважається, що порожнина росте навколо нього. Після синтезу темплат видаляють термічним розкладом.

Таблиця 1.1 – Четвертинні органічні катіони та їх критичний діаметр

Катіон	Позначення	Критичний діаметр, Å
Тетраметиламіонію	ТМА	6
Тетраетиламонію	ТЕА	6,5–7,5
Тетрапропіламонію	ТПА	8-9
Тетрабутиламонію	ТБА	9,5–10,5

Одержані подібним чином порошкоподібні цеолітні матеріали мають низку недоліків у подальшому технологічному застосуванні. Із-за порошкоподібного

стану ускладнюється їх використання: не можливо застосовувати нерухомий шар зразка через його високий гідравлічний спротив, виникають труднощі при відділенні адсорбента чи каталізатора. Набагато зручнішим є використання гранульованих цеолітів у вигляді стаціонарного шару. Але для формування порошкоподібних цеолітів необхідно залучати додаткові в'яжучі речовини, наприклад, оксид алюмінію, який частково блокує доступ до мікропористої системи цеоліту, а, отже, і до активних центрів каталізатора. Тому цікавим є синтез цеолітів у попередньо сформованих гранулах вихідного матеріалу тобто *in situ.*

У даному випадку виникають широкі можливості регулювання форми гранул (від мікросферинок до гранул розміром до 5 мм), пористої структури алюмосилікатів та механічної міцності. Синтез гранульованих цеолітів можна реалізувати на основі як синтетичної, так і природної сировини. Кристалізація цеолітів у попередньо сформованих алюмосилікатних гранулах дозволяє одержувати цеолітну фазу у вигляді зростків кристалів високої міцності. Завдяки відсутності в'яжучих компонентів синтезовані таким чином цеоліти за адсорбційними властивостями будуть близькими до порошкоподібних відповідного структурного типу і матимуть високу динамічну активність.

Сировиною в синтезі *in situ* можуть бути структурні модифікації мінералу каолініту – метакаолін та шпінель, чи інші глинисті матеріали. Структура одержаного цеоліту буде безпосередньо пов'язаною з особливостями будови вихідних матеріалів.

Каолініт – один із найважливіших представників слоїстих силікатів [72, 73]. Мінерали групи каолініту характеризуються наступним теоретичним хімічним складом: SiO_2 – 46,5, Al_2O_3 – 39,6, H_2O – 13,9 %. Його хімічну формулу як правило зображають як $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Хімічний аналіз каолінів вказує на відхилення вмісту компонентів від теоретичного, що пояснюється присутністю ряду інших елементів, які не входять у формулу каолінітів (K, Na, Ca, Fe, Mg, Ti).

В основі структури каолініту лежить тетраедрична кремнійкиснева та октаедрична алюмокиснева гідроксильні сітки [72]: двовимірна сітка кремнійкисневих тетраедрів з'єднана з двовимірною сіткою Me^{3+}- або Me^{2+}-

октаедрів. Структурні шари електронейтральні. Дефекти структури каолініту зумовлені невпорядкованістю взаємного накладання каолінітових шарів. Для українських каолінів просянівського та глуховецького родовищ характерний високий ступінь впорядкованості кристалічної структури, тоді як для пологівського – низький. Вплив кристалічної структури на властивості формованих цеолітних адсорбентів є значним. Вважається, що каолініти з високою впорядкованістю не забезпечують необхідного рівня механічної міцності. А тому для одержання механічно міцних гранул, зокрема, каталізатора крекінгу способом змішування формовку проводять із додаванням в'яжучих речовин. При цьому найчастіше використовують силікатні та алюмосилікатні золі, а також високогідратовані гідрогелі. У виробництві мікросферичного каталізатора *in situ* для надання міцності алюмосилікату і одержаного на його основі цеоліту в каолін вводять концентрований розчин силікату натрію.

Першою стадією термічного перетворення структури вихідного каолініту є утворення проміжної безводної фази — метакаоліну, в яку каолін переходить починаючи з 550–600 ºС за реакціями:

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \longrightarrow Al_2Si_2O_7 + 2H_2O$$

$$Al_2Si_2O_7 \longrightarrow Al_2O_3 + 2SiO_2.$$

При цьому втрачається 10-12 % мас. води. Каолін стає двофазним – утворюється суміш оксидів кремнію та алюмінію. Обидва оксиди є високоактивними з точки зору можливості синтезу на їх основі цеолітних структур.

Було встановлено існування ще однієї проміжної фази в ряду каолініт – муліт, а саме – перетворення метакаолініту після 900-980 ºС у високовпорядковану фазу шпінелевого типу

$$2Al_2Si_2O_7 \longrightarrow Si_3Al_4O_{12} + SiO_2$$

з виділенням одного моля SiO_2 з високою реакційною здатністю (активний оксид кремнію). Шпінель є неактивною при подальших синтезах. За температур вищих за 1100 ºС вона розкладається на муліт і кристобаліт:

$$Si_3Al_4O_{12} \longrightarrow 2Si_2Al_6O_{13} + 5SiO_2.$$

Кристалічні гратки метакаоліну та шпінелі побудовані з тих же елементів, що й цеолітна – тетраедрів і усічених октаедрів.

1.5 Перетворення лімонену

Речовинами біологічного походження також є терпени та терпеноїди. Досі їх використовують переважно як додатки до парфумерних виробів, що мають антисептичні властивості. Однак, останніми роками з'явилася нова тенденція щодо їх можливого застосування у біопереробці з метою одержання цінних хімічних продуктів [6, 7]. Так, відомий «зелений» розчинник лімонен, одержуваний як побічний продукт при переробці цитрусових та у паперовій промисловості, може бути перетворений у цінний напівпродукт тонкого органічного синтезу – *п*-цимол. *п*-Цимол задіяний у синтезах віддушок, парфумів, ароматизаторів, фунгіцидів, пестицидів, багатьох фармацевтичних продуктів, тощо. Його додають до чорнил, фарб та пігментів, він може бути перероблений до ароматичних мономерів, включаючи терафталеву кислоту та диметилстирол. На сьогодні *п*-цимол одержують алкілуванням бензолу або толуолу метил- та ізопропілгалогенами в присутності рідких кислот за високих температур, що спричинює значну корозію обладнання, викликає проблеми з розділення гомогенного середовища, продукує значну кількість відходів. А цільова реакція при цьому перебігає неселективно із 50 % виходами. Тому процес одержання *п*-цимолу із лімонену на твердофазних каталізаторах вважається дуже перспективним.

Реакція перетворення лімонену до *п*-цимолу ще доволі мало вивчена. Сучасні уявлення про механізм реалізації процесу перетворення лімонену до *п*-цимолу полягають у послідовному перебігу ізомеризації лімонену до терпеноїдів та наступній дегідроароматизації останніх. Стадія ізомеризації ненасиченої сполуки вимагає каталізатора з кислотними центрами не надто високої сили. На рисунку 1.9 наведено принципову схему реакційного маршруту перетворення лімонену.

Одним із продуктів ізомеризації лімонену є терпінолен. Терпінолен використовується, серед іншого, як синтетична приправа та ароматична добавка до їжі [74]. Було показано також, що він може відігравати ключову роль у гальмуванні

розвитку пухлин [75]. Крім того, терпінолен має заспокійливий та розслаблюючий ефект при використанні у вигляді інгаляцій [76]. Терпінолен також є проміжним продуктом для одержання інших сполук, наприклад, терпінолової кислоти [77-80]. У роботі [80] також встановлено, що терпінолен можна застосовувати при радикальній полімеризації ненасичених мономерів. Радикал, генерований із терпінолену, може брати участь в ініціації реакції полімеризації або в її завершенні.

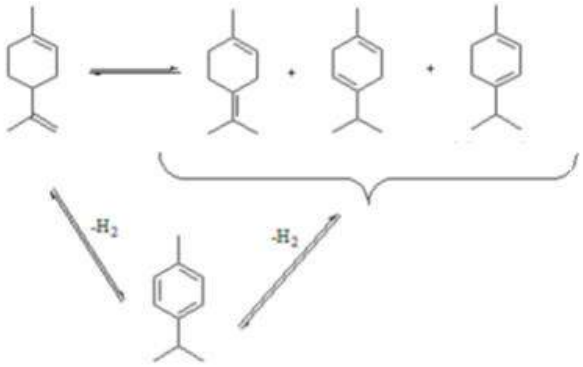


Рисунок 1.9 – Схема реакції перетворення лімонену

Альфа-терпінен є сполукою, на основі якої синтезують аскаридол, сполуку, що має виражені протигельмінтні властивості, а також заспокійливі, знеболюючі та протигрибкові властивості [81-83]. Крім того, альфа-терпінен та гамма-терпінен широко використовують у косметичних засобах як добавки до парфумерії, мила, пін для гоління та дезодорантів [84].

У роботі [10] запропоновано схему перетворення лімонену на модифікованому титановмісному мезопористому молекулярному ситі МСМ-41. Активація вихідної молекули відбувається бренстедовими кислотними групами, асоційованими з титаном. Як видно із гістограми (рис. 1.10) перехід від 150 ^{o}C до 170-180 ^{o}C суттєво підвищує конверсію лімонену, особливо зі зростанням часу реакції. Кількісних конверсій вдається досягти лише за 23-24 год тривалості процесу. Співвідношення каталізатор:сировина також суттєво впливає на перебіг процесу. В ряду 5, 10 15 % мас. каталізатора спостерігається зростання конверсії (рисунку 1.10 наведено дані для 15 % кількості каталізатора).

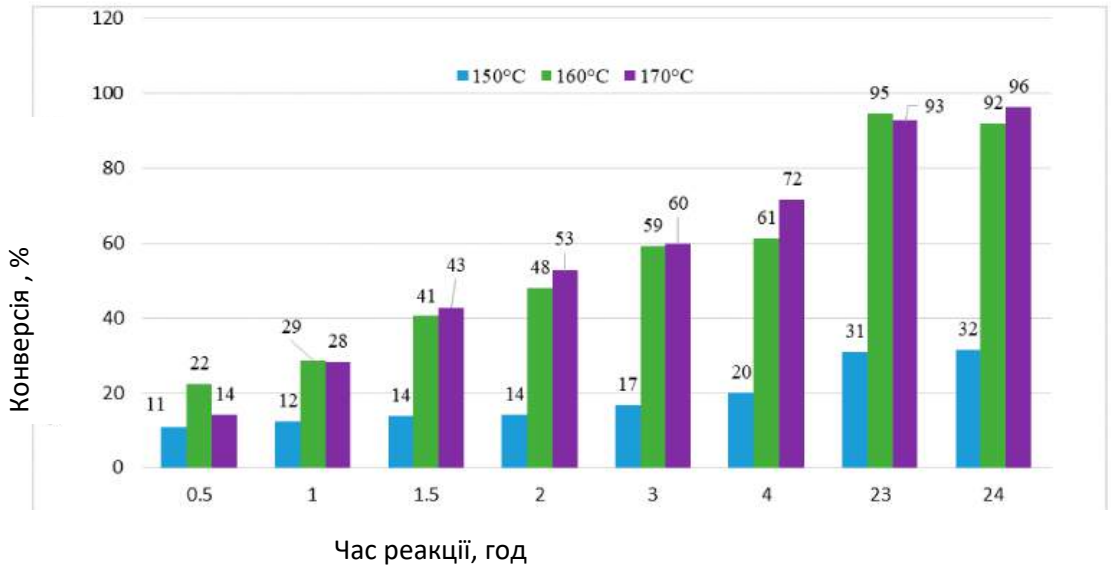


Рисунок 1.10 – Вплив температури ізомеризації на конверсію лімонену за 15 % кількості каталізатора

На рис. 1.11 наведено вихід основних продуктів реакції за 170 °С. До четвертої години процесу спостерігається переважання виходу терпінолену та альфа-терпінену, тоді як на 23-24 год різко збільшується вихід *пара*-цимолу до 42-46 % при виході решти продуктів до 20 %.

Подібні результати було отримано і на Ti-SBA-15 [11]: вихід *пара*-цимолу 50 % за 98 % конверсії за дещо нижчої температури (160 °С).

Перетворення лімонену також досліджували і на природному цеоліті типу клиноптилоліту [85]. На останньому було досягнуто, навіть, вищих конверсій 70-90 % за меншої тривалості реакції (1-5 год). Природний силікат магнію (сепіоліт) [86] перетворює лімонен неселективно та з низькими конверсіями (до 30 %). Переведення його у натрієву форму приводить до повної втрати активності, тоді як подальше модифікування сепіоліту оксидами заліза, марганцю або нікелю у кількості 5-7 % мас. суттєво підвищує селективність процесу за *пара*-цимолом.

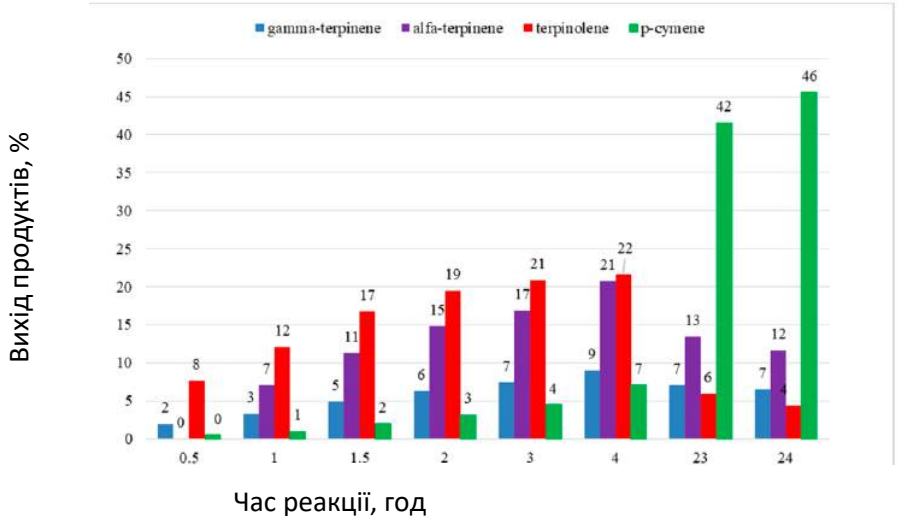


Рисунок 1.11 – Вплив тривалості процесу на вихід продуктів ізомеризації лімонену. Умови: 15 % мас. каталізатора, 170 °С

У роботі [87] було досліджено бентонітові глини (Португалія), модифіковані катіонами Al^{3+}, Ni^{2+}, Cr^{3+} та Na^{+}. Встановлено наступний ряд зменшення активності зразків: $Ni^{2+}>Al^{3+}>Cr^{3+}>Na^{+}$. Знайдено, що модифіковані алюмінієм зразки з максимальною бренстедовою кислотністю не поступаються зразкам із нікелем, які характеризуються переважанням льюїсової кислотності. Однак, у всіх випадках спостерігається доволі значна полімеризація, а виходи продуктів ізомеризації (до 20 %) та, особливо, *пара*-цимолу є незначними (до 15 %).

2 ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ ТА МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Вихідні речовини і матеріали

1. Цеоліти Х, Y, М та ЦВМ (ZSM-5) порошкоподібні виробництва АТ “Сорбент” (Нижній Новгород, РФ), співвідношення SiO_2/Al_2O_3 склало 2,3; 4,7; 9 та 41, ТУ 38.102168-85.
2. Амоній азотнокислий NH_4NO_3, х.ч., ГОСТ 22867-77.
3. Нікель азотнокислий 6-водний ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) реактивної чистоти – ч.д.а., ГОСТ 4055-78.
4. Кальцій азотнокислий тетрагідрат $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, техн., 99,1 %.
5. Лантан азотнокислий гексагідрат $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ТУ 6094676-83.
6. Водень (H_2) стиснений за ГОСТ 3022-70.
7. Гелій (Не) стиснений за ТУ 51-940-80.
8. Глюкоза, фарм., ФС 42U-52/37 709 00.
9. Фруктоза, виробник ТОВ «Барвиста».
10. Диметилсульфоксид (ДМСО), фарм., США.
11. *N*-метил-*N*-(триметилсилил)трифторацетамід (MSTFA), для газової хроматографії.
12. *N*,*N*-диметилформамід (DMFA), 99 %.
13. Гексаметилдисилазан, для хроматографії, 99,6 %.
14. Триметилхлорсилан, для хроматографії, 99, 2 %.
15. Азот рідкий, техн., ГОСТ 9293-74 (UCO 2435-73).
16. Піридин, ч.д.а.
17. Рубідій нітрат, 99,8 %, Acros Organics, США.
18. 5-ГМФ стандарт, Sigma Aldrich, >99 %.
19. Природна цеолітна порода (клиноптилолітові туфи с. Сокирниця та морденіт–кліноптилолітові туфи с. Липча, Закарпатська обл.).
20. Каолін Просянівського родовища Дніпропетровської обл. Типовий фракційний склад представлено на рис. 2.1. Вихідний каолін містив 1,12 % оксидів

заліза (табл. 2.1), тоді як для синтезів використовували очищений соляною кислотою каолін із залишковим вмістом заліза 0,35 % мас.

21. Пірофосфат натрію (ГОСТ 342-77).
22. Гідроксид натрію (ГОСТ 11078-78).
23. Метасилікат натрію (ГОСТ 4239-77).
24. Скло рідке натрієве (ГОСТ 13078-81).
25. Сульфат алюмінію (ГОСТ 12906-85).

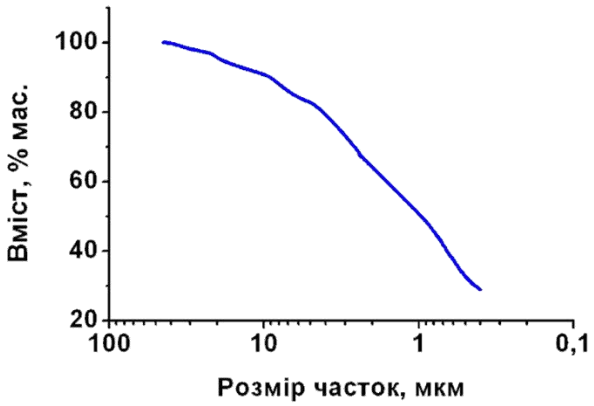


Рисунок 2.1 – Гранулометричний склад каоліну Просянівського родовища

Таблиця 2.1 – Основні характеристики вихідного та очищеного каоліну

Найменування показників	Значення	
	Вихідний	Очищений
Мінералогічний склад, % мас.		
Каолініт	97	
Слюда	2	
Кварц	1	
Хімічний склад, % мас.		
SiO_2	46	46
Al_2O_3	38	38
Fe_2O_3	1,12	0,35
TiO_2	1,16	1,23
CaO	0,12	0,35
MgO	0,28	0,39
K_2O	0,62	0,92
Na_2O	0,11	0,16
H_2O	12,4	12,6

2.2 Методи дослідження

2.2.1 Проведення каталітичних перетворень гексоз

На етапі 2020 р. перетворення глюкози/фруктози (10-20 % мас.) здійснювали у запаяних пробірках, у спеціально виготовлених сталевих автоклавах (рис. 2.1) або у круглодонній колбі зі зворотним холодильником.

Рисунок 2.1 – Зовнішній вигляд автоклавів сталевих

До водного розчину глюкози або розчину глюкози в ДМСО (10-20 % мас, 5-10 мл) додавали каталізатор (0,325-1,5 г) та поміщали у скляну ампулу або автоклав (однакового діаметру та об'єму). Ампули запаювали, автоклави герметизували. Реакцію проводили при 160 ^{o}C впродовж 1-4 год. Температуру реакції було обрано на основі аналізу літературних даних. Ампули чи автоклави поміщали у спеціальний утримувач у пічці з електрообігрівом. Після закінчення реакції автоклави та ампули охолоджували до кімнатної температури, розгерметизовували, рідкий шар відфільтровували під вакуумом на воронці Бюхнера через паперовий фільтр. Вміст автоклавів промивали, одержаний фільтрат збирали та аналізували.

У 2021 р. перетворення розчинів глюкози/фруктози здійснювали у стандартних сталевих автоклавах промислового виробництва (рис. 2.2).

Рисунок 2.2 – Автоклави із нержавіючої сталі з тефлоновими вкладками

До розчину глюкози в ДМСО (10 % мас, 5 мл) додавали каталізатор (0,25 г) та поміщали у автоклави (25 $см^3$). Сюди ж занурювали якір магнітної мішалки. Більшість експериментів реалізовано за 160 ^oC впродовж 4 год. Автоклави поміщали у масляну баню, перемішування та нагрів забезпечувалися магнітною мішалкою. Після закінчення реакції автоклави охолоджували до кімнатної температури, розгерметизовували, рідкий шар відфільтровували під вакуумом на воронці Бюхнера через паперовий фільтр. Вміст автоклавів промивали, одержаний фільтрат збирали та аналізували.

2.2.2 Хроматографічні методи аналізу продуктів реакції

Основним методом аналізу продуктів каталітичного перетворення була газова хроматографія (Agilent GC 7890A, полум'яно-іонізаційний детектор, випаровувач з розділенням потоків, капілярна колонка J&W HP-5, ((5%-феніл)-метилсилоксан, 30 м, внутрішній діаметр 0,32 мм, товщина плівки 0,25 мкм). Крім того, використовували високоефективну рідинну хроматографію (Agilent 1100 LC/MSD SL, DAD та MAS детектори, HT картридж 4,6x30 мм, 1,8-micron, Zorbx SB-C18).

2.2.2.1 Визначення концентрації ГМФ у продуктах реакції

Концентрацію 5-ГМФ розраховували із хроматограм за методом калібрувальних прямих. Спочатку рідкі продукти каталізу фільтрували під вакуумом (водоструменевий насос) через скляний фільтр Шота. У попередньо зважену на аналітичних терезах віалу (точність до 0,00005 г) вносили 0,2 $см^3$ каталізату, додавали 2 $см^3$ дистильованої води та зважували ще раз. У разі випадіння нерозчинних гумінів після додавання води їх відділяли шляхом центрифугування (10 хв, 4000 об./хв) безпосередньо у віалі зі зразком. Пробу на аналіз обережно відбирали з рідкої фази, не зачіпаючи ущільнений осад на дні віали. Крім того, залишки продуктів та каталізатора з реакційної ємності та каталізатор на фільтрі Шота промивали ДМСО (двічі по 5 $см^3$), одержаний розчин

аналізували без розведення. Умови аналізу були наступними: температура на вході (випаровувача) – 180 °С; розділення потоку – 20:1; температурний режим термостату хроматографічної колонки – підігрів від 100 °С до 250 °С зі швидкістю 10 °С/хв; потік газу носія (Не) – 3 $см^3$/хв; температура детектора – 260 °С; об'єм проби – 1 мкл. Концентрацію ГМФ визначали, використовуючи дані калібрування в межах 0,05-0,60 % (розчини в ДМСО/H_2O в об'ємному співвідношенні 1:10). Аналіз повторювали принаймні тричі, проводили статистичну перевірку на значення, що випадають, після чого результат усереднювали. Вихід ГМФ розраховували за одержаними значеннями його концентрації в рідких продуктах та промивному розчині, беручи до уваги дані матеріального балансу.

2.2.2.2 Визначення ступеня конверсії глюкози

Для встановлення конверсії проводили газохроматографічне визначення концентрації неперетвореної глюкози/фруктози з дериватизацією гідроксильних груп шляхом триметилсилування з триметилхлорсиланом та гексаметилдисилазаном. Для цього 0,04-0,05 г зразка каталізату поміщали у віалу на 10 $см^3$, зважували з аналітичною точністю (до 0,00005 г) та проводили вакуумування (<1 кПа) протягом 2 год з нагрівом на паровій бані (60-80 °С) для видалення води та летких продуктів. Залишок після вакуумування розчиняли у 2 $см^3$ безводного піридину, швидко додавали 100 мкл гексаметилдисилазану та 50 мкл триметилхлорсилану. Віалу герметично закривали, інтенсивно збовтували та зважували. Утворений осад хлориду амонію відділяли шляхом центрифугування зразка безпосередньо у віалі (10 хв, 3000 об./хв). Пробу на аналіз обережно відбирали з рідкої фази, не зачіпаючи утворений осад. Умови хроматографічного аналізу були такими ж, що й при визначенні ГМФ. За сумарною площею піків триметилсилільних похідних глюкози та даними калібрування визначали їх концентрації в зразку каталізату. Для побудови калібровки проводили дериватизацію низки розчинів глюкози в піридині в діапазоні концентрацій 0,05-0,30 % за аналогічною процедурою.

2.2.3 Ядерний магнітний резонанс

Для встановлення структури продуктів реакції було знято спектри ЯМР ^{13}C з використанням спектрометра Bruker Avance 400 МГц у ампулах із боратного скла (d = 5 мм).

2.2.4 Низькотемпературна адсорбція/десорбція азоту

Ізотерми адсорбції/десорбції (–196 °C) азоту зразків одержано на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb NOVA 1200e® після вакуумування *in situ* за 295 °C (9-12 год). Параметри пористої структури каталізаторів розраховували за допомогою програмного забезпечення NOVAWin™.

Використовуючи одержані ізотерми за багатоточковим методом БЕТ, було розраховано питому площу поверхні S^{BET}, t-методом – площу зовнішньої поверхні S^t і об’єм мікропор V^t_{micro}; поверхню мікропор S_{micro} розраховували як різницю $S^{BET} – S^t$. Сумарний об'єм пор V_Σ визначали за об'ємом адсорбованого азоту при $p/p_s > 0{,}991$, середній розмір пор R – за формулою $R = 2V_\Sigma/S^{BET}$, виходячи із припущення про їх циліндричну форму, а розмір пор R^{DFT} – за теорією функціоналу густини.

2.2.5 Метод інфрачервоної спектроскопії

Зразки цеолітних каталізаторів досліджували методом ІЧ-спектроскопії з Фур’є перетворенням із використанням спектрометра Shimadzu IRAffinity-1Sn (Японія). FTIR спектри рідких продуктів реакції було досліджено з використанням ATR приставки Specac GS 10801-B.

Льюїсову та бренстедову кислотність зразків досліджували, використовуючи сорбцію піридину, знімаючи спектри в області хемосорбованого піридину 1250-1700 $см^{-1}$. Методика проведення експерименту зводилася до наступного: зразки пресували без в’яжучого у таблетки масою 5,0-9,0 мг та розміром 8х8 мм. Зразки поміщали в спеціальну кювету та активували при температурі 450 ºС впродовж 1

години в вакуумі (1 Па). Активовані зразки при 150 ºС насичували парами піридину впродовж 30 хв. Фізично сорбований піридин видаляли при температурі 150 ºС у вакуумі 15 хвилин, кювету охолоджували до кімнатної температури та записували ІЧ-спектри. Зразки нагрівали до температури 250 ºС та 350 ºС, витримували при даній температурі у вакуумі впродовж 15 хвилин і після охолодження реєстрували ІЧ-спектри.

2.2.6 Термогравіметричний аналіз

Термогравіметричні дослідження дезактивованих цеолітних каталізаторів було проведено на дериватографі Linseis STA 1400. Дезактивовані зразки масою 25 мг попередньо розтирали до порошкоподібного стану. Нагрівання здійснювали в атмосфері повітря (в окремих дослідах – аргону) від 20 ºС до 1000 ºС зі швидкістю 10 ºС/хв.

2.2.7 Рентгенофлуорисцентний аналіз

Елементний склад твердих синтезованих каталізаторів досліджено на рентгенофлуоресцентному енергодисперсійному аналізаторі Oxford Instruments X-Supreme 8000 (Oxford, Великобританія).

Крім того, в процесі синтезу проводили аналіз фільтратів на відповідні йонообмінні катіони із застосуванням оптико-емісійного спектрометра з індуктивно-зв’язаною плазмою ІЗП-ОЕС Plasma Quant PQ 9000 Elite.

2.2.8 Рентгено-фазовий аналіз

Дифрактограми зразків реєстрували на дифрактометрі Rigaku MiniFlex600 у випромінюванні CuK_{α} в інтервалі кутів 2θ 2–80 град. із кроком 0,02 град. і швидкістю обертання 5 град./хв. Прискорювальна напруга 40 кВ, анодний струм – 15 мА. Фазовий аналіз здійснено за даними Database of Zeolite Structures http://www.iza-structure.org.

2.2.9 Трансмісійна електронна мікроскопія

Мікрофотографії зразків одержували за допомогою трансмісійного електронного мікроскопу JEOL JEM-1230. Зразки готували попереднім суспендуванням у розчині етилового спирту у воді за допомогою ультразвукової бані впродовж 20 хв.

2.2.10 Термопрограмована десорбція аміаку

Дослідження проводили на установці, створеній на базі газового хроматографа із детектором за теплопровідністю, в схему якого на місці випаровувача було вмонтовано мікрореактор.

Каталізатор масою 0,1 г завантажували у реактор із нержавіючої сталі внутрішнім діаметром 3 мм, який розташовано коаксіально у кожусі з пічкою. Потрібну температуру в реакторі підтримували за допомогою ніхромового електронагрівача, в теплоізоляцію якого вмонтовано глуху трубку регулюючого платинового термометра опору. Газ-носій подавали до міжстінного простору реактора через трубку. Температуру в реакторі контролювали за допомогою термопари.

Каталізатор попередньо дегідратували в потоці гелію при 380 °С, охолоджували до 200 °С, при цій температурі сорбували аміак, який подавали з балона під атмосферним тиском у потік газу-носія відповідними порціями через спеціальний кран з дозуючими петлями різного об’єму до проскоку. Відтак подачу аміаку припиняли, а температуру програмовано (10 град/хв) піднімали до 500-600 °С, фіксуючи кількість десорбованого аміаку за зміною сигналу детектора. Кількість кислотних центрів розраховували із площі десорбованого аміаку.

2.2.11 Крекінг кумолу

Крекінг ізопропілбензолу проводили у мікрокаталітичному реакторі, вмонтованому у систему газового хроматографа на місці випаровувача [88]. Зразок каталізатора (0,1 г) попередньо дегідратували у потоці гелію (0,5 л/год) при

зростанні температури реактора (20 ºС/хв) аж до 500 ºС, витримували його при цій температурі 1 год. Тоді температуру знижували до температури реакції – 320 ºС. Сировину подавали імпульсно за допомогою мікрошприца (1 мкл) у гелійовий потік шляхом проколювання полісилiконової мембрани. Продукти реакції збирали в охолоджуваному рідким азотом уловлювачі та аналізували після їх випаровування внаслідок заміни рідкого азоту на розігріту портативну піч 200 °С. Визначали продукти за допомогою полум'яно-іонізаційного детектора. Для розділення використовували набивну колонку (3 мм, 2 м) з «Інертон AW-10-dimethylchlorosilane" з нанесеною фазою ХЕ-60 (5 % мас.). Основним продуктами перетворення були – бензол та пропілен, крім того фіксували етилбензол та толуол.

2.2.12 Ізомеризація лімонену

Перетворення лімонену реалізовано за атмосферного тиску у середовищі аргону на попередньо активованому в замкнутій системі каталізаторі.

Активація каталізатора. Активацію каталізатора проводили у скляній установці, зображеній на рис. 2.3. У пробірку-реактор завантажували 1,5 г каталізатора, змащували з'єднання вакуумним мастилом та збирали установку. Після цього здійснювали відкачування повітря за допомогою вакуумного насосу та включали нагрівання. Нагрівання реактора проводили у пісочній бані (7) за допомогою електричної плитки (9). Каталізатор активували впродовж 1,5 год за 380 °С у вакуумі. Відтак припиняли вакуумування, закривали кран (1) та охолоджували зразок каталізатора, виймаючи пробірку-реактор із пісочної бані та залишаючи установку під вакуумом. Після охолодження до ~40°С включали подачу аргону до досягнення атмосферного тиску та опускали якір магнітної мішалки (3) у шар каталізатора. На стадії активації якір магнітної мішалки утримувався над шаром каталізатора за допомогою магніту (6). Відкривали скляну пробку та через воронку завантажували 10 г лімонену, після чого закривали отвір силіконовою пробкою (3, рис. 2.4). Для вилучення розчиненого у лімонені повітря проводили попеpемінне вакуумування – впускання аргону, операцію повторювали 5 разів.

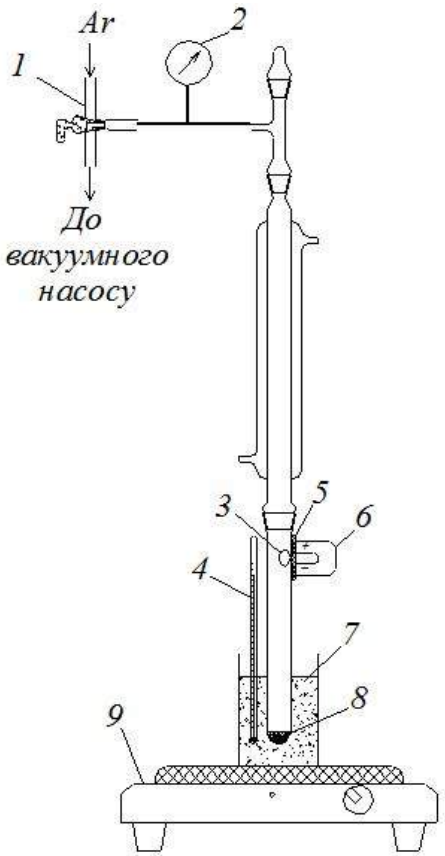


Рисунок 2.3 – Установка для активації каталізатора: 1 – вакуумний триходовий кран, 2 – вакуумний манометр, 3 – якір магнітної мішалки, 4 – термометр, 5 – теплоізолююча прокладка, 6 – магніт, 7 – пісочна баня, 8 – пробірка-реактор із каталізатором, 9 – електрична плитка

Проведення реакції. Ізомеризацію лімонену здійснювали в установці, зображеній на рис. 2.4. На магнітній мішалці з підігрівом (9) попередньо нагрівали масляну баню (6), заповнену силіконовим маслом, до температури 160-170°С, тримаючи установку при цьому над масляною банею для уникнення нагріву установки. Після досягнення заданої температури, установку занурювали у масляну баню та включали перемішування за допомогою магнітної мішалки (частота обертання 250 об/хв), після чого починали відлік часу. Реакцію продовжували впродовж 2-3-х год. Рідкі проби відбирали кожну годину, виймаючи пробку (3) та використовуючи скляний пробовідбирач, уникаючи потрапляння повітря у реакційне середовище. Останній працював лише на всмоктування за принципом шприца.

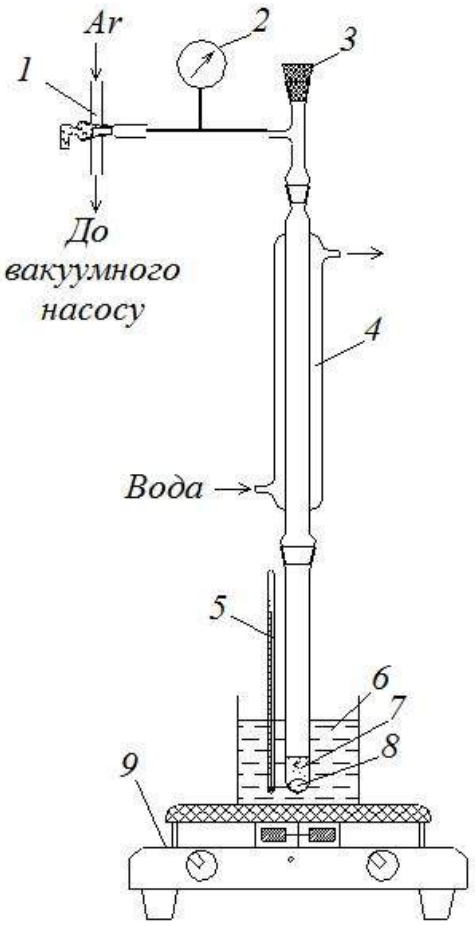


Рисунок 2.4 – Установка каталітичного перетворення лімонену: 1 – вакуумний триходовий кран, 2 – вакуумний манометр, 3 – силіконова пробка, 4 – зворотній водяний холодильник, 5 – термометр, 6 – масляна баня, 7 – реактор із реакційною сумішшю, 8 – якір магнітної мішалки, 9 – магнітна мішалка з підігрівом

Стабілізація тиску в реакційному середовищі. При випробуванні деяких зразків спостерігалось збільшення тиску в системі через утворення газоподібних продуктів реакції. При підвищенні тиску в системі в реакторі проводили стабілізацію тиску, обережно здійснювали вакуумування за допомогою вакуумного насосу до встановлення атмосферного тиску.

Аналіз продуктів реакції. Продукти конверсії лімонену визначали на газовому хроматографі Agilent 7890A з полум’яно-іонізаційним детектором, випаровувачем з розділенням потоків та капілярною колонкою J&W HP-5 (30 м, 0,32 мм, 0,25 мкм, (5%-феніл)-метилсилоксан). Зразки каталізату на аналіз (близько 0,05 г) відбирали або в ході реакції, або ж після її завершення, поміщали у віалу

об’ємом 4 см^3 та розчиняли у 3 см^3 *н*-гексану. Хроматографічний аналіз проводили за наступних умов: температура випаровувача – 250 °С; розділення потоків – 30:1; потік газу-носія (гелію) – 2,5 см^3/хв (режим сталого потоку); температурна програма термостату хроматографічної колонки – 70 °С/12 хв – нагрів до 180 °С зі швидкістю 120 °С/хв – нагрів до 320 °С зі швидкістю 35 °/хв; температура детектора – 250 °С; об’єм проби – 1 мкл. Концентрацію компонентів у складі каталізату розраховували як відношення площі відповідного піку до суми площ всіх піків, представлених на хроматограмі. Типову хроматограму продуктів каталітичного перетворення лімомену представлено на рисунку 2.5.

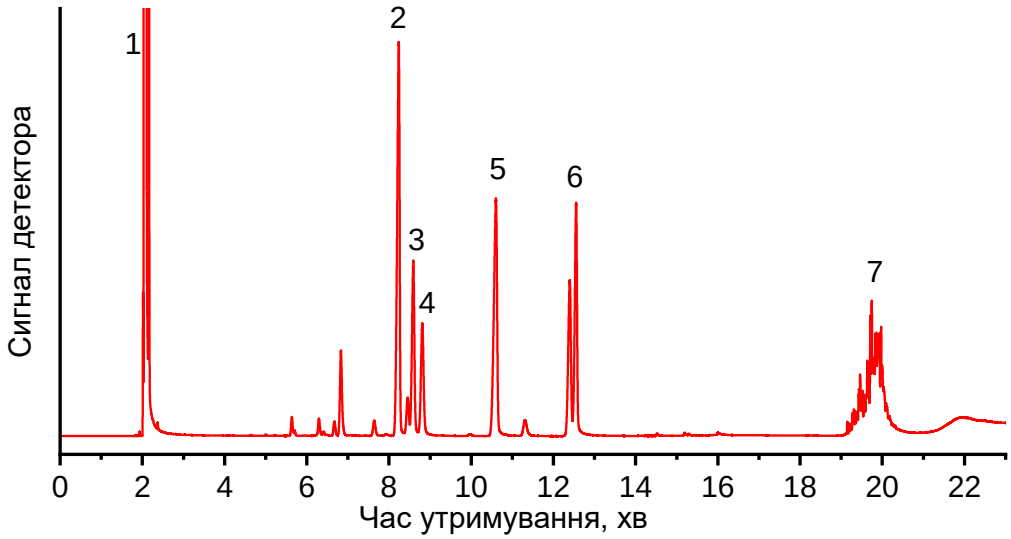


Рисунок 2.5 – Типова хроматограма продуктів конверсії лімонену: 1 – *н*-гексан (розчинник); 2 – *α*-терпінен; 3 – *пара*-цимол; 4 – D-лімонен; 5 – *γ*-терпінен; 6 – терпінолен; 7 – важкі продукти («димери»)

3 СИНТЕЗ КАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ ПРОМИСЛОВИХ ЦЕОЛІТІВ. ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ НА ОСНОВІ ПРОМИСЛОВИХ ЦЕОЛІТІВ У ПЕРЕТВОРЕННІ ГЛЮКОЗИ

3.1 Синтез зразків на основі синтетичних промислових цеолітів

3.1.1 Одержання водневих форм

Водневі форми цеолітів Y (фожазит), M (морденіт) та ZSM-5 було отримано на основі натрієвих форм. Для цього зразки модифікували іонним обміном: катіони натрію замінювали на катіони амонію. Для цього зразки заливали розчином нітрату амонію (3 моль/л) та термообробляли на водяній бані за 80 °С впродовж 3 год. Отримані амонійні форми відфільтровували та промивали дистильованою водою. Обмінні процедури повторювали тричі для Y and ZSM-5 та чотири рази – для морденіту. NH_4-форми цеолітів було прожарено в муфельній печі в атмосфері повітря за 550 °С впродовж 2 год після кожного обміну. Таким чином, було одержано водневі форми цеолітів HY, HM та HZSM-5.

3.1.2 Нанесення нікелю

Нікель було нанесено на зразки методом просочування. Для цього водневі форми цеолітів просочували водним розчином нітрату нікелю гексагідрату (1 моль/л), виходячи із розрахунку 5 % вмісту нікелю у зразках. Каталізатори просушували за 50 °С впродовж 5 год, після чого прожарювали 2 год за 400 °С. Відомо, що гексагідрат нітрату нікелю розкладається при температурах вище 300 °С до оксиду нікелю (II). В результаті було отримано три зразки: 5NiHY, 5NiHZSM-5 та 5NiHM. Крім того, аналогічним чином було отримано зразки із 15 % вмістом нікелю (15NiHY, 15NiHZSM-5 та 15NiHM).

3.1.3 Нанесення лантану

Лантан наносили на водневу форму цеоліту типу морденіту. Для цього зразок попередньо просушували та просочували за вологоємністю розчином нітрату

лантану гексагідрату із розразунку 5 % мас. вмісту лантану. Оскільки гексагідрат розкладається із утворенням оксинітрату лантану, то для попереднього зневоднення зразок вакуумували при 20 °С впродовж 6 год. Після цього зразок прожарювали при 780 °С впродовж 3 год. Так було отримано зразок НМ-La.

3.1.4 Синтез полікатіонних форм цеолітів

На основі цеоліту типу фожазиту було отримано три серії зразків.

Для одержання першої було здійснено наступну послідовність операцій. Вихідну натрієву форму піддавали трьом послідовним обмінам на кальцій. Для цього зразок спочатку обробляли водним розчином нітрату кальцію тетрагідрату (1,2 моль/л) у співвідношенні твердої до рідкої фази (Т:Р) 1 до 2. Обмін проводили у конічних колбах, розміщених у термостатованому струшувачі за 85-90 °С впродовж 1 год. Після цього слідували два йонні обміни на лантан. Для цього використовували розчин нітрату лантану гексагідрату (0,5 моль/л), співвідношення Т:Р=1:2, температура 85-90 °С, тривалість обміну – 2 год. Завершувалася хімічна модифікація зразка йонним обміном на катіони амонію за таких же температур та співвідношення Т:Р, однак із використанням розчину нітрату амонію (3 моль/л) впродовж 2 год.

Після кожного обміну проводили ультрастабілізацію зразка за 550 °С у муфельній печі впродовж 2 год у атмосфері повітря.

Хімічний склад (відсотки від обмінної ємності) одержаного зразка КА-2 був наступним $15NH_4$55La30CaNaY.

Принциповою різницею між одержанням першої та другої/третьої серії зразків була відсутність проміжних прожарювань. Для забезпечення максимального ступеня заміщення вихідного натрію на кальцій було використано чотири послідовних обміни тривалістю 1-2 год за 85-90 °С. Для цього використовували розчин нітрату кальцію тетрагідрату (1,5 моль/л), співвідношення Т:Р=1:2. Далі кальцій починали витісняти лантаном. Для цього проводили два йонних обміни з використанням нітрату лантану гексагідрату (1 моль/л) тривалістю 1,5-2 год за тих же температур та співвідношень Т:Р. Останнім був обмін на амоній.

Використовували розчин нітрату амонію (3 моль/л) впродовж 1-1,5 год. У результаті отримано два зразки $20NH_4 52La 28CaNaY$ (КА-31 та КА-36), в яких різниця у хімічному складі варіювалася в межах 1-2 % обмінних.

Зразок КА-31 було піддано термічній обробці за 200 °С впродовж 2 год у атмосфері чистої водної пари. При цьому отримано зразок КА-31-ТПО-200.

Синтез полікатіонного зразка на основі цеоліту типу Х. Спочатку проводили чотири послідовних обміни вихідного натрію на кальцій (2 год, 80-85 °С), використовуючи розчин нітрату кальцію тетрагідрату (1 моль/л), співвідношення Т:Р=1:2. Після цього здійснювали введення у зразок катіонів лантану (2 обміни) з використанням нітрату лантану гексагідрату (1 моль/л) тривалістю 2 год за тих же температур та співвідношень Т:Р. Завершальним був обмін на амоній із розчину нітрату амонію (1 моль/л) впродовж 1 год. У результаті отримано зразок КА-35. Хімічний склад останнього $17NH_4 60La 23CaNaY$.

Було також синтезовано лантанову форму цеоліту Y. Для цього вихідний NaY дегідратували впродовж 1 год при 400 °С, після чого проводили три послідовних обміни на лантан, використовуючи розчин з концентрацією 1 моль/л за 80-85 °С впродовж 3 год. Після кожного обміну проводили проміжну ультрастабілізацію у муфельній печі при 550 °С у атмосфері повітря впродовж 2 год. При цьому було отримано зразок LaNaY-3.

На основі цеоліту типу Х отримали також зразок RbX. При цьому NaX піддавали дворазовому обміну на катіон рубідію із 1 N водного розчину нітрату (співвідношення Т : Р = 1 : 5) за гідротермальних умов. Обміни проводили послідовно при 150 °С впродовж 2 год в обертовому автоклаві із нержавіючої сталі з проміжною відмивкою дистильованою водою. По закінченні процедури зразок ретельно відмивали дистильованою водою до відсутності іонів NO_3^- і висушували на повітрі.

3.2 Дослідження нікельвмісних синтетичних цеолітів

3.2.1 Кислотність

Кислотні властивості цеолітів визначаються наявністю кислотних центрів Бренстеда та Льюїса. Перші утворюються в результаті декатіонування, тоді як другі – виникають при дегідратації цеолітної гратки за термічної обробки, що веде до дегідроксилювання бренстедових центрів з утворенням трикоординованого алюмінію [89].

Кислотність зразків було досліджено з використанням ТПД аміаку та ІЧ-спектроскопії [90]. На рис. 3.1 наведено ТПД-спектри водневих форм цеолітів. Як відомо, розклад отриманих кривих десорбції з використанням функції Гауса дозволяє диференціювати кислотні центри за силою, включаючи кислотні центри середньої сили (десорбція аміаку при 350-450 ^{o}C) та сильні кислотні центри – десорбція за температур більше 450 ^{o}C [91].

Зразок НМ (рис. 3.1, крива 1) показує практично рівний спектр в температурному діапазоні з деяким переважанням середньо та сильнокислотної складової. Фожазитовий зразок HY характеризується десорбцією аміаку у широкому діапазоні температур зі значною кількістю слабких центрів та центрів середньої сили (рис. 3.1, крива 3). Однак, при аналізі кривих спектр має також і деяку високотемпературну область, що свідчить про існування у ньому і сильної кислотності. Однак, необхідно зробити кілька застережень. Оскільки дегідратація зразків проводилася до 500 °C, а ТПД спектри знімали до 650 °C, то високотемпературна область відображає не лише десорбцію аміаку, але й можливе дегідроксилювання поверхні. З іншого боку, аміак може сильніше утримуватися в малих содалітових комірках фожазиту. Це припущення підтверджується даними, одержаними в роботі [92], в якій було встановлено факт існування аміаку в протонованому та молекулярному вигляді при адсорбції на цеолітах.

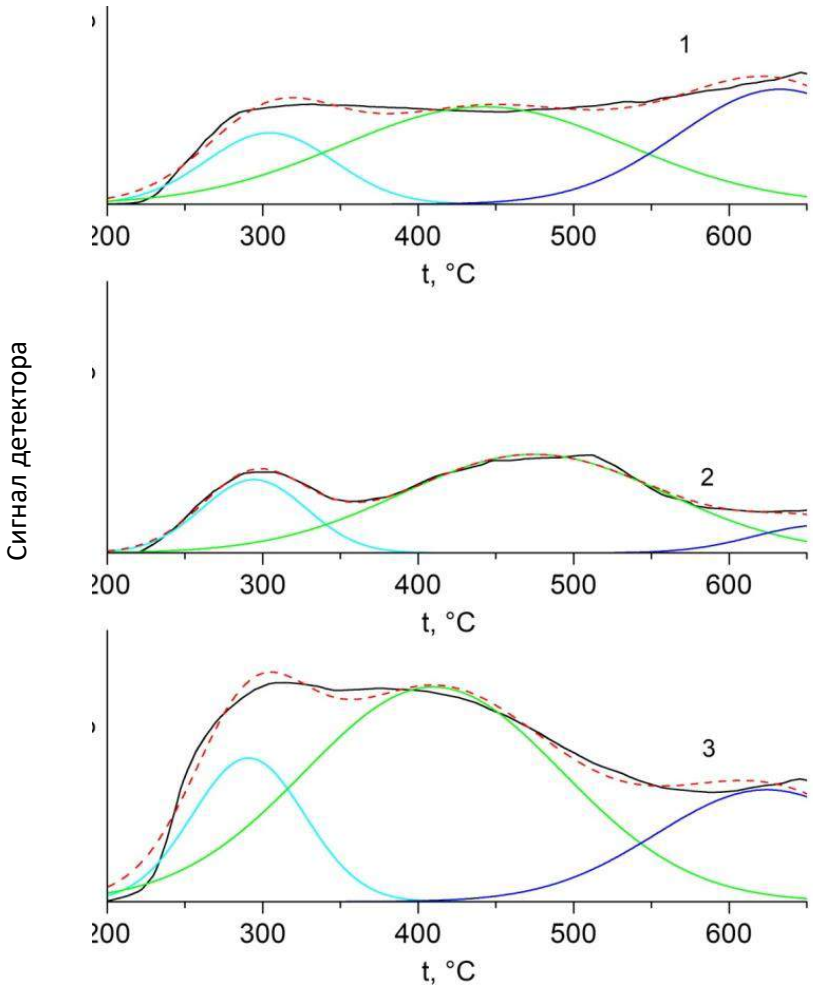


Рисунок 3.1 – Спектри ТПД аміаку: 1 – HM, 2 – HZSM-5, 3 – HY. Чорна крива – експериментальна; червона – апроксимація; зелена, бірюзова і синя – розрахункові

Спектр зразка HZSM-5 (рис. 3.1, крива 2) дещо відрізняється. Він має температурний максимум близько 475-500 °С, що дещо сильніше за центри середньої сили фожазиту. Високотемпературна частина ТПД спектра цього каталізатора дуже невиразна, що свідчить, швидше за все, про відсутність сильних кислотних центрів. Сумарне число кислотних центрів (табл. 3.1) у HZSM-5 0,44 ммоль/г, що більше, ніж для мезопористого ZSM-5 цеоліту (0,29 ммоль/г) [93].

Другий температурний максимум для HM та HZSM-5 розташований при вищих температурах (450 °С та 475 °С), ніж для HY (350 °С). Подібні криві було отримано і для нікельвмісних зразків. Температурні максимуми не змінилися, але число кислотних центрів зменшилося (табл. 3.1). У відповідності до розподілу

центрів за силою за даними з десорбції аміаку нікельвмісні каталізатори можна розташувати у ряд 5NiHY<5NiHZSM-5<5NiHM, тоді як за кількістю центрів вони займуть іншу послідовність 5NiHZSM-5<5NiHM<5NiHY.

Таблиця 3.1 – Число кислотних центрів цеолітних зразків за даними ТПД аміаку

Зразок	Число центрів на 1 г зразка, ммоль			
	Центри слабкої сили (T_{max1}=250-300 °C)	Центри середньої сили (T_{max2}=350-400 °C)	Сильні центри (T_{max3}=600-650 °C)	Сумарно
HM	0,13	0,39	0,16	0,68
HY	0,21	0,74	0,16	1,11
HZSM-5	0,09	0,32	0,02	0,44
5NiHM	0,15	0,36	0,19	0,63
5NiHY	0,14	0,50	0,10	0,74
5NiHZSM-5	0,08	0,20	0,02	0,30

В ІЧ-спектрах водневих форм трьох досліджуваних цеолітів (рис. 3.2) присутні три характерні смуги в області валентних коливань ОН-груп (3400-3800 $см^{-1}$).

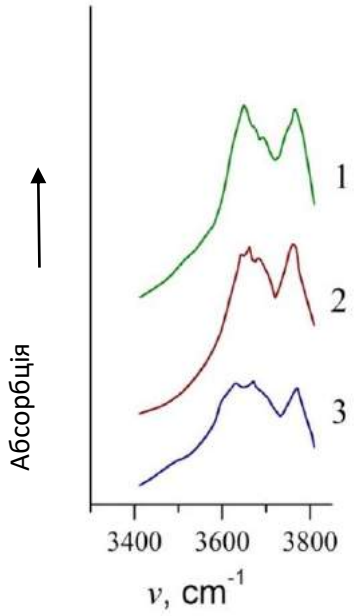


Рисунок 3.2 – ІЧ-спектри в області валентних коливань ОН-груп: HY (1), HM (2) та HZSM-5 (3)

Смуга при 3640 $см^{-1}$ відображає мостикові ОН-групи (центри Бренстеда), розташовані у цеолітних порожнинах [94, 95]. Друга смуга при 3750 $см^{-1}$ відображає некислотні термінальні SiOH-групи, локалізовані в місцях видалення алюмінію, що утворюються в результаті йонного обміну в кислотному середовищі [94, 96].

Використовуючи спектри в області хемосорбованого піридину, можна ідентифікувати кислотність Бренстеда та Льюїса (рис. 3.3).

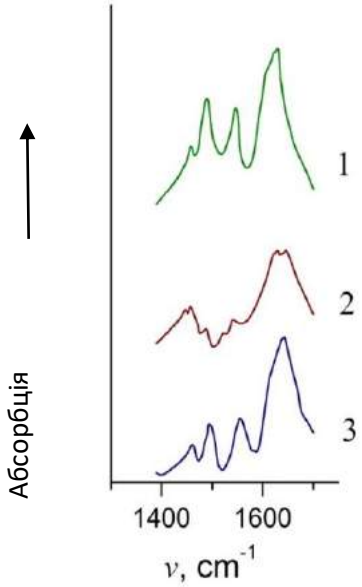


Рисунок 3.3 – ІЧ-спектри адсорбованого піридину на HY (1), HM (2) та HZSM-5 (3)

Сорбція піридину льюїсовими кислотними центрами характеризується смугою при 1450 $см^{-1}$, тоді як сорбція на бренстедових кислотних центрах – смугами при 1490 та 1545 $см^{-1}$ [96, 97]. Широка роздвоєна смуга при 1650 $см^{-1}$ для фожазиту та морденіту відноситься до сорбції як льюїсовими, так і бренстедовими центрами. У випадку ZSM-5 дана смуга не має двох піків, але є асиметричною. Складається враження, що зразок ZSM-5 характеризується переважно бренстедовою кислотністю та має найменшу льюїсову кислотність. Порівнюючи інтенсивність смуг при 1450 та 1545 $см^{-1}$ для трьох зразків, можна констатувати, що для морденітового каталізатора льюїсова кислотність є домінуючою. Остання

могла утворитися при дегідроксилюванні кислотних центрів Бренстеда та формуванні трикоординованого алюмінію при термічній обробці зразків.

ІЧ-спектри в області 400-1300 $см^{-1}$ (рис. 3.4) відображають коливання цеолітної гратки, що виникають у результаті коливань зв'язків Si–O–Si(Al), в алюмо- та кремнійкисневих тетраедрах [98]. Інтенсивна смуга при 1000 $см^{-1}$ відноситься до асиметричних коливань Si–O-Si(Al) груп. В області 600–800 $см^{-1}$ відображаються псевдо-граткові коливання, що виникають у наслідок коливань структурних одиниць тетраедрів, переважно кілець із тетраедрів [SiO_4] та [AlO_4]. Симетричні коливання Si–O–Al характеризуються смугами при 750-800 $см^{-1}$. Зі зростанням вмісту алюмінію має місце зсув у область нижчих частот для коливань кілець. Смуги, пов'язані із коливаннями п'яти та шестичленних кілець, спостерігаються в області 550-600 $см^{-1}$. Смуга валентних коливань Ni-O-Ni при 1100 $см^{-1}$ може перекриватися широкою смугою при 1000 $см^{-1}$.

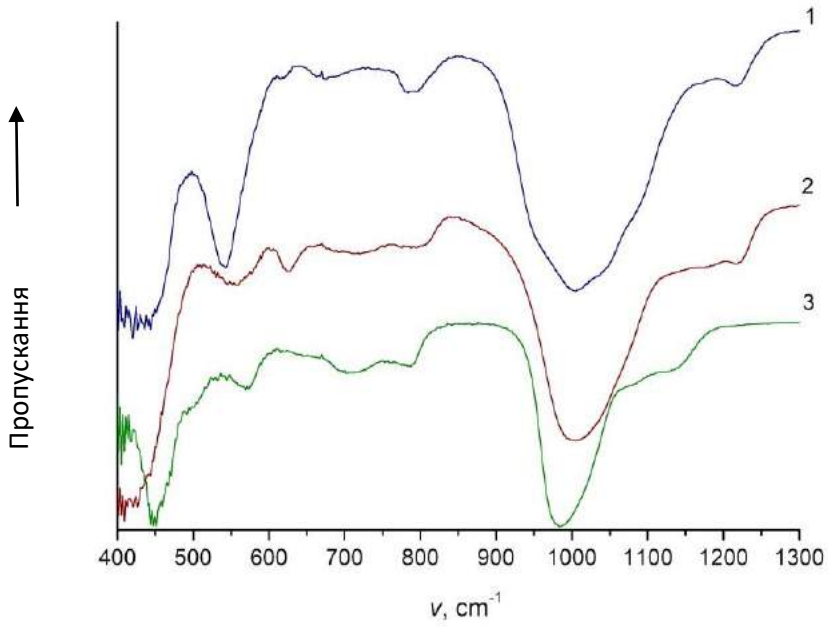


Рисунок 3.4 – ІЧ-спектри каталізаторів в області коливань цеолітної гратки:
1 – 5NiHZSM, 2 – 5NiHM, 3 – 5NiHY

3.2.2 Текстурні характеристики каталізаторів

На рис. 3.5 наведено ізотерми низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту для Н-форм та нікельвмісних каталізаторів [90]. Ізотерми для одного і того ж типу цеоліту подібні за формою. Загальна сорбційна ємність падає в результаті допування нікелем.

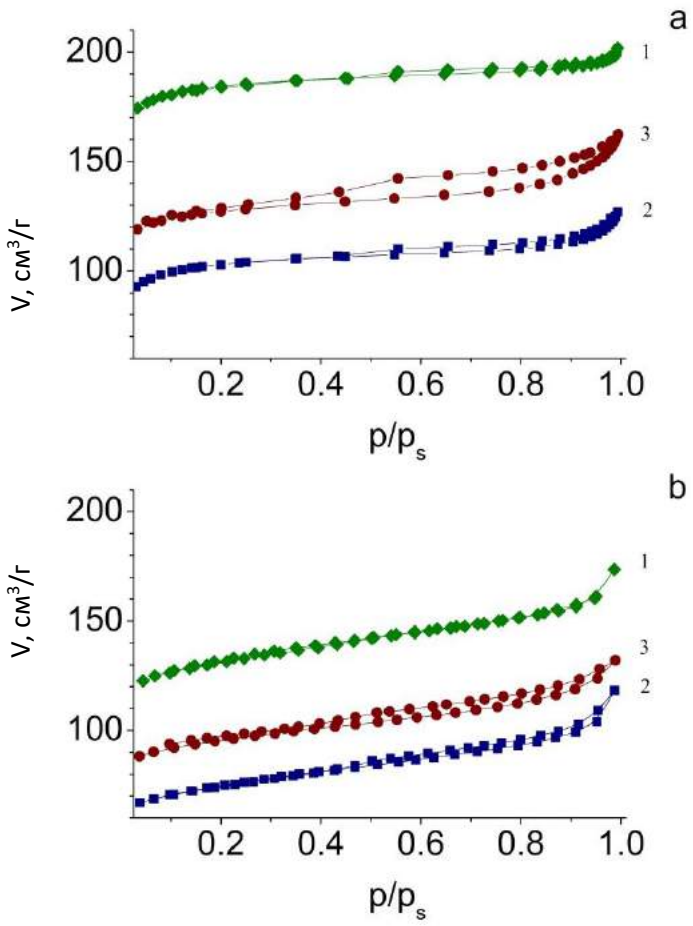


Рисунок 3.5 – Ізотерми низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту для Н-форм (а) та нікель-вмісних каталізаторів (б): 1 – Y, 2 – ZSM-5, 3 – M

В таблиці 3.2 наведено основні адсорбційні характеристики каталізаторів, а в табл. 3.3 вихідних натрієвих форм цеолітів. Каталізатор на основі фожазиту показує найбільше падіння як поверхні за БЕТ, так і поверхні мікропор після введення нікелю. Не виключено, що частинки оксиду нікелю у цьому зразку локалізуються переважно у мікропорах. Ізотерми для морденітових зразків показують виражену петлю гістерезису, тоді як Y та ZSM-5 демонструють суттєво меншу петлю

гістерезису, тобто в даному випадку в процесі декатіонування мали місце менші структурні руйнування. Це може бути причиною виникнення більшого числа льюїсових кислотних центрів у зразку НМ. Однак, жоден зі зразків не має суттєвої мезопористості. Ширина петель гістерезису зменшується після просочення нікелем.

Таблиця 3.2 – Адсорбційні властивості каталізаторів

Характеристика	Зразок					
	HY	HZSM-5	HM	5NiHY	5NiHZSM-5	5NiHM
Поверхня БЕТ, $м^2 г^{-1}$	645	361	445	486	272	353
Кумулятивна площа поверхні мезопор (BJH адсорбція), $м^2 г^{-1}$	49,0	47,3	53,6	59,3	55,4	48,2
Площа мікропор, $м^2 г^{-1}$	558	275	366	458	242	321
Об'єм мікропор, $см^3 г^{-1}$	0,248	0,122	0,162	0,205	0,114	0,141
Середній діаметр мезопор (4V/S), нм	3,8	4,9	5,9	5,8	6,5	6,3

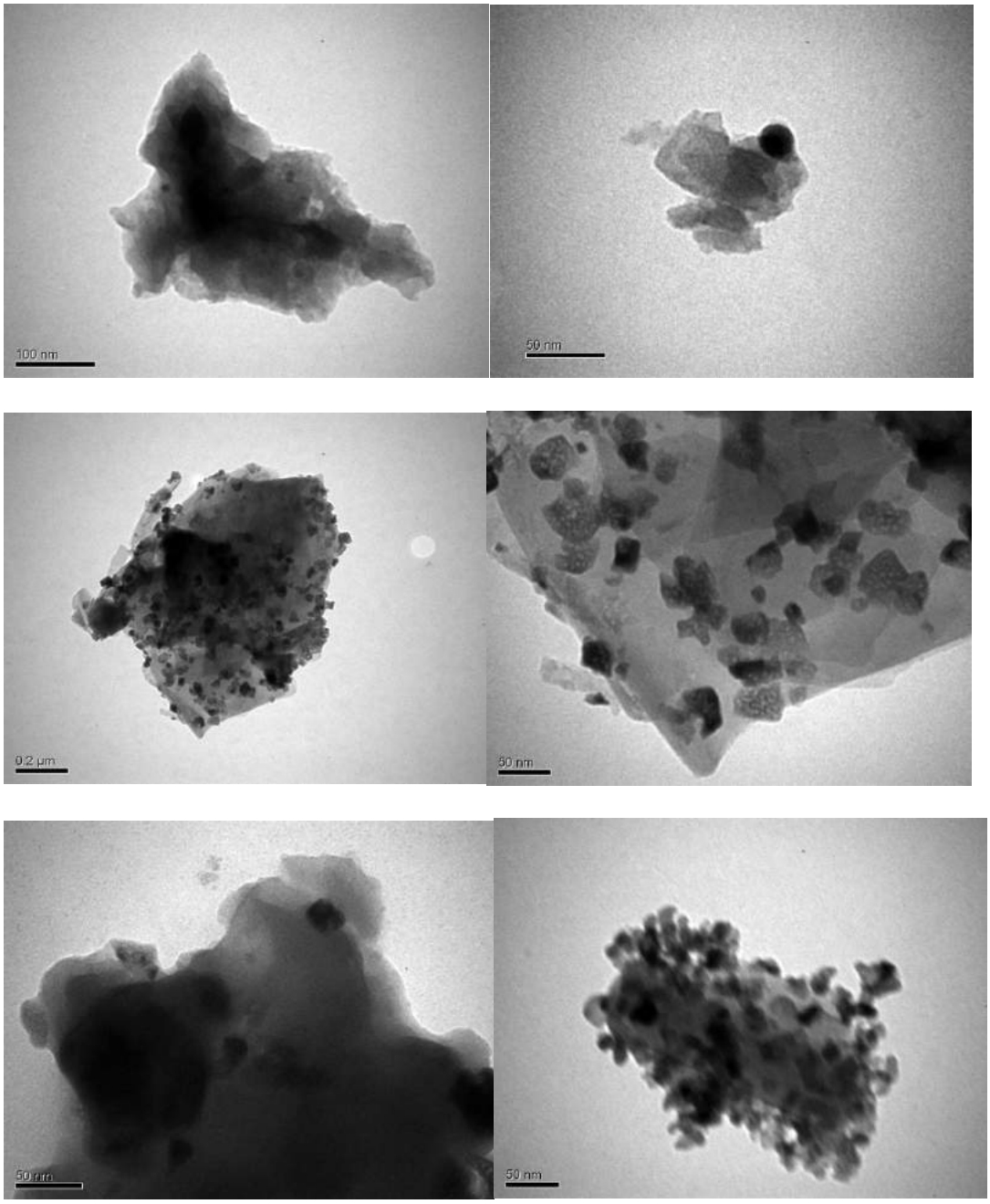
Таблиця 3.3 – Адсорбційні властивості вихідних натрієвих форм

Характеристика	Зразки	
	NaY	NaZSM-5
Поверхня за БЕТ, $м^2/г$	576	282
Поверхня мікропор, $м^2/г$	572	280
Об'єм мікропор, $м^3/г$	0,241	0,115
Діаметр пор середній, Å	1,66	-

Руйнування структури пентасилу та фожазиту, оцінене за ступенем падіння мікропористості, складає 3-5 %.

3.2.3 Трансмісійна електронна мікроскопія

На рисунках 3.6, 3.7 наведено мікрофотографії нікельвмісних зразків [90].



а

б

в

Рисунок 3.6 – ТЕМ-зображення каталізаторів 5NiHY (а), 5NiHZM-5 (б), 5NiHM (в)

Як видно із мікрофотографій на цеолітах було отримано частинки оксиду нікелю доволі різноманітного розміру. Так, найменше їх було спостережено на зразку 5NiHY, всього по кілька в полі зору. Це підтверджує припущення, зроблене

на основі адсорбційних даних про локалізацію останніх всередині мікропористої структури цеоліту. Частинки на 5NiHM та 5NiHZSM-5 розташовані відносно рівномірно по поверхні зразків та мають розмір від 10 нм до 40 нм. Причому на фото спостерігаються темніші та світліші частинки, що може бути свідченням неповного розкладу нітрату нікелю.

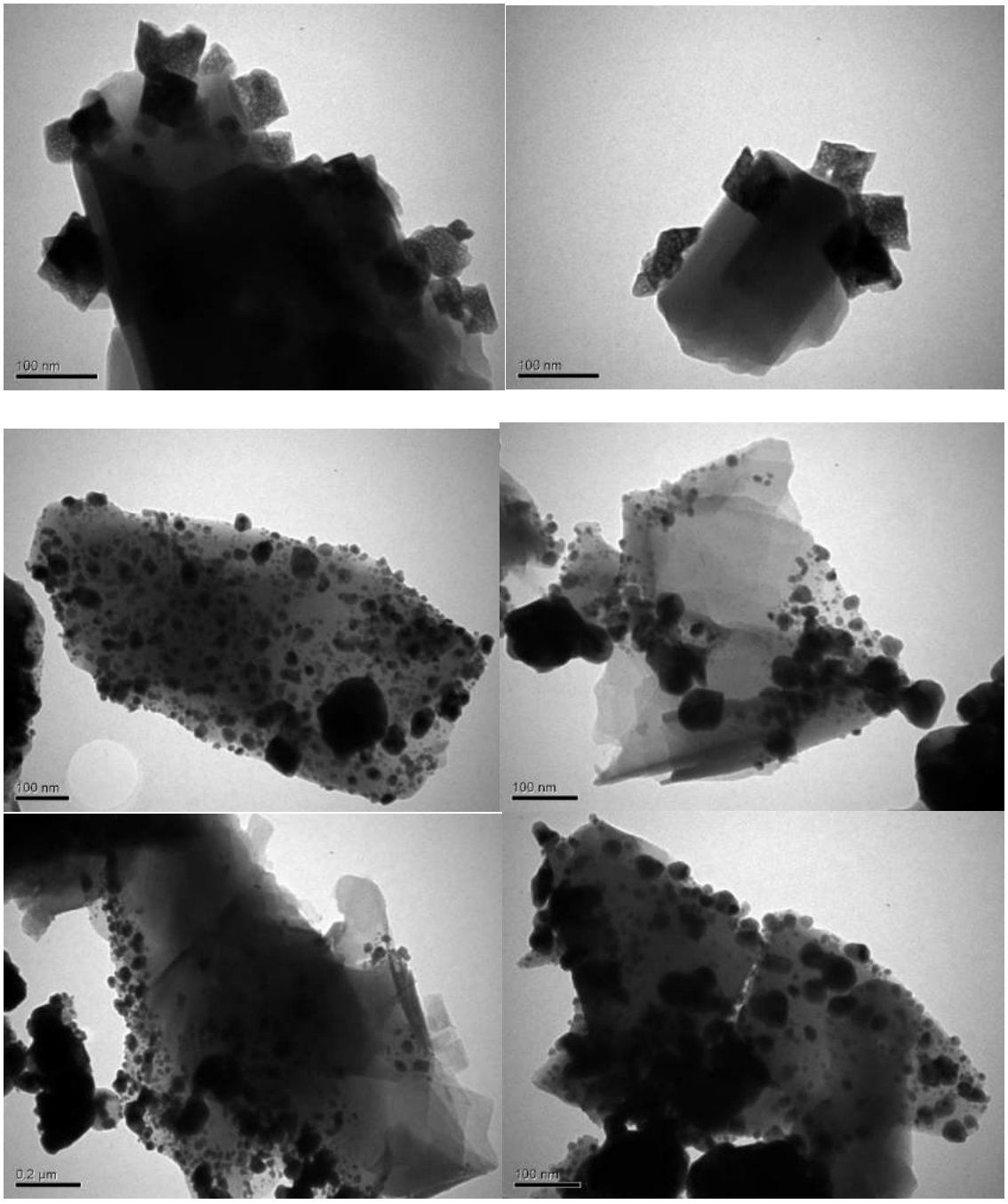


Рисунок 3.7 – ТЕМ-зображення каталізаторів 15NiHM (а), 15NiHZM-5 (б)

Розмір та локалізація оксиду нікелю у випадку 15 % його вмісту суттєво відрізняється (рис. 3.7). На зразку 15NiHM утворилися великі агломерати порядку 100-150 нм, тоді як на зразку 15NiHZSM-5 є багато дрібних часточок поруч із крупними. Однак у даному випадку на деяких кристалах спостерігається нерівномірність покриття поверхні.

3.3 Каталітичні дослідження

Активність водневих форм цеолітів та зразків з нікелем було досліджено у перетворенні глюкози [90].

Рідкі продукти, отримані при конверсії глюкози на нікельвмісних зразках, були світло-коричневого забарвлення та мали характерний карамелевий запах. Для всіх зразків із нікелем характерне практично повне перетворення глюкози (продукти дериватизації глюкози не зафіксовано за допомогою ГХ аналізу). Основними продуктами перетворення глюкози були 5-гідроксиметилфурфурол та олігомерні сполуки складної будови та змінного складу (гуміни) з високою молекулярною масою, які були зафіксовані за допомогою MAS-детектування. На рис. 3.8 наведено типову хроматограму ГХ визначення 5-ГМФ. Низькомолекулярні сполуки (молочна, левулінова, мурашина кислоти) представлені слідовими кількостями.

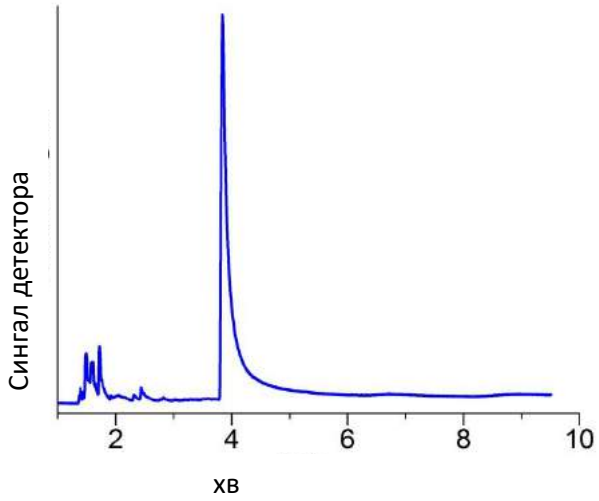


Рисунок 3.8 – Хроматограма продуктів перетворення глюкози

На рис. 3.9 представлено FTIR спектри рідких продуктів [90]. У спектрах наявні адсорбційні смуги, що відповідають коливанням зв'язків С-О у фуранових кільцях (1020 $см^{-1}$) [99], деформаційні коливання С=С-Н (1255 та 1390 $см^{-1}$), валентні коливання С=О зв'язків та планарні деформаційні коливання груп С-О-Н (1558 та 1635 $см^{-1}$). У спектрах також присутні валентні коливання зв'язків С-Н альдегідної групи (2900 $см^{-1}$) та валентні коливання С-Н у фуранових 5-членних кільцях (2990 $см^{-1}$). Крім того, існує інтенсивна широка смуга валентних коливань груп О-Н (близько 3300 $см^{-1}$). Початковий спектр розчину глюкози (спектр 4) має значно менше смуг поглинання, зокрема відсутні смуги на 1255 та 1390 $см^{-1}$ та 2900-3000 $см^{-1}$, що є свідченням утворення ГМФ.

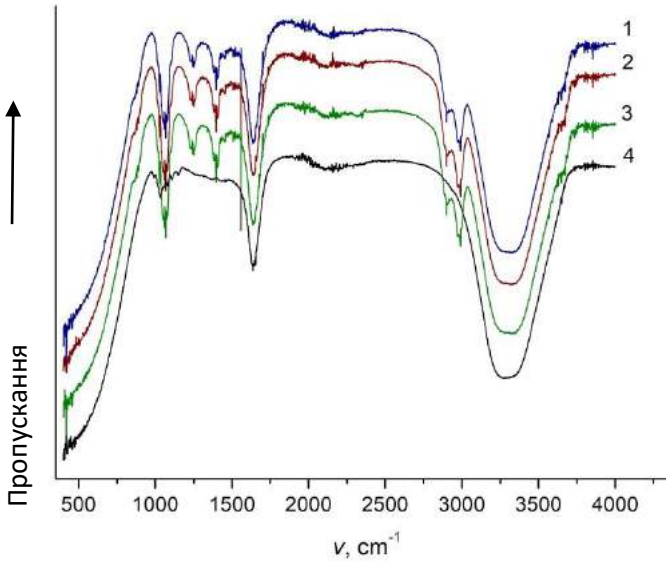


Рисунок 3.9 – FTIR спектри рідких продуктів перетворення, отриманих на цеолітних зразках: 1 – 5NiHZSM, 2 – 5NiHM, 3 – 5NiHY, 4 – вихідний розчин глюкози

У таблиці 3.4 наведено концентрації ГМФ у рідких продуктах та виходи ГМФ. Кожен дослід було повторено тричі.

Молярний вихід 5-ГМФ зростає в ряду 5NiHY, 5NiHZSM-5, 5NiHM від 8,5 % до 16 % у відповідності з аналізом ВЕРХ. Результати на цеоліті 5NiHZSM-5 близькі до отриманих на сульфатованому цеоліті HSO_3–ZSM-5 [40] в бінарній суміші

тетрагідрофуран/вода. Це свідчить, що у водному середовищі також можна отримати не гірші результати, як і в органічних розчинниках-екстрагентах.

Таблиця 3.4 – Вихід 5-ГМФ та його концентрації в рідких продуктах

Зразок	Аналіз ВЕРХ		ГХ аналіз	
	Концентрація, мг/мл	Вихід, %	Концентрація, мг/мл	Вихід, %
5NiHY	6,2	8,5	5,5±0,8	7,8±1,1
5NiHM	11,8	16,0	11,2±1,8	15,9±2,1
5NiHZSM-5	10,2	14,0	10,9±1,4	15,5±2,0
HY	-	-	8,0±0,7	11,3±1,0
HM	-	-	8,8±0,8	12,5±1,1
HZSM-5	-	-	2,4±1,0	3,4±1,4

Додавання нікелю суттєво по-різному вплинуло на активність цеолітів різних типів. У випадку фожазитового зразка модифікація нікелем спричиняє зниження активності, тоді як у випадку морденіту або ZSM-5 додавання нікелю призводить до підвищення активності, особливо значної для каталізатора 5NiHZSM-5. Таку поведінку можна пояснити наступними причинами. У відповідності до збільшення вмісту алюмінію цеолітні зразки можна розташувати в порядку зростання у ряд HZSM-5<HM<HY. Льюїсова кислотність зростає в тому ж порядку, оскільки у водневих формах вона представлена лише трикоординованим алюмінієм. Це підтверджується ІЧ-дослідженнями зразків. Тому HM та HY перетворюють глюкозу, а HZSM-5 практично ні. Модифікація HY нікелем веде до суттєвого падіння мікропористості та кислотності, визначеної за ТПД аміаку.

Останнє може бути спричинене погіршенням дифузії у порожнинах фожазиту після просочення. Як результат, молекули реагентів і продуктів не можуть проникнути всередину і залишити внутрішні пори зразка. У випадку зразка морденіту H-форма має люїсову кислотність, тому перетворює глюкозу до ГМФ. Додавання нікелю покращує процес. Використовуючи зразок HZSM-5, маємо

цеоліт з найвищим співвідношенням Si/Al та найменшим вмістом льюїсової кислотності серед досліджуваних цеолітів. Тому він не конвертує глюкозу до ГМФ. Імпрегнування нікелем сприяє покращенню його каталітичної активності.

Крім того, вихід 5-ГМФ вищий у присутності нікельвмісних каталізаторів із більшим розміром мезопор. Середній розмір мезопор для 5NiHY є найменшим (2,9 нм).

Виходячи з наведених вище припущень, складається враження, що баланс між кислотністю каталізатора та текстурними властивостями відіграє ключову роль у перетворенні глюкози у 5-ГМФ.

Спроба проведення процесу при 80 ^{o}C була невдалою: продукти конверсії були детектовані лише у слідових кількостях. Також гіршими були результати на зразках із 15 % вмістом нікелю. Одержані виходи склали до 9 %. Останнє могло бути спричинене особливостями розташування частинок нікелю на поверхні, які видно із ТЕМ зображень, а саме нерівномірністю розподілу їх по поверхні та утворенням великих агломератів.

На рис. 3.10 наведено спектри ЯМР ^{13}C продуктів реакції [90]. Було зафіксовано кілька груп характерних піків. Їх можна віднести наступним чином: сигнали, позначені від 1 до 6, відображають 5-ГМФ (C_1: 183, C_2: 154, C_3: 130, C_4: 114, C5: 164, C_6: 59 ppm); піки позначені 1α-6α і 1β-4β (спектр *a*), приписуються D-глюкозі та її аномерним конфігураціям (α- та β-форми) у водному розчині. Спектри *b* характеризуються більшою різноманітністю піків, що зумовлено наявністю серед продуктів окрім ГМФ розчинених гумінів та неперетвореної глюкози. Область, обведена пунктиром в спектрі b, вказує переважно на фрагменти гумінових структур з домішками неперетвореної глюкози. Фрагменти глюкози, пов'язані через C1α-C4α або C1β-C4β, представлені хімічними зсувами близько 100 ppm. Сигнали, позначені зірочками, вказують на 5-ГМФ-фрагменти в структурі гумінів. Прогнозовану структуру останнього (рис. 3.11) можна вважати подібною до запропонованої в літературі [100, 101].

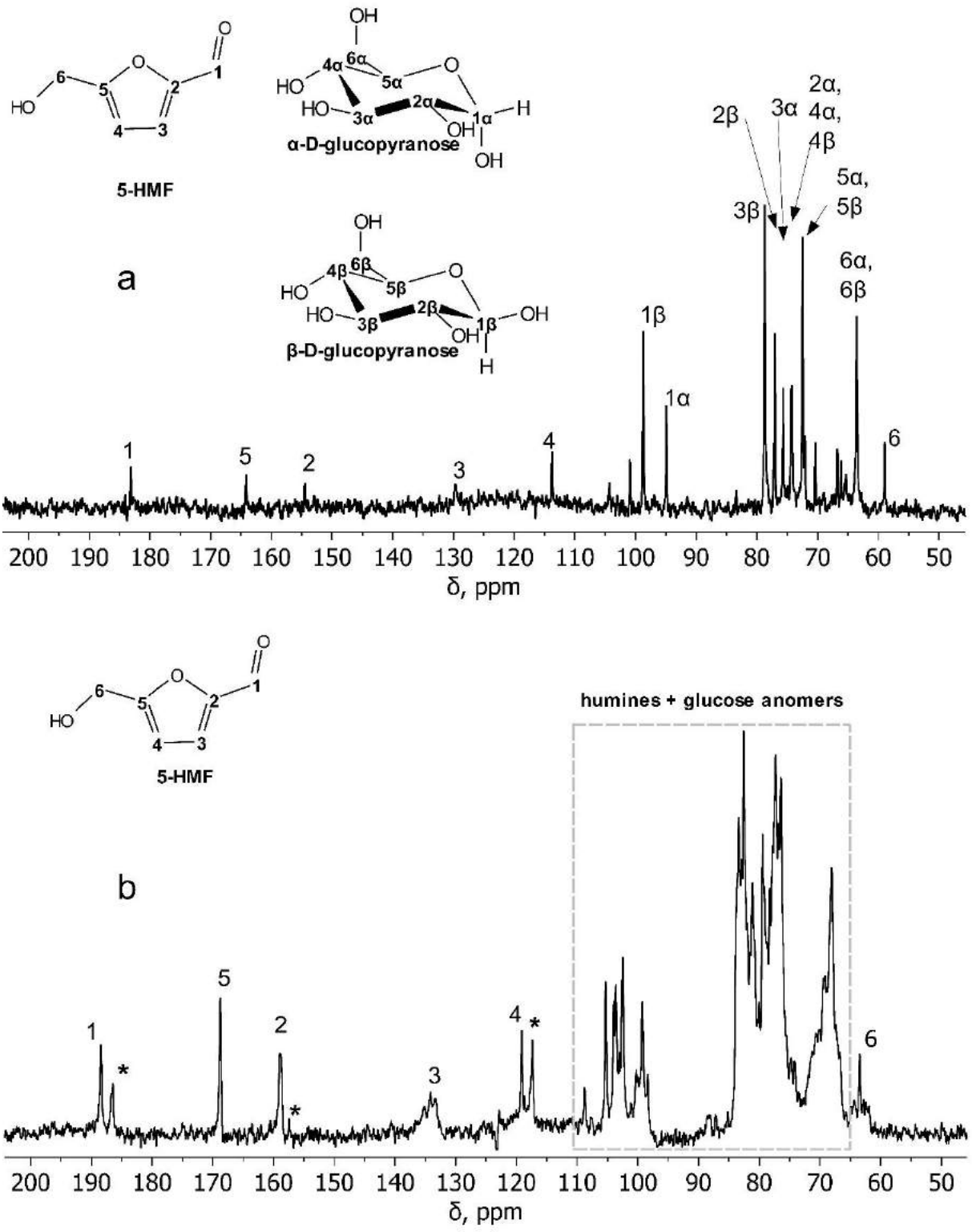


Рисунок 3.10 – Спектри ЯМР ^{13}C рідких продуктів реакції: **a** – продукти з низьким вмістом розчинних гумінів; **b** – продукти з високим вмістом розчинних гумінів

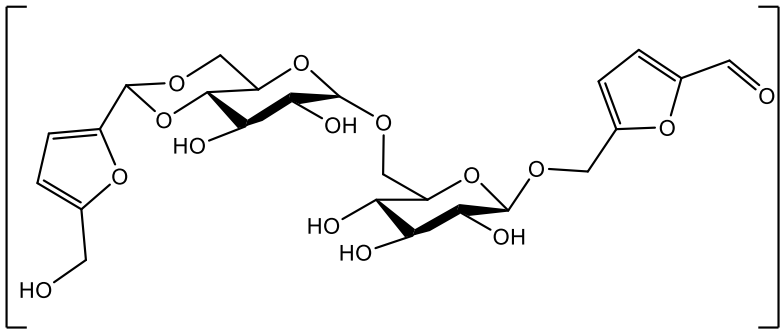


Рисунок 3.11 – Гіпотетична схема утворених гумінових сполук

3.4 Вивчення дезактивованих каталізаторів

3.4.1 ІЧ-спектральні дослідження

Нікельвмісні каталізатори після реакції мали темно-коричневе забарвлення. На рис. 3.12 приведено FTIR спектри дезактивованих зразків. Частина спектра в області нижчих частот не може бути використана для ідентифікації відкладень, оскільки у спектрі присутня інтенсивна смуга при 1000 $см^{-1}$, спричинена асиметричними коливаннями Si–O-Si(Al) груп цеолітної гратки.

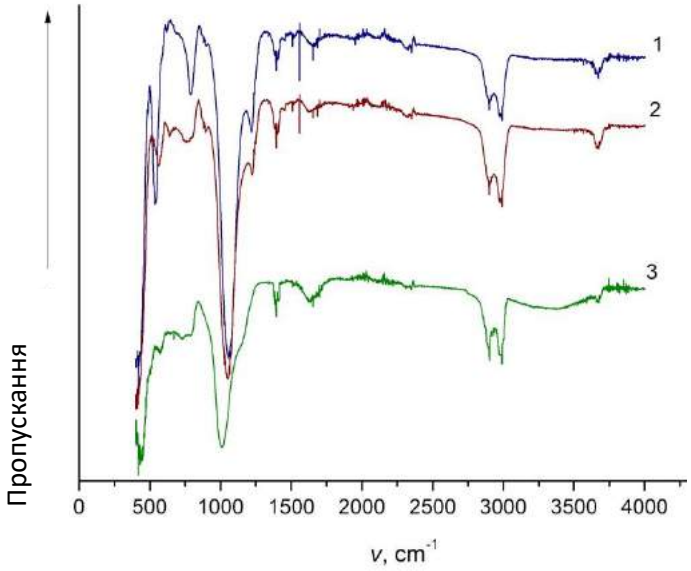


Рисунок 3.12 – FTIR спектри дезактивованих зразків: 1 – 5NiHZSM, 2 – 5NiHM, 3 – 5NiHY

У спектрах наявні дві чіткі смуги при 1385 $см^{-1}$ та 1650 $см^{-1}$, що відображають деформаційні коливання С-Н-зв’язків альдегідної групи та валентні коливання зв'язку С=О. Однак, на відміну від рідких продуктів, відносна інтенсивність останньої смуги поглинання значно нижча. Це спричинено, очевидно, тим, що в гумінах, які осідали на каталізаторах, значно менше зв’язків С=О. Валентні коливання С-Н відображаються у спектрах смугами при 2900 $см^{-1}$ та 2990 $см^{-1}$. Цікавим моментом є наявність смуги при 3650 $см^{-1}$, яка характеризує кислотність Бренстеда цеоліту, що, очевидно, відображає неповну дезактивацію кислотних центрів Бренстеда каталізаторів. Інтенсивність останнього менша у випадку каталізатора 5NiHY, що може свідчити про його вищий ступінь дезактивації.

Таким чином, в даній серії зразків морденітовий каталізатор виявився найкращим у конверсії глюкози до 5-ГМФ. Серед досліджуваних зразків він має найкраще співвідношення між кислотними центрами Льюїса та Бренстеда і найкраще працює як біфункціональний каталізатор.

3.4.2 Термогравіметрія

При нагріванні зразків на ДТА кривих (рис. 3.13) [90, 102] спостерігаються два процеси – ендотермічний процес дегідратації та екзотермічний процес горіння відкладень. Останній представлено двома максимумами для 5NiHY та трьома для 5NiHM, 5NiHZSM-5. Температурні максимуми для фожазитового зразка склали 330 ^oC та 455 ^oC, тоді як для морденіту це 330 ^oC, 425 ^oC та 440 ^oC, а для високомодульного цеоліту ZSM-5 – 340 ^oC, 385 ^oC та 430 ^oC. Останній максимум є гострим піком для ZSM-5 та морденіту, для якого, крім того, спостерігається роздвоєння.

Процес втрати зразками води характеризується широкою ендотермічною зоною, що відповідає втраті фізично адсорбованої води в цеолітах [102-105]. Вода із пор каталізаторів видаляється в температурному діапазоні від 20 ^oC до 200 ^oC для широкопористих цеолітів (фожазит та морденіт) та від 20 ^oC до 250 ^oC – для ZSM-5.

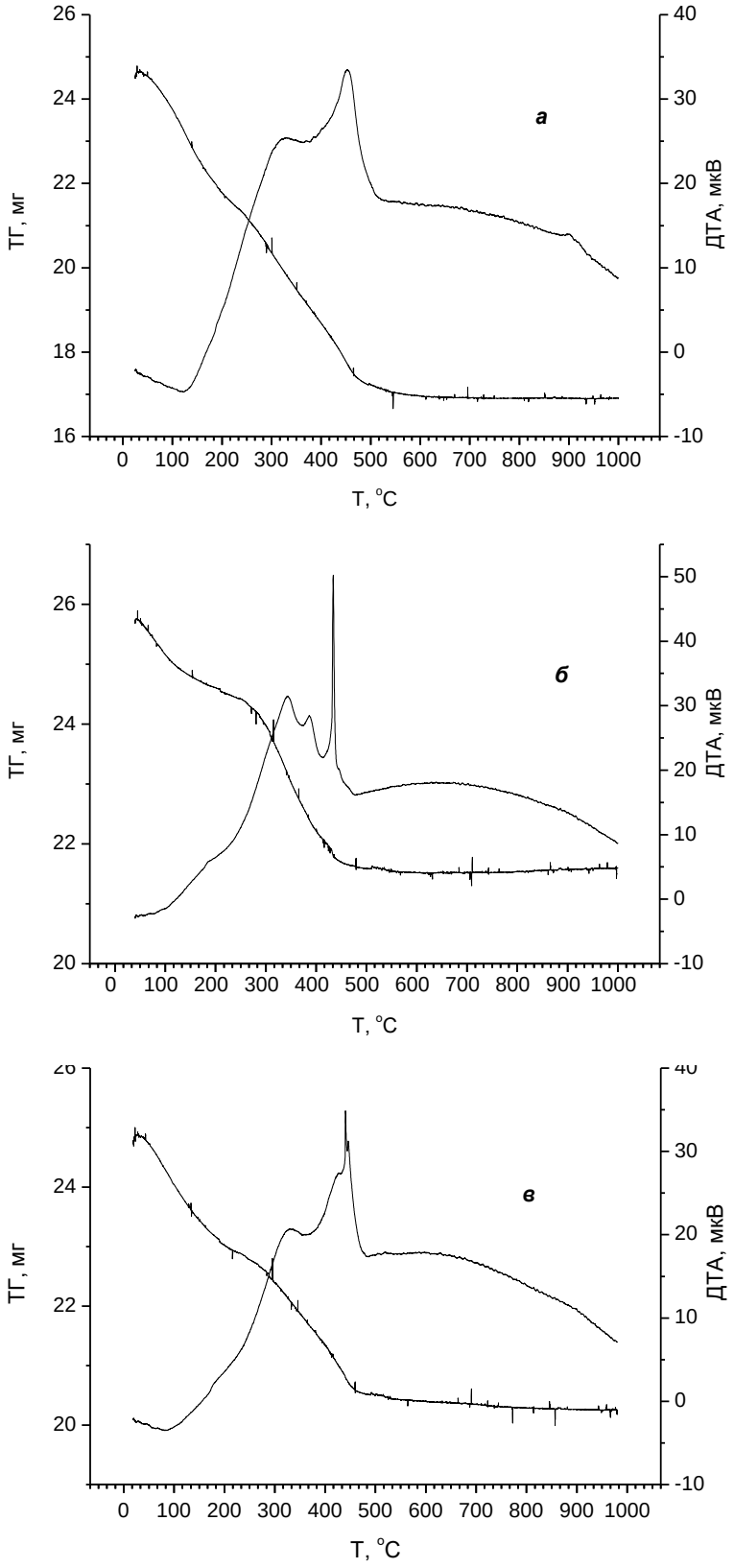


Рисунок 3.13 – Криві диференційного термічного аналізу та термогравіметрії зразків цеолітів: а – 5NiHY, б – 5NiHZSM-5, в – 5NiHM

Для 5NiHY and 5NiHM характерне рівномірне зменшення маси зразків до 450 °С, що свідчить про близьку швидкість дегідратації та вигоряння, тоді як у випадку 5NiHZSM-5 процес дегідратації є повільнішим за процес горіння.

Цеоліти високомодульні, зокрема, їх водневі форми, як відомо, є доволі термостабільними матеріалами [106]. Як видно із ДТА кривих, вони не зазнають структурних руйнувань за температур до 1000 °С. Лише для фожазитового зразка спостерігається фазовий перехід без зміни маси в області 900-1000 °С. Gonçalves та ін. [107] методом ДТА також було спостережено зміни у фазовій структурі цеоліту Y у подібному температурному діапазоні (950–1150 °С).

Загалом втрата маси зразками за рахунок дегідратації та горіння відкладень виглядає цілком закономірною (табл. 3.5). Найбільше вологи втрачає фожазитовий зразок – 12 %, 5NiHZSM-5 та 5NiHM втрачають по 6 та 8 % мас., відповідно. Це менше, ніж характерно для чистих цеолітів даних типів, що спричинено частковим заповненням пористого простору вуглистими відкладеннями і, відповідно, меншою сорбційною ємністю.

Таблиця 3.5 – Втрата маси дезактивованими зразками

№ пп	Зразок	Дегідратація, мг	Горіння, мг	Загальна втрата, мг
1	5NiHY	3,1	4,5	7,6
2	5NiHM	1,9	2,9	4,8
3	5NiHZSM-5	1,4	2,8	4,2

Для всіх зразків у процесі горіння втрачається більша маса, ніж при дегідратації, хоча абсолютна кількість переважає у випадку фожазиту. NiHY характеризується 30 % падінням маси, тоді як для 5NiHM та 5NiHZSM-5 – це 20 та 15 %, відповідно. Фактично вдвічі вищим є і вміст коксових відкладень на фожазиті (18 % мас.), коли з 5NiHM та 5NiHZSM-5 було випалено близько 10 % мас. Очевидно, широкопористий фожазит, що вміщує найбільшу кількість кислотних

центрів через найнижчий алюмосилікатний модуль, найбільш схильний до накопичення у великих порожнинах гумінів – коксових прекурсорів. Цікаво, що для усіх трьох зразків основна маса коксу вигоряє до 450 °С, але повністю горіння припиняється при 550 °С у випадку меншої кількості коксу та при 600 °С – при його більшому вмісті на фожазиті.

Дані температури горіння є доволі низькими. В табл. 3.6 приведено результати кінетичних розрахунків.

Таблиця 3.6 – Параметри процесу горіння на відпрацьованих каталізаторах

Параметри	Температурний інтервал, °С			
	120-220	220-360	360-425	425-490
5NiHY				
T_{max}, °С	190	330	-	455
E_a, кДж/моль	15	25	45	120
Втрата маси, %	7,3	9,1	4,3	4,1
5NiHZSM				
T_{max}, °С	185	340	385	430
E_a, кДж/моль	20	35	50	115
Втрата маси, %	1,8	6,5	2,9	1,6
5NiHM				
T_{max}, °С	180	330	425	440
E_a, кДж/моль	15	30	40	130
Втрата маси, %	3,5	4,7	3,3	1,8

Найнижчою є енергія активації дегідратації, що склала 15–20 кДж/моль. Доволі низькі значення E_a (25–50 кДж/моль) горіння в інтервалах температур 220–360 °С та 360–425 °С, що може бути спричинено перебігом каталізованого нікельвмісними цеолітами низькотемпературного окиснення. Так, відомо, зокрема, що глибоке окиснення CO на Ni-Al-каталізаторах реалізується з незначними енергіями активації E_a=30–50 кДж/моль при низьких температурах [108]. Скоріше

за все в першу чергу окиснюються кисневмісні фрагменти гумінових молекул. Окиснення ж залишкових вуглеводневих структур, очевидно, вимагає вищих температур та вищих E_a до 115–130 кДж/моль. Однак, останні все ж нижчі за E_a горіння класичного важкого коксу, які складають 160–200 кДж/моль [109].

Кокс на досліджених зразках можна уподібнити «легкому» вуглеводневому коксу за класифікацією Guisnet M. та Magnoux P. [110], оскільки «важкий», збіднений воднем кокс, як відомо, горить за температур вище 550–650 °С. Природа вуглистих відкладень, що утворюються при конверсії карбогідратів, потребує більш детальних подальших досліджень, однак, «легкість» такого коксу забезпечується, очевидно, не лише воднем, але й високим вмістом кисню у його структурі. Це свідчить, що класичні коксові відкладення в даному процесі не були утворені, тобто відбувається лише зародження прекурсорів коксу – гумінових сполук, які подальших процесів перетворення та ущільнення не зазнають.

3.5 Дослідження полікатіонних форм цеолітів

3.5.1 Фізико-хімічні властивості каталізаторів

Використання катіонів кальцію та, особливо, лантану дозволяє збільшити вміст льюїсової кислотності у зразках, оскільки багатозарядні катіони, зокрема, рідкісноземельні елементи мають велику кількість вільних орбіталей. Найбільше катіонів можна ввести у фожазит як цеоліт з найвищим алюмосилікатним модулем. Тому було обрано для дослідження полікатіонні форми цеоліту типу фожазиту як такі зразки, що мають посилену льюїсову складову кислотності.

Кислотні властивості полікатіонних зразків КА-35 та КА-36, ультрастабілізованого зразка КА-2, а також полікатіонного зразка КА-35 прожареного при 350 °С, представлено на рис. 3.14 у вигляді спектрів ТПД аміаку.

Як видно, ТПД спектр зразка КА-36 має три характерні максимуми десорбції – 300 °С, 380 °С та 480 °С. У результаті термопарообробки за відносно м’яких умов відбувся певний перерозподіл кислотних центрів. Спектр зразка КА-31-ТПО-200 вже має лише два максимуми десорбції – близько 300 °С та 480 °С. Крім того,

помітно зросла кількість слабких кислотних центрів та трохи зросла кількість сильних кислотних центрів. Ці особливості можуть бути пов'язані зі спостереженим у дисертаційній роботі Яковенко А.В. [111] перерозподілом кислотних центрів у результаті ТПО, коли методом ^{1}H MAS ЯМР було встановлено, що ТПО за 200 °С сприяє деякому зростанню кількості бренстедових кислотних центрів та суттєвому збільшенню частки ОН-груп при катіонах лантану. Беручи це до уваги, можна припустити, що незначне збільшення кількості бренстедових кислотних центрів відбивається зростанням інтенсивності третьої смуги при 480 °С, а зростання ОН-груп при лантані – інтенсифікацією першої смуги при 300 °С.

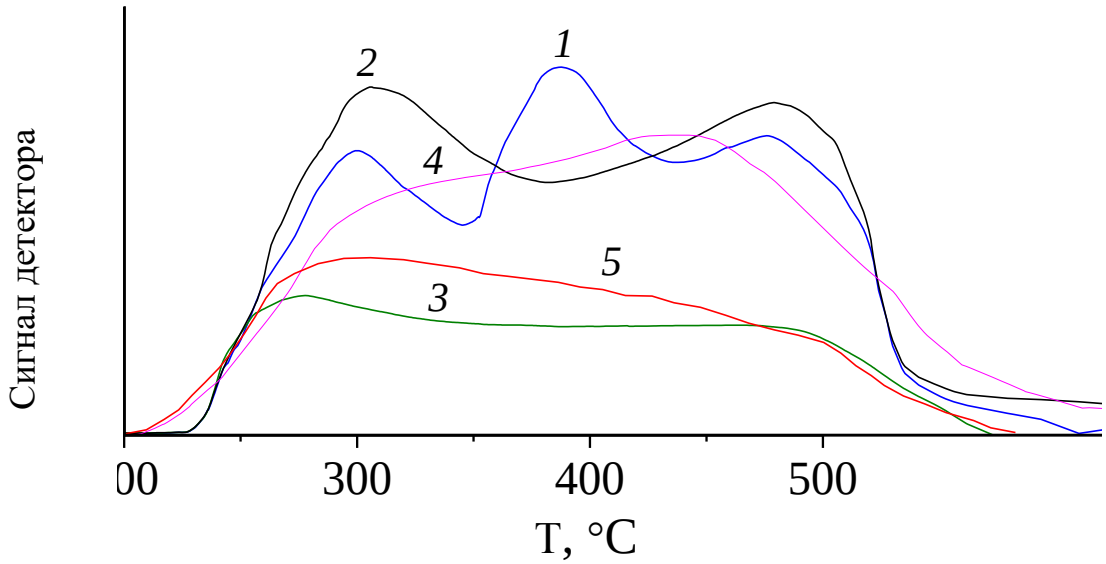


Рисунок 3.14 – Криві ТПД аміаку зразків КА-36 (1), КА-31-ТПО-200 (2), КА-2 (3), КА-35 (4), КА-35-350 (5)

Суттєво менше (в 2-3 рази) кислотних центрів вміщують зразки, що пройшли ультрастабілізацію. При цьому зразок LaNaY-3 має єдиний температурний максимум близько 350 °С, а для КА-2 спектр кислотності доволі розмитий зі слабким максимумом при 250 °С. Зразок КА-35 має на 9 % менше кислотних центрів, ніж КА-36, що може бути зумовлено нижчим вмістом катіонів NH_4^+ у його складі.

Порівняно зі зразками пентасильної та морденітової основ дані фожазитові каталізатори мають вдвічі більшу загальну кількість центрів (табл. 3.7).

Таблиця 3.7 – Кількість кислотних центрів у зразках

Зразок	Число цетнрів, ммоль/г			
	200–350 °С	350–450 °С	450–550 °С	Разом
КА-36	0,58	0,52	0,54	1,63
КА-31-ТПО-200	0,68	0,39	0,58	1,65
КА-2	0,27	0,23	0,15	0,65
КА-35	0,45	0,50	0,56	1,51
КА-35-350	0,33	0,29	0,15	0,77

На рис. 3.15 представлено ІЧ-спектри в області валентних коливань ОН-груп та в області поглинання хемосорбованого піридину. Для всіх зразків характерна наявність однакових смуг поглинання в обох областях, але різної інтенсивності. Смуга при 3650 $см^{-1}$ є по суті аналітичною на бренстедові кислотні центри, тоді як при 3550 $см^{-1}$ відображає ОН-групи при катіонах лантану. Зразки КА-36 та КА-31-ТПО мають переважання інтенсивності бренстедових центрів, тоді як для LaNaY та КА-2, що зазнали проміжних ультрастабілізацій, відбулася інверсія інтенсивностей – з переважанням смуги при 3550 $см^{-1}$, очевидно, через зростання частки позаграткового алюмінію. Викладене підтверджується і спектрами сорбованого піридину. Для КА-36 та КА-31-ТПО спостерігається деяке переважання за інтенсивністю смуги при 1550 $см^{-1}$ (бренстедові центри), тоді як для LaNaY та КА-2 переважає інтенсивність смуги при 1450 $см^{-1}$ (льюїсові кислотні центри). Слід звенути увагу на те, що за хімічним складом, зокрема, вмістом катіонів лантану зразки серій КА-31, КА-36 та КА-2 дуже близькі, тому такий перерозподіл інтенсивностей може бути пов'язаний виключно із виникненням структурних дефектів – позаграткового алюмінію і його вкладом як льюїсових кислотних центрів. За падінням співвідношення кількості центрів Льюїса до

центрів Бренстеда зразки можна розташувати у наступний ряд: КА-35-350 (L:B>>1) – КА-2 (L:B>1) – КА-35 (L:B≥1) – КА-36-ТПО (L:B≤1) – КА-36 (L:B<<1).

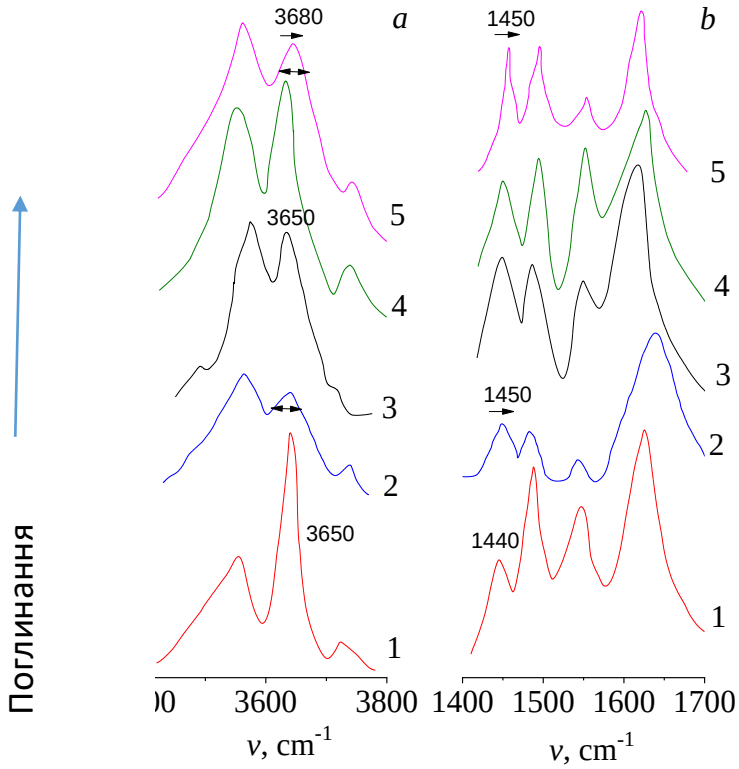


Рисунок 3.15 – ІЧ-спектри в області валентних коливань ОН-груп (а) та в області поглинання хемосорбованого піридину (б): 1 – КА-36, 2 – КА-2, 3 – КА-35, 4 – КА-31-ТПО, 5 – КА-35-350

Текстурні властивості зразків визначали за низькотемпературною адсобрцією/десорбцією азоту. Основні характеристики зведено у табл. 3.8.

Закономірно, що в процесі модифікування зразків шляхом гідротермального іонного обміну відбувається зменшення питомої поверхні зразків за БЕТ, а також поверхні мікропор. Також спостерігається падіння об’єму пор. Судячи зі зміни поверхні мікропор у випадку зразків, одержаних без значного термічного навантаження (гідротермальний синтез до 100 ºС), руйнування цеолітної фази складає до 10 %, тоді як використання високих температур сприяє руйнуванню 30-35 % цеолітної фази.

Ізотерми адсорбції для більшості зразків (рис. 3.16) є ізотермами “ленгмюрівського” типу або типу I за класифікацією IUPAC, що є характерними

для мікропористих об’єктів, зі значним зростанням адсорбції при низьких значеннях p/p_s. Лише для зразків КА-31-ТПО та LaNaY-3 характерна поява гістерезисної петлі, що свідчить про перебіг капілярної конденсації у мезопорах. Крім того, у КА-31 більша частка мезопор та більша зовнішня поверхня зразків.

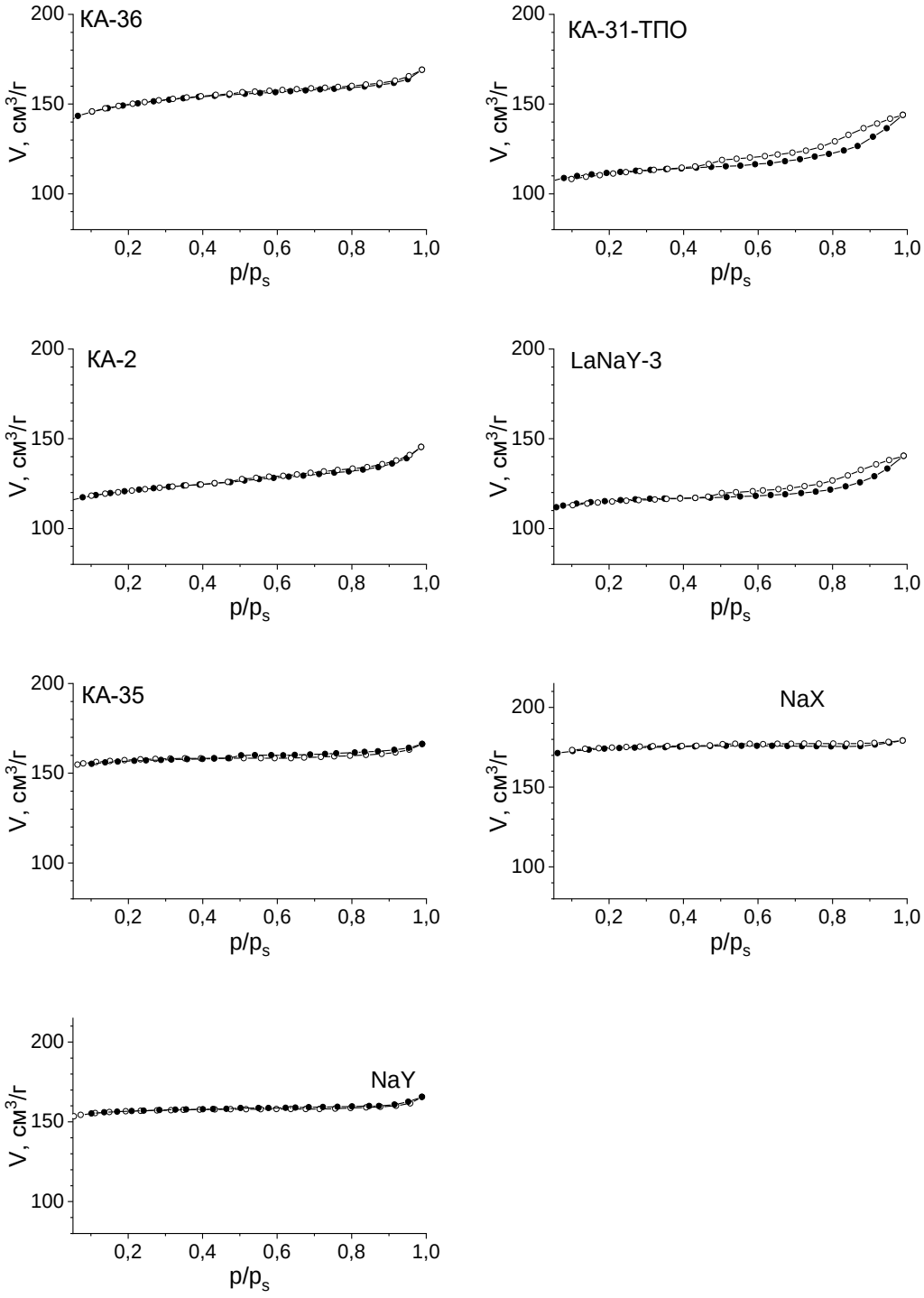


Рисунок 3.16 – Ізотерми низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту на полікатіонних зразках та їх вихідних натрійових формах

Таблиця 3.8 – Адсорбційні властивості зразків

Зразок	S^{BET}, $м^2/г$	S^t, $м^2/г$	S^t_{micro}, $м^2/г$	V_Σ, $см^3/г$	V^t_{micro}, $см^3/г$	V_{micro}/V_Σ, %	R^{DFT}, нм	R, нм	R^{BJH}, нм
NaY	576	4,1	572	0,256	0,241	94,1	1,09	0,89	1,66
КА-36	528	12,7	515	0,262	0,233	88,9	1,53	0,99	1,65
КА-31-ТПО-200	413	32,8	380	0,223	0,156	70,0	2,64	1,08	2,42
КА-2	446	23,1	423	0,225	0,181	80,4	2,64	1,01	1,99
LaNaY-3	422	16,4	405	0,217	0,171	78,8	2,64	1,03	2,20
NaX	615	7,9	608	0,277	0,267	96,4	1,01	0,90	1,51
КА-35	572	7,2	565	0,257	0,240	93,4	2,64	0,90	3,06

3.5.2 Дегідратація глюкози

3.5.2.1 Одержання 5-ГМФ у водному середовищі

Перетворення 10 % мас. розчину глюкози при 160 °С на зразку НМ-La показало погані результати [112]. Вихід ГМФ всього 2,1 % мас. при 94 % конверсії глюкози. Такий результат виявився навіть гіршим за конверсію глюкози без каталізатора, при якій зафіксовано 4,7 % виходу ГМФ, однак, при 48 % конверсії.

Перетворення 10 % мас. розчину глюкози було проведено також і в присутності полікатіонних зразків КА-35 та КА-36. Температуру процесу не міняли – 160 °С. Наважка каталізатора склала 0,75 г на 5 г розчину глюкози. Тривалість процесу змінювали від 1 до 4 год.

На рис. 3.17 [112] показано зміну виходу ГМФ у часі. Спостерігається незначний максимум на 2-3 год, після досягнення якого вихід дещо падає.

Цікаво, що серед продуктів на 4 год окрім 5-ГМФ з’являється левулінова кислота, вихід якої складає до 3 %.

На рис. 3.18 та 3.19 наведено результати термогравіметричних досліджень дезактивованих каталізаторів.

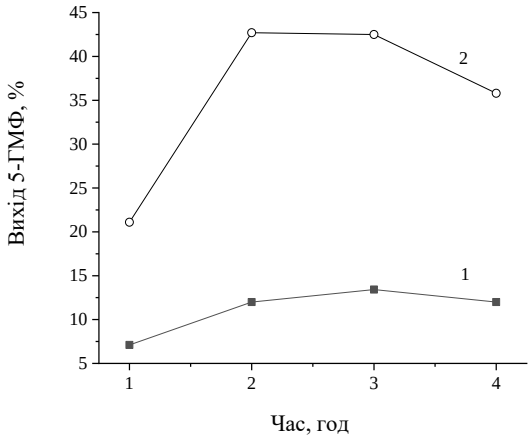


Рисунок 3.17 – Зміна виходу ГМФ у часі на зразках КА-35 (1) та КА-36 (2)

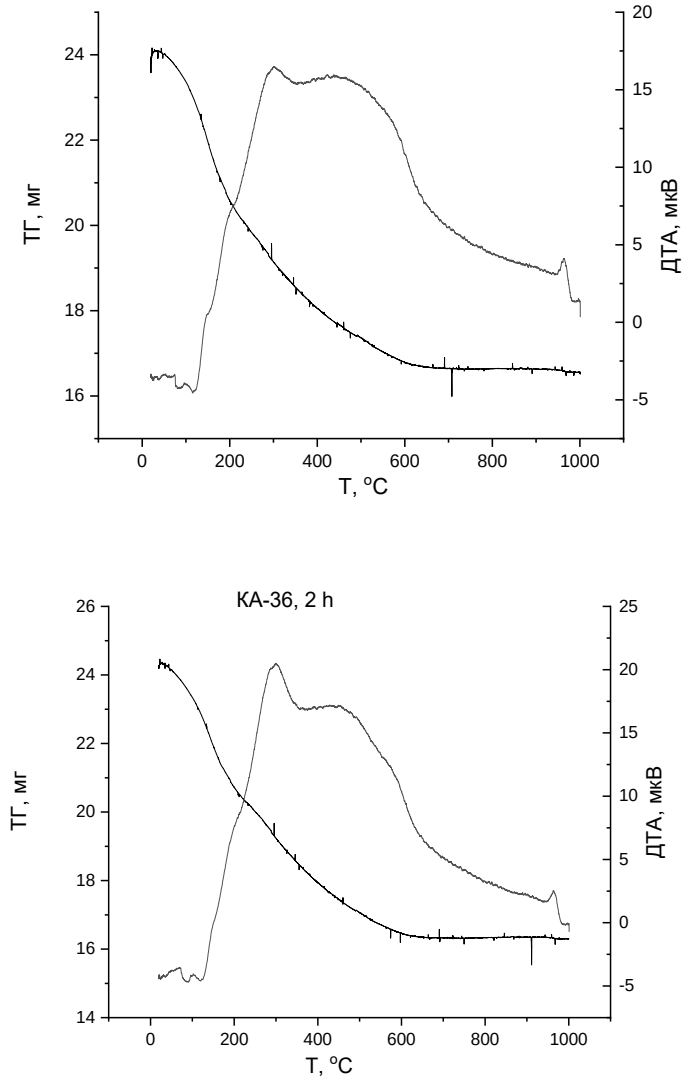


Рисунок 3.18 – Криві диференційного термічного аналізу та термогравіметрії зразка КА-36: а – 1 год, б – 2 год

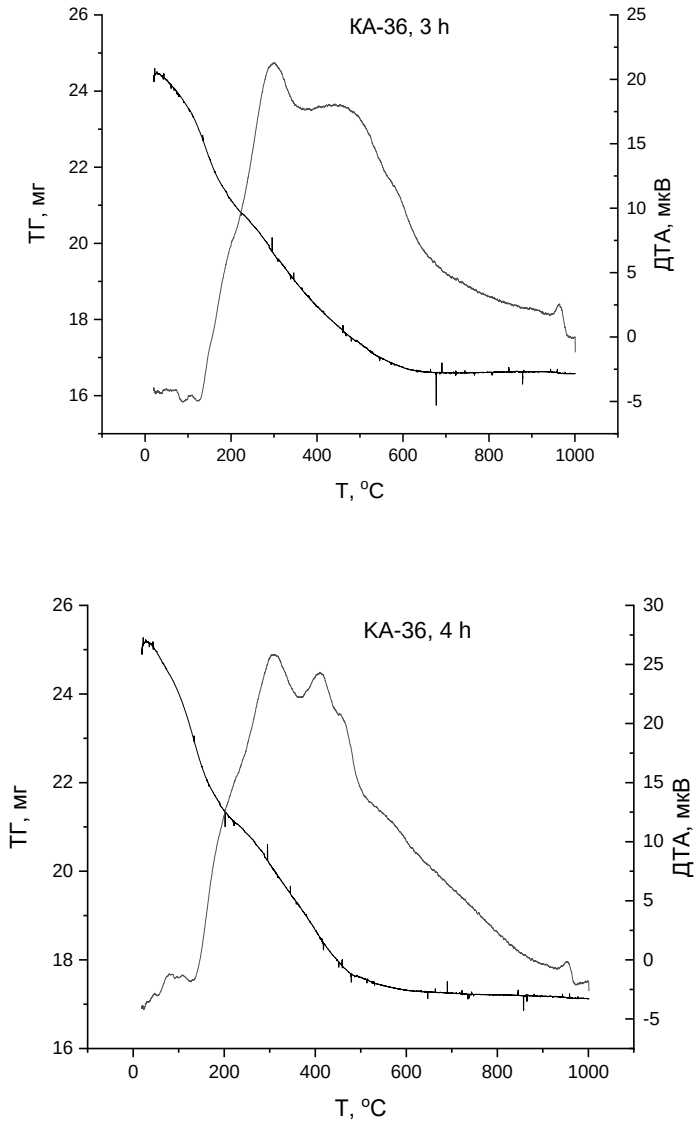


Рисунок 3.19 – Криві диференційного термічного аналізу та термогравіметрії зразка КА-36: а – 3 год, б – 4 год

Загалом картина термогравіметрії зразків подібна до описаних раніше кривих, одержаних на дезактивованому фожазитовому зразку 5NiHY. Половина втрати маси відбувається у результаті дегідратації зразків до 200 °С, тоді як друга половина втрачається при окисненні відкладень. Цікаво, що загальна втрата маси складає від 30 % до 33 % і не має тенденції до зростання у часі.

3.5.2.2 Одержання 5-ГМФ у середовищі ДМСО

Низькі виходи ГМФ у водному середовищі у літературі [3], як правило, пов'язують із розкладом останнього до леулінової та мурашиної кислот або його олігомеризацією до гумінів. Розкладу ГМФ до низькомолекулярних речовин у нас практично не спостерігалося, тоді як олігомеризація проходила значною мірою. Крім того, перебіг реакції дегідратації у водному середовищі ускладнюється тим, що вода є одним із продуктів реакції.

Тому далі дослідження було зосереджено на перетворенні глюкози у середовищі ДМСО. Останній було обрано, виходячи із високої розчинності глюкози (до 50 % мас.) у ньому.

ДМСО є важливим біполярним апротонним розчинником, який при цьому менш токсичний, ніж інші розчинники цієї групи, такі як диметилацетамід, диметилформамід та ін. ДМСО не є сильно вираженою кислотою, тому часто використовується в дослідженні карбаніонів. Широко використовується у ролі екстрагента в біохімії та клітинній біології. ДМСО часто застосовують у ролі розчинника для хімічних реакцій. Відомо, що у ДМСО легко перебігають процеси циклізації, дегідратації, дегідрогалогенування та деякі реакції кислот Льюїса. Він володіє як основними (донорне число 29,8), так і кислотними властивостями (акцепторне число 19,3).

У таблиці 3.9 зведено результати випробувань у середовищі ДМСО. Так, найгірші показники отримано на основному каталізаторі RbX (вихід ГМФ – 6,7 %), хоча в літературі [3] зустрічаються згадки про те, що стадія ізомеризації глюкози до фруктози може перебігати на оснóвних центрах. Однак, при цьому конверсія глюкози практично повна, тобто відбувається утворення гумінів, оскільки легких продуктів не зафіксовано.

Низькими показниками виходів також характеризується перетворення на LaNaY-3. Сила кислотності останнього, очевидно, надто слабка (максимум десорбції аміаку при 350 °С) для проведення дегідратації. Крім того, зразок має лише бренстедові кислотні центри, утворені шляхом розкладу молекули води в полі катіона лантану, а не вміщує мостикових гідроксилів від розкладу катіона амонію.

Таблиця 3.9 – Перетворення глюкози в середовищі ДМСО (160 °С, маса розчину глюкози 5 г)

Каталізатор	Умови		Вихід ГМФ, % мол.	Конверсія глюкози, %
	Маса каталізатора, г	Концентрація розчину глюкози, % мас.		
5NiHZSM -5	0,56	10 (3,73 г розчину)	8,4	91,4
RbX	0,75	10	6,7	99,8
LaNaY-3	0,75	10	5,1	96,9
КА-36	0,75	10	47,5	99,8
КА-36	0,325	20	25,3	97,2
КА-31-ТПО-200	0,75	10	40,9	98,9
КА-31-ТПО-200	0,325	20	32,4	96,1
КА-2	0,75	10	22,8	71,2
КА-35	0,75	10	36,3	94,3
КА-35	0,75	10	52,2	93,1
КА-35	0,75	10	50,0	-
КА-35	0,75	10	34,6	-
КА-35	1,5	10	35,8	-
КА-35	1,5	10	36,7	-
КА-35	0,325	20	28,0	-
КА-35	0,325	20	26,3	-
КА-35 (прожарений 350 °С, 2 год)	0,75/0,56	10	22,6	92,5

Суттєво кращі показники продемонстрували полікатіонні зразки. Ультрастабілізований КА-2 забезпечує 23 % вихід ГМФ за 72 % конверсії глюкози. Тоді як на зразках, одержаних у м’якших умовах без проміжних прожарювань,

спостерігаємо виходи до 40-50 % на 10 % розчині глюкози і до 25-32 % при застосуванні 20 % глюкози, причому за вдвічі меншої кількості каталізатора.

На рис. 3.20 наведено виходи ГМФ для полікатіонних зразків цеолітних каталізаторів в залежності від жорсткості синтетичних умов. Як видно, в міру зменшення температурного навантаження на зразок каталізатори показують кращі показники виходів, а, відповідно, і вищу селективність процесу, оскільки конверсії в усіх випадках більші 90 %. Виходи, селективність та меншою мірою конверсія загалом корелюють із кількістю у зразках кислотних центрів середньої сили (рис. 3.21).

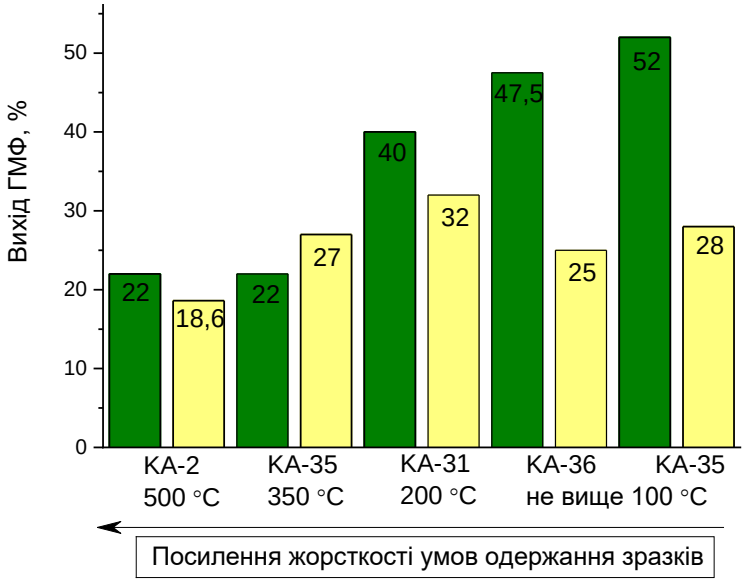


Рисунок 3.20 – Вихід 5-ГМФ на зразках однакової хімічної природи (катіонного наповнення), але різних умов синтезу

Конверсія глюкози в усіх проведених дослідах достатньо висока, незважаючи на не завжди високу селективність процесу за 5-ГМФ, як у випадку перших трьох зразків у табл. 3.9. Однак, у міру підвищення температури, використаної при синтезі зразків, та збільшення тривалості високотемпературної обробки спостерігається падіння конверсії (рис. 3.22), особливо відчутне (до 30 %) при застосуванні температур на рівні 500 °С.

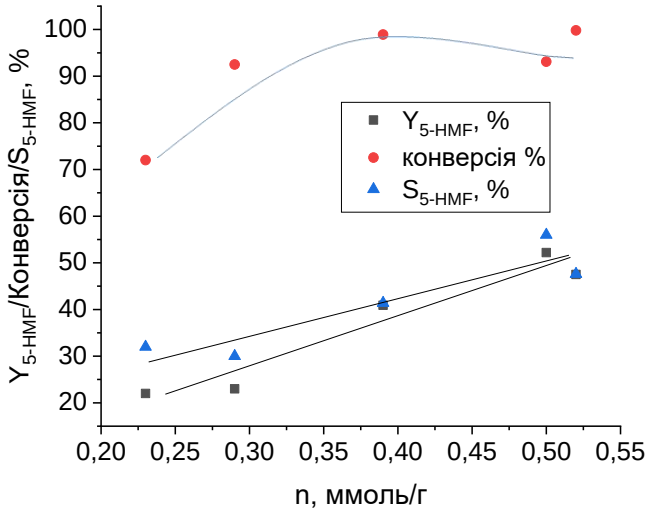


Рисунок 3.21 – Залежність виходу ГМФ, конверсії глюкози та селективності за ГМФ від числа кислотних центрів середньої сили у зразках

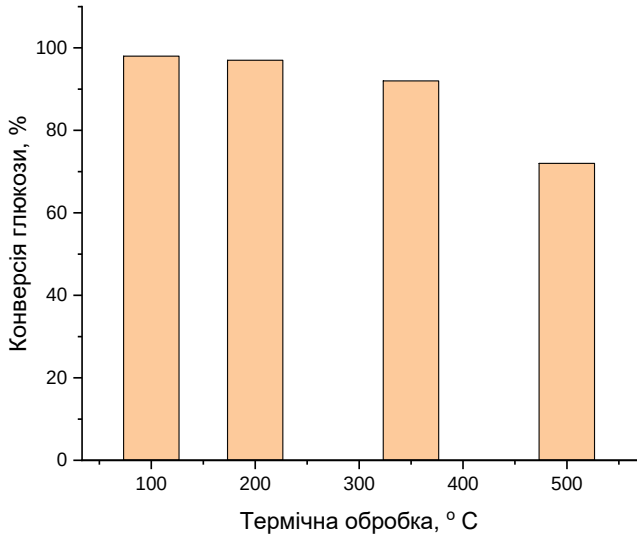


Рисунок 3.22 – Вплив термічної обробки зразків в процесі синтезу на конверсію глюкози

Дані рисунків 3.23, 3.24 свідчать, що вихід основного продукту – 5-ГМФ зростає зі зростанням питомої поверхні пор та об’єму пор.

Необхідно відзначити, що каталізатори після роботи в середовищі ДМСО, на відміну від водного середовища, мали світле забарвлення.

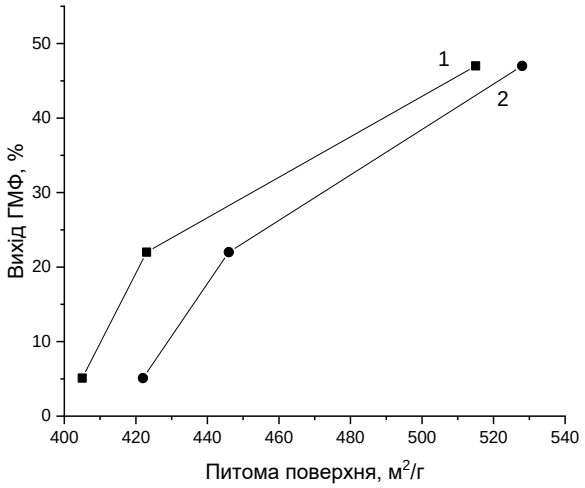


Рисунок 3.23 – Залежність виходу ГМФ від питомої поверхні зразків за БЕТ (1) та питомої поверхні мікропор (2)

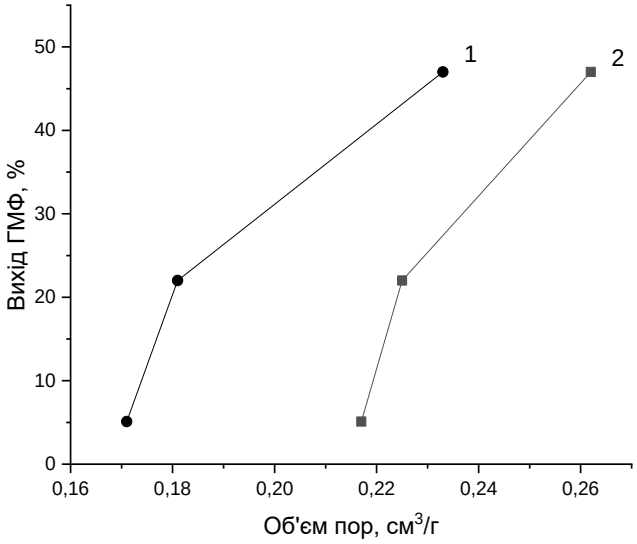


Рисунок 3.24 – Залежність виходу ГМФ від сумарного об’єму пор зразків (1) та об’єму мікропор (2)

На рисунку 3.25 наведено ІЧ-спектри зразків після реакції. Каталізатори перед ІЧ дослідженням та термогравіметрією не сушили на повітрі, а вакуумували впродовж 6 год при 30 ºС. Порівнюючи дані спектри зі спектрами зразків після реакції у воді (рис. 3.11), спостерігаємо суттєво біднішу спектральну картину. Тепер відсутні смуги поглинання при 2900 $см^{-1}$ та 2990 $см^{-1}$, що відображають валентні коливання С-Н-зв’язків, а смуги при 1400 $см^{-1}$ та 1600 $см^{-1}$, що могли б

бути деформаційними коливаннями С-Н-зв’язків альдегідної групи та валентними коливаннями С=О, дуже слабо виражені. Скоріше за все ці дві смуги на додачу до широкої смуги в області 3300 $см^{-1}$ відображають наявність у зразку води: смуга 1400 $см^{-1}$ – валентні коливання ν(ОН-групи), а 1600 $см^{-1}$ - ν(H_2O).

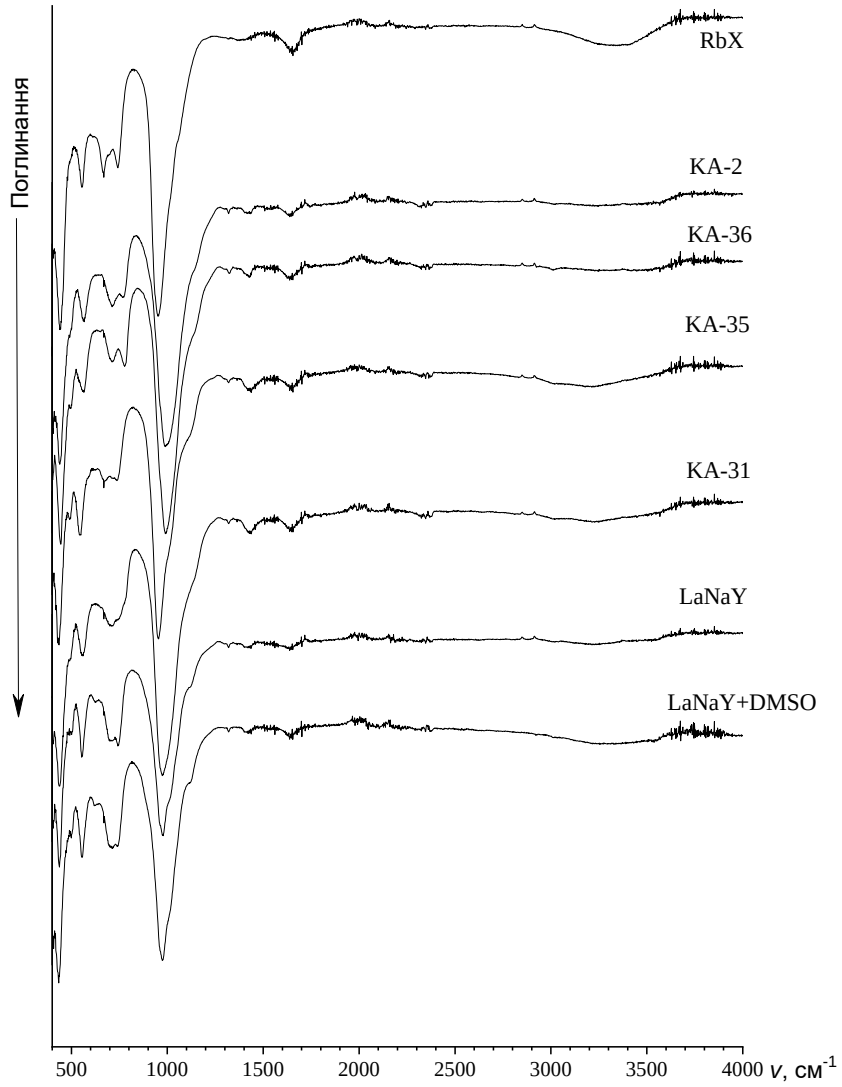


Рисунок 3.25 – ІЧ-спектри каталізаторів після проведення перетворення глюкози в ДМСО

Таке припущення підтверджується картиною на рис. 3.26, де наведено для порівняння спектр свіжого зразка КА-35, в якому дані дві смуги також наявні.

Загалом, схоже, що гумінів та залишків ДМСО на зразках настільки мало, що на ІЧ-спектрах їх не було зафіксовано.

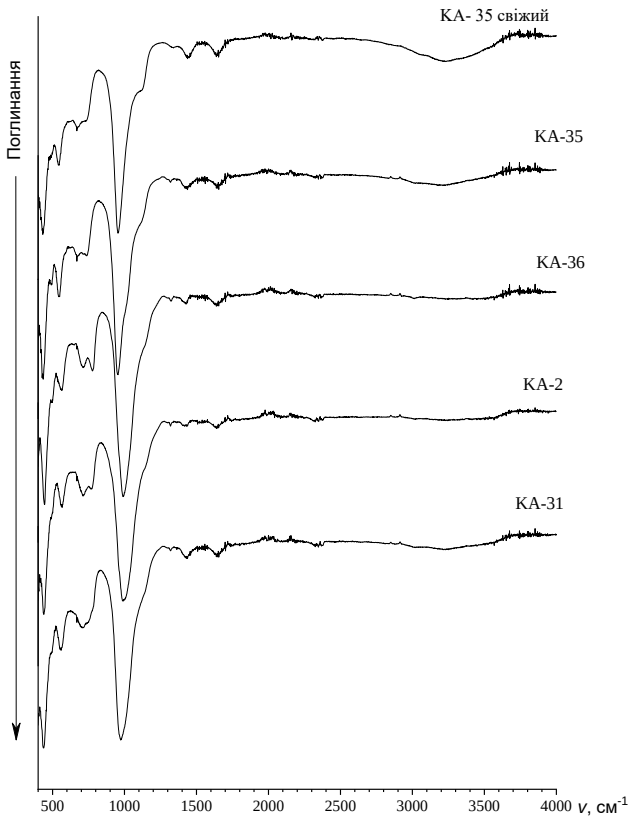


Рисунок 3.26 – ІЧ-спектри каталізаторів після проведення перетворення глюкози в ДМСО у порівнянні зі спектром свіжого зразка КА-35

Термогравіметричні дослідження зразків після перетворення глюкози в ДМСО мають свої особливості (рис. 3.27, 3.28). Так, каталізатори характеризуються меншою втратою маси (22-24 %) порівняно зі зразками після реакції у водному середовищі. З них близько 8 % приходиться на продукти десорбції, які в даному випадку складаються з води та з ДМСО (ендотермічні ефекти при 120 °С та 250 °С). Тоді як до 15 % приходиться на продукти окиснення. Окиснення відбувається в температурному інтервалі 250-350 °С (екзоефект). Скоріше за все в даному випадку ми спостерігаємо окиснення саме залишкового ДМСО, а не гумінів. Про незначне їх горіння міг би свідчити екзоефект при 420-430 °С. Утворення гумінів як побічних продуктів відбувається, але вони накопичуються переважно у рідкій фазі. Так, при розведенні продуктів реакції водою, відбувається випадання олігомерних структур у осад, тоді як 5-ГМФ залишається у розчиненому стані. Падіння маси зразків спостерігається також в інтервалі температур 350-600 °С (плато на ДТА кривій), що викликано, очевидно,

дегідроксилюванням поверхні цеоліту. На деяких зразках незначне дегідроксилювання проявляється і додатково при 800-950 °С перед фазовим переходом при 950 °С без зміни маси.

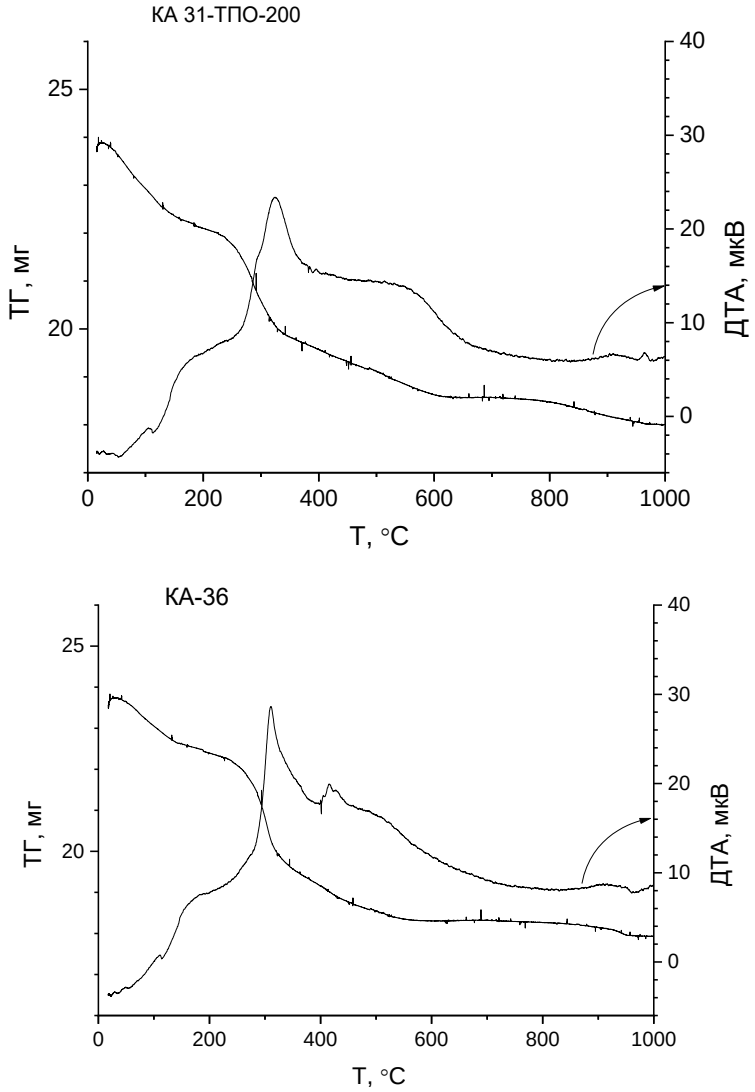


Рисунок 3.27 – Термогравіметричні дослідження полікатіонних зразків КА-36 та КА-31-ТПО-200 після проведення перетворення глюкози у середовищі ДМСО

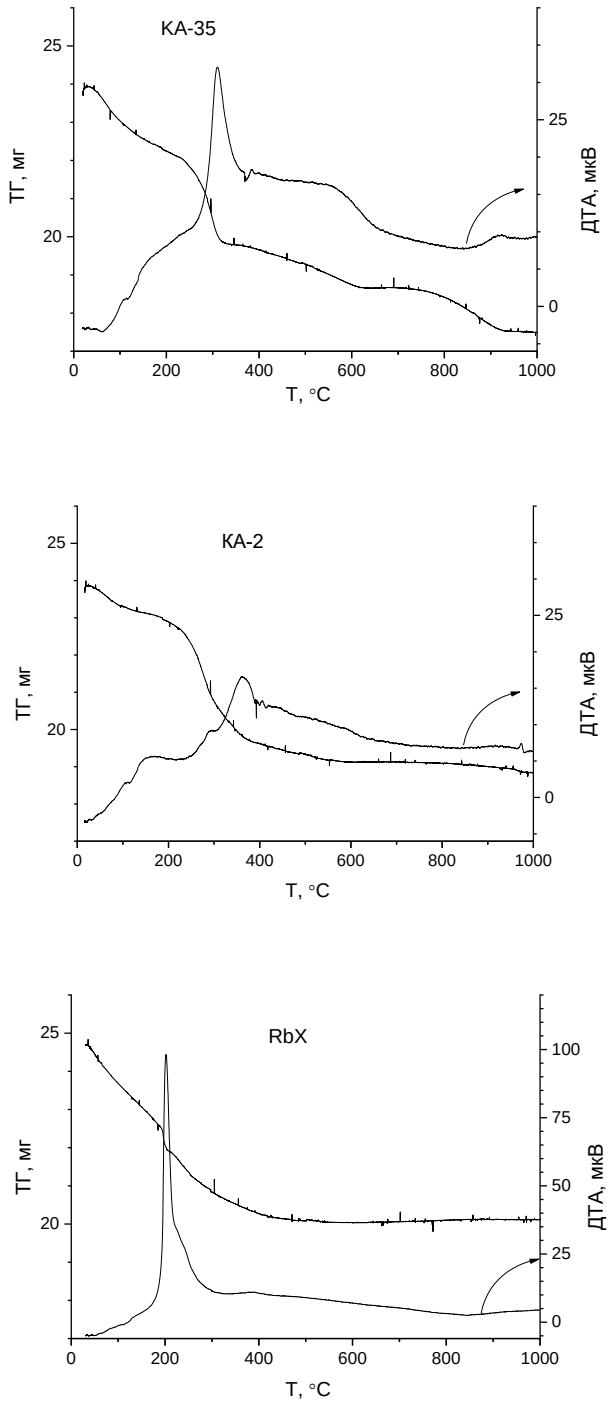


Рисунок 3.28 – Термогравіметричні дослідження полікатіонних зразків КА-35, КА-2 та RbX після проведення перетворення глюкози у середовищі ДМСО

Цікаво, що дегідроксилювання поверхні цеоліту після 800 °С практично не спостерігається на зразку КА-36 та КА-2 на основі цеоліту Y, а також на RbX, тоді як на КА-35 на основі цеоліту X воно має місце. Це спричинено, очевидно, вищою термостабільністю цеоліту Y порівняно з низькомодульним X. У зразку ж RbX, в

якому відсутні кислотні центри Бренстеда, дегідроксилювання також не відбувається.

Tsilomelekis G. та ін. [113] було досліджено особливості утворення гумінів із глюкози, фруктози та ГМФ у присутності соляної кислоти. На основі даних FTIR-спектроскопічних досліджень автори роблять висновок, що гуміни утворюються як в результаті розкриття п'ятичленного циклу, так і заміщення за α та β положеннями через нуклеофільну атаку. Причому при додаванні ДМСО як співрозчинника останній шлях практично виключається, а гумінові молекули утворюються у вигляді дуже малих частинок (близько 100 нм) на відміну від великих до 3-4 мкм, що спостерігаються у воді. На жаль, в роботі не наведено кількісних даних щодо утворених гумінів.

У цій же роботі [113] автори, аналізуючи ІЧ-спектри, роблять висновки про структуру гумінів, отриманих із різної сировини – глюкози, фруктози та ГМФ. В останньому випадку у спектрах наявна смуга при 1680 $см^{-1}$, що відображає наявність коливань C=O зв'язків альдегідної групи. При цьому робиться висновок, що саме у цьому разі у гумінах найбільше представлені ГМФ-фрагменти, а при утворенні гумінів безпосередньо із глюкози/фруктози інтермедіатами можуть бути інші сполуки. Це може пояснювати високі конверсії глюкози, отримані нами на ряді зразків (нікельвмісні зразки, RbX, LaNaY), які при цьому демонстрували низький вихід ГМФ.

Згідно з нашими даними при перетворенні глюкози у ДМСО отримуються вищі виходи 5-ГМФ та гуміни практично не накопичуються на каталізаторі. При термогравіметричному дослідженні каталізатора LaNaY після перетворення глюкози та свіжого зразка LaNaY, обробленого ДМСО, було спостережено фактично ідентичну картину, що складалася із десорбції ДМСО, горіння ДМСО та дегідроксилювання поверхні цеоліту (рис. 3.29).

На рисунку 3.30 наведено ІЧ-спектри гумінів, що випали в осад, після розведення реакційної суміші водою, відфільтрованих, промитих та просушених на повітрі. Порівнюючи даний спектр зі спектром рідких продуктів, одержаних на нікельвмісних зразках (рис. 3.10), необхідно відмітити наявність характерних смуг,

що відповідають коливанням С-О зв’язків у фуранових кільцях (1020 $см^{-1}$), валентні коливання С=О зв’язків (при 1600-1700 $см^{-1}$), а також незначні коливання при 2900 $см^{-1}$ – коливання С-Н альдегідної групи. Про достатньо повне відмивання розчинника свідчить відсутність характерних для ДМСО смуг при 700 $см^{-1}$ та в області 1300-1400 $см^{-1}$. У роботі [113] в спектрах гумінів також зафіксовано значне поглинання в області 1100-1300 $см^{-1}$, яке автори відносять до коливань етерових С-О зв’язків. У нас в даній області смуги мало виражені, тому відчутний перебіг реакції етерифікації, очевидно, не спостерігався.

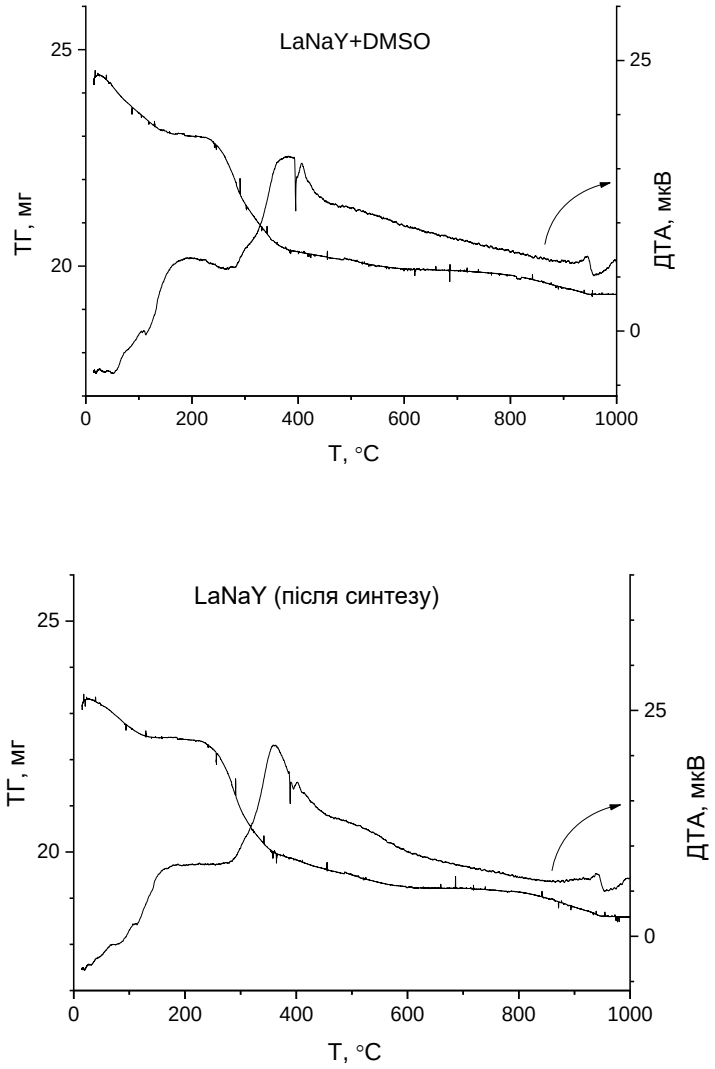


Рисунок 3.29 – Термогравіметричні дослідження цеоліту LaNaY після реакції та свіжого LaNaY, обробленого ДМСО

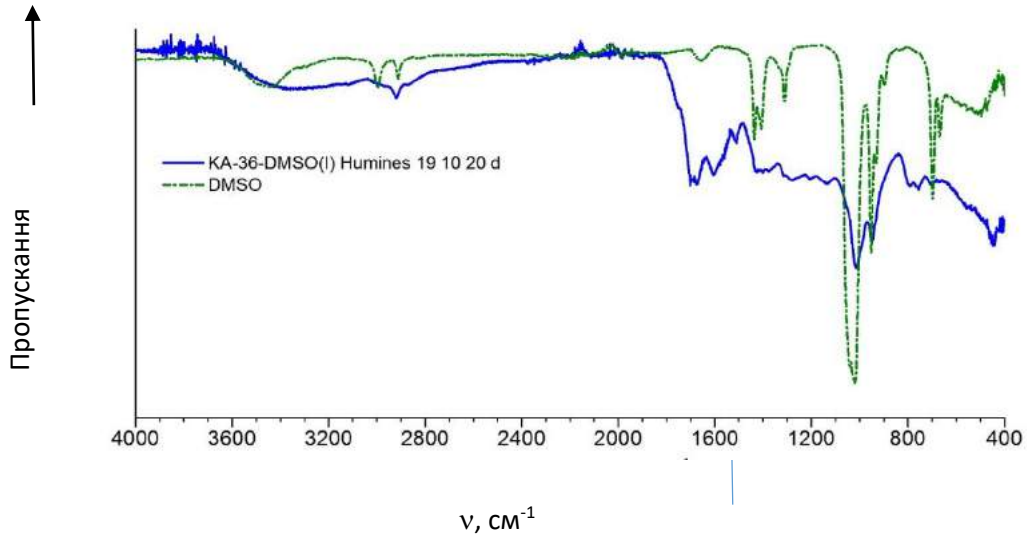


Рисунок 3.30 – ІЧ-спектр твердих гумінів, одержаних при перетворенні глюкози в ДМСО, та ІЧ-спектр ДМСО

Таким чином, по-перше, каталізатори, отримані шляхом іонного обміну, селективніші у синтезі 5-ГМФ, ніж одержані шляхом просочування. Останнє може бути спричинено необхідністю високотемпературних обробок при просочуванні для розкладу вихідних солей, що в свою чергу негативно відображається на бренстедовій складовій кислотності. По-друге, реалізується побічний процес утворення гумінових сполук із глюкози без проміжного синтезу 5-ГМФ. У результаті на неселективних за ГМФ зразках відбувається інтенсивне утворення гумінів практично з кількісною конверсією глюкози. По-третє, льюїсова кислотність, що виникає у зразках за рахунок наявності полівалентних катіонів, має переваги над льюїсовою кислотністю, викликаною руйнуванням структури і утворенням позаграткового алюмінію.

4 СИНТЕЗ КИСЛОТНИХ ТА БІФУНКЦІОНАЛЬНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ ПРИРОДНИХ ЦЕОЛІТІВ. КАТАЛІТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ НА ОСНОВІ ПРИРОДНИХ ЦЕОЛІТІВ

4.1 Синтез каталізаторів на основі природних цеолітних порід

4.1.1 Синтез полікатіонних форм

Оскільки полікатіонні зразки синтетичних цеолітів показали непогані резульати на першому етапі дослідження, то на основі природної цеолітової породи Закарпаття Sh (с. Сокирниця) було також одержано полікатіонні форми (серія зразків КА-47). Для цього спочатку відсіювали фракцію породи розміром 0,25-0,5 мм. Було проведено іонний обмін на катіони кальцію (1,5 моль/л), лантану (1,4 моль/л) та амонію (1 моль/л) із водних розчинів нітратів відповідних солей. Співвідношення тверда/рідка фаза – 1:2. Температури реакції складали 85-90 °С або 150 °С, тому процес проводили або у плоскодонних конічних колбах з підігрівом у термостатованому струшувачі, або в обертовому автоклаві. Спочатку було проведено 2 іонні обміни на кальцій за 90 °С, а потім ще два обміни за 150 °С впродовж 2 год у автоклаві під тиском для максимального введення іонів кальцію. Лантан вводили дворазово за 90 °С. Останнім був одноразовий обмін на катіони амонію за 90 °С. Одержаний зразок сушили за кімнатної температури впродовж 48 год. Після кожного обміну зразок відмивали дистильованою водою від нітрат-іонів.

Для порівняння подібним чином було отримано полікатіонні зразки на основі синтетичного мордетіну (серія КА-46). Послідовність обмінів: чотири обміни на кальцій за 90 °С, два обміни на лантан за 90 та 150 °С, один обмін на амоній за 90 °С.

Фільтрати аналізували на катіони кальцію, лантану, амонію та натрію з використанням хімічного аналізу та за допомогою оптико-емісійного спектрометра з індуктивно-зв’язаною плазмою (Plasma Quant PQ 9000 Elite). Хімічний склад зразків у відсотках від обмінної ємності був наступним:

КА-46 – 21Ca47La34NH_4NaM

КА-47 – 30Ca41La29NH_4NaKln.

Зразок Sh10A одержано в результаті кислотної обробки породи Sh соляною кислотою (1 моль/л) впродовж 3 год на водяній бані (83-88 °С). Ступінь деалюмінування склав 8 %, ступінь декатіонування 13 %.

4.1.2 Синтез зразків із нанесеним нікелем

На основі морденіт-клиноптилолітової породи с. Липча (МЛП) було отримано нікельвмісні зразки. Вихідну породу подрібнювали та відбирали фракцію 0,25-0,50 мм. Далі здійснювали переведення в амонійну форму шляхом іонного обміну із розчином хлориду амонію (3 моль/л). Співвідношення Т:Р=1:3, температура – 90-100 °С, тривалість – 3 год. Після обміну зразок промивали дистильованою водою до відсутності іонів хлору. Зразок сушили спочатку за 50 °С впродовж 3 год, а потім за 100 °С впродовж 4 год, після чого переводили у водневу форму шляхом прожарювання у муфельній печі за 600 °С впродовж 3 год. Далі здійснювали деалюмінування зразка з використанням 1 М соляної кислоти (Т:Р=1:3, температура – 90-100 °С, тривалість – 3 год). Відтак зразок промивали дистильованою водою до відсутності іонів хлору та сушили за таких же умов. Ступінь деалюмінування склав 30 %.

Нікель наносили у кількості 1 та 2 % мас. в розрахунку на метал із використанням просочування за вологоємністю розчинами нітрату нікелю (0,2 та 0,4 моль/л, відповідно). Після нанесення зразки сушили за кімнатної температури впродовж 48 год, а потім прожарювали у муфельній печі за 380-400 °С впродовж 2 год для розкладу нітрату нікелю до оксиду нікелю (II). У результаті було отримано зразки НМЛП-48-1Ni та НМЛП-48-2Ni.

4.1.3 Термопарова обробка зразків

Одержані зразки КА-46 та КА-47 було піддано термопарообробці потоком перегрітої водяної пари у спеціальній установці за 200 °С та 250 °С впродовж 2 год.

4.1.4 Деалюмінування зразків

Зразки КА-46 та КА-47 також було піддано «м'якому» деалюмінуванню за допомогою етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА). Для цього наважки полікатіонних форм зразків (7 г) заливали 105 мл води, додавали 0,5 (КА-46) або 1,0 г (КА-47) ЕДТА та обробляли за 85-90 °С впродовж 11 год. Зразок відфільтровували, відмивали дистильованою водою та просушували за 90-100 °С. Обробку повторювали тричі. Фільтрати аналізували на алюміній. Ступінь деалюмінування зразків склав 10 % у випадку КА-46-3Ас та 22 % для зразка КА-47-3Ас.

4.1.5 Зразки порівняння

Як зразки порівняння було використано полікатіонну форму цеоліту типу Х ($CaLaNH_4X$), одержану за п. 3.1.4, ультрастабілізовану при 550 °С водневу форму цеоліту Y (HUSY), амонійну форму цеоліту Y (NH_4Y), а також водневу форму цеоліту типу морденіту з 10 % нанесеного оксиду олова (НМ-Sn).

4.2 Фізико-хімічні властивості каталізаторів

4.2.1 Рентгенофлуорисцентний аналіз

Згідно з літературними даними співвідношення кремнію до алюмінію у породах Сокирницького родовища складає 3,8-4,5 [114], тому даний цеоліт відносять до низькокремнієвого клиноптилоліту.

Визначений хімічний склад вихідної породи склав: SiO_2 – 69,9 %; Al_2O_3 – 8,3 %; Na_2O – 0,6 %; MgO – 1,0 %; CaO – 5,5 %; K_2O – 8,1; Fe_2O_3 – 6,6 %.

У таблиці 4.1 наведено співвідношення кремнію до алюмінію у вихідній породі та в одержаних зразках. Як видно як термопарообробка, так і кислотна обробка сприяють деякому збільшенню модуля цеоліту.

Таблиця 4.1 – Алюмосилікатний модуль каталізаторів на основі природного клиноптилоліту та синтетичного морденіту

Зразок	SiO_2/ Al_2O_3	Зразок	SiO_2/ Al_2O_3
Sh	8,4	NaM	9,0
КА-47	10,9	КА-46	9,7
КА-47-ТПО-200	11,1	КА-46-ТПО-200	10,2
КА-47-ТПО-250	11,0	КА-46-ТПО-250	9,8
КА-47-3Ас	13,1	КА-46-3Ас	12,4

4.2.2 РФА вихідних природних порід цеолітів

На рис. 4.1 та 4.2 наведено дифрактограми двох зразків природних цеолітових порід [115].

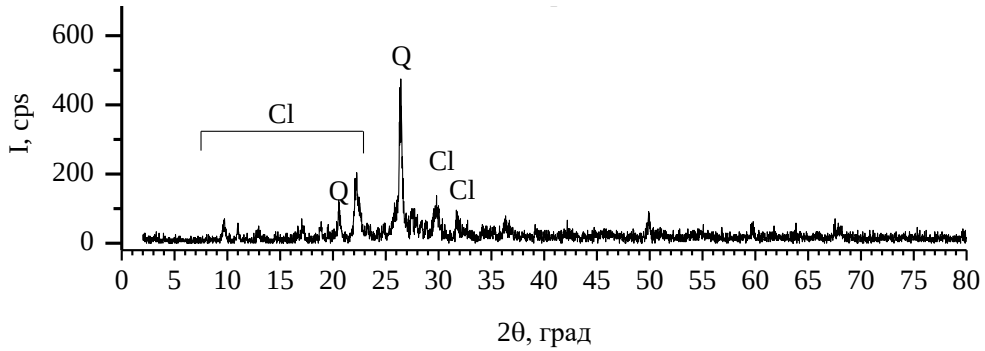


Рисунок 4.1 – Дифрактограма цеолітової породи с. Сокирниця

Вміст клиноптилоліту в туфах становить 65-90%, він утворює добре огранені кристали клиноптилоліту, розміри яких досягають 100 мкм. Другорядними мінералами є галуазит, слюда, морденіт.

Липчанський прояв складено морденіт-клиноптилолітовими туфами, другорядними мінералами є плагіоклаз і кварц. За співвідношенням морденіту і клиноптилоліту різні проби можуть відрізнятися. Співвідношення Si/Al у зразках морденіт-вмісної породи змінюється в межах 4,6-4,8.

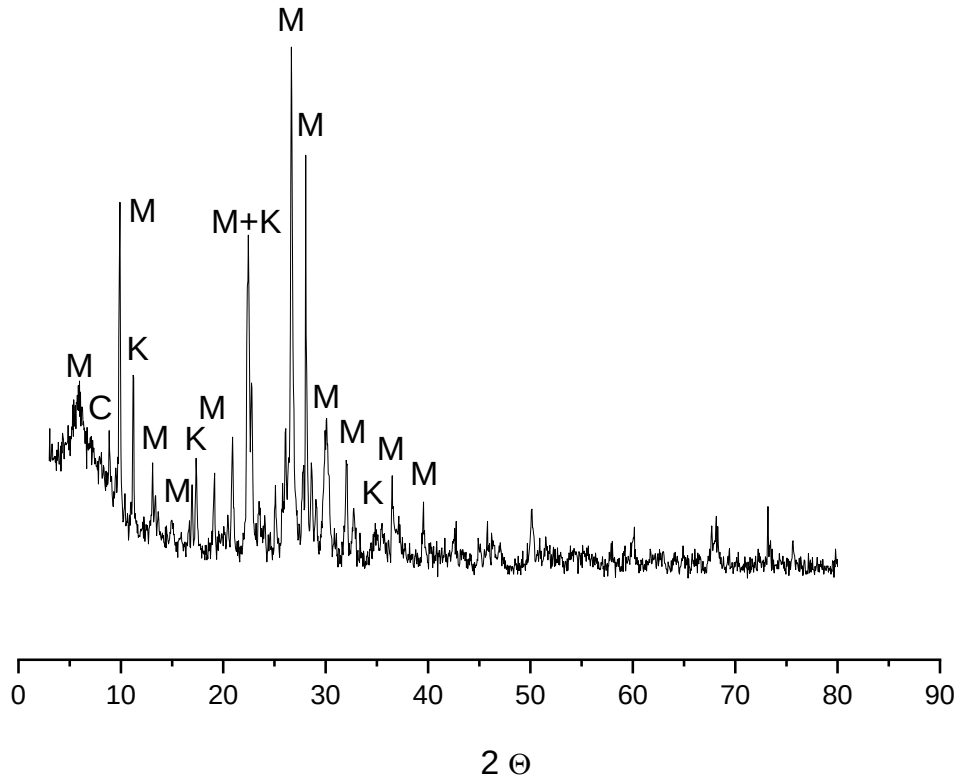


Рисунок 4.2 – Дифрактограма цеолітової породи с. Липча

Визначення ОКР та ступеню кристалічності зразків морденіту показало, що їх розмір коливається в межах 64-87 нм, а ступінь кристалічності – 45-47 %, що не набагато нижче розмірів і ступеню кристалічності клиноптилоліту Сокирницького родовища.

Для дифрактограми породи с. Липча характерні 12 ліній (2θ=6,5; 9,76; 13,44; 13,82; 14,58; 19,6; 22,18; 23,14; 25,6; 26,22; 27,66; 33,12; 35,58°), що відображають наявність морденітової та клиноптилолітової фаз з невеликими домішками слюди. Вміст морденіту та клиноптилоліту складає 75 та 25 % мас., відповідно.

4.2.3 Адсорбційні характеристики зразків

На рис. 4.3, 4.4 [115] наведено ізотерми низькотемпературної адсобції/десорбції азоту на синтезованих каталізаторах. Для каталізаторів на основі природної породи характерні ізотерми типу 4 за класифікацією IUPAC із

гістерезисним петлями Н4, що свідчать про наявність мікро- та мезопористості. Зростання вертикальності кінцевої ділянки ізотерми в області p/p_o близького до одиниці та певне розширення гістерезисної петлі є доказом зростання мезо- та макропористості у зразках КА-47-ТПО-250 та КА-47-3-Ас.

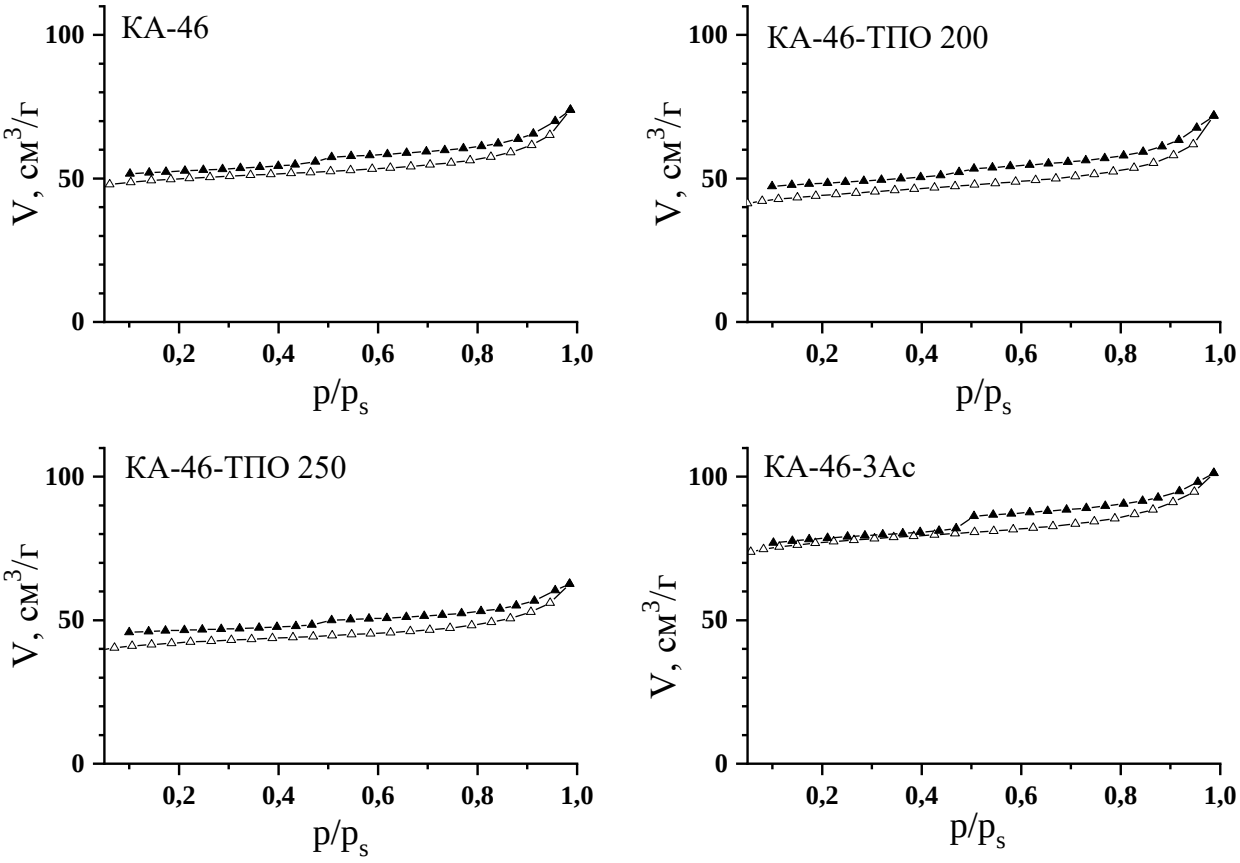


Рисунок 4.3 – Ізотерми адсорбції азоту на зразках серії КА-46

У таблиці 4.2 зведено розраховані параметри адсорбційних характеристик зразків.

У результаті проведення іонних обмінів породи Sh на катіони кальцію, лантану та амонію КА-47 погіршилася частка мезопористості, розрахована як різниця об'єму сумарного та мікропористості від 0,018-0,02=0,016 $см^3/г$ до 0,013-0,003=0,011 $см^3/г$. Дещо зросла доля мікропор. Термопарообробка за 200 °С ще більше погіршила показник мезопористості та сумарну питому поверхню за БЕТ.

Тоді як перехід до термопарообробки за 250 °С сприяв зростанню мезопористості в 1,6 раза (0,028-0,02=0,026 см^3/г).

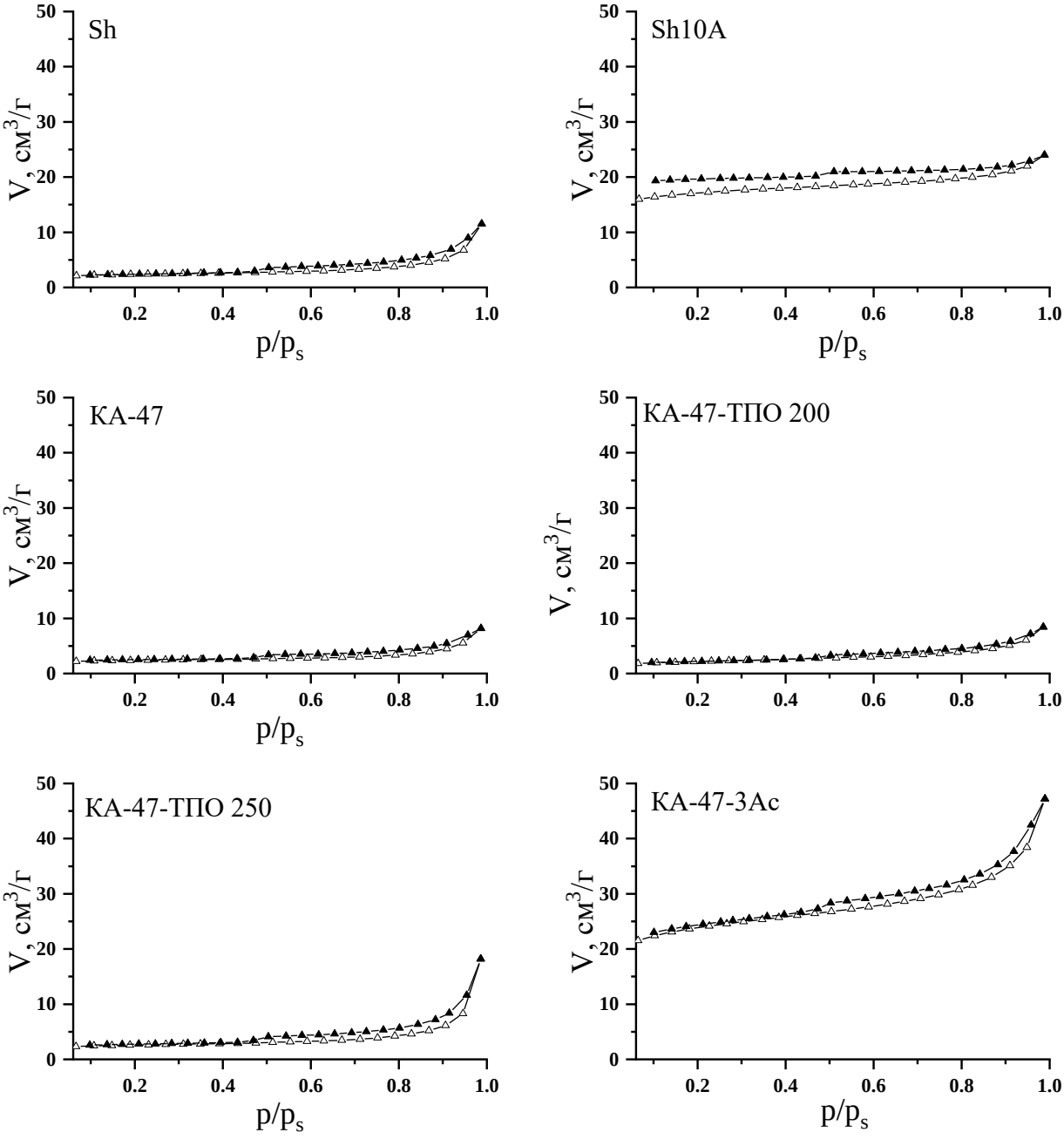


Рисунок 4.4 – Ізотерми адсорбції зразків серії КА-47 та вихідної цеолітної породи Sh

Обробка ж ЕДТА викликала суттєве збільшення $S_{БЕТ}$ (в 10 разів), об'єму мікропор та мезопор в 4 раза, а мезопор (0,073-0,031=0,042 см^3/г) – у 2,3 раза. Тому останні два зразки з огляду на вузькопористий тип вихідного цеоліту матимуть суттєві переваги при перетворенні вуглеводів. При обробці ж соляною кислотою

(зразок Sh10A) значно зростає об'єм мікропор у зразку. Площа їх поверхні зростає на порядок у порівнянні із площею поверхні немодифікованого зразка. Відповідно збільшується питома поверхня за БЕТ. Площа зовнішньої поверхні зростає значно менше. Тобто модифікування соляною кислотою на відміну від ЕДТА впливає переважно на мікропористість зразка.

Таблиця 4.2 – Текстурні характеристики зразків серії КА-46 та КА-47

Назва	S^{BET}, $м^2/г$	S^t, $м^2/г$	S^t_{micro}, $м^2/г$	V^t_{micro}, $см^3/г$	V_Σ, $см^3/г$	V_{micro}/V_Σ, %	R^{DFT}, нм	$R^{BJH}_{(des)}$, нм	R, нм
КА-46	188	16,6	171	0,070	0,114	61	1,13	1,98	1,22
КА-46-ТПО200	161	20,1	141,3	0,061	0,111	55	1,21	1,98	1,38
КА-46-ТПО250	157	15,5	141,2	0,059	0,097	61	1,17	1,96	1,24
КА-46-3Ас	282	24,6	257,2	0,108	0,157	69	1,21	1,96	1,11
Sh	9,0	3,9	5,1	0,002	0,018	11	2,6	1,97	3,8
КА-47	9,2	2,3	6,9	0,003	0,013	24	2,64	1,96	2,74
КА-47-ТПО200	7,8	5,2	2,6	0,001	0,013	7,7	2,64	1,96	3,32
КА-47-ТПО250	9,7	3,9	5,8	0,002	0,028	7,1	2,64	1,96	5,79
КА-47- 3Ас	89	16,6	72,1	0,031	0,073	42	2,7	1,97	1,65
Sh10A	63,3	5,4	58,2	0,025	0,037	67	1,3	1,98	1,2

На рис. 4.5 та 4.6 наведено розподіл пор за радіусами для зразка Sh10A, розрахованими за теорією DFT та BJH.

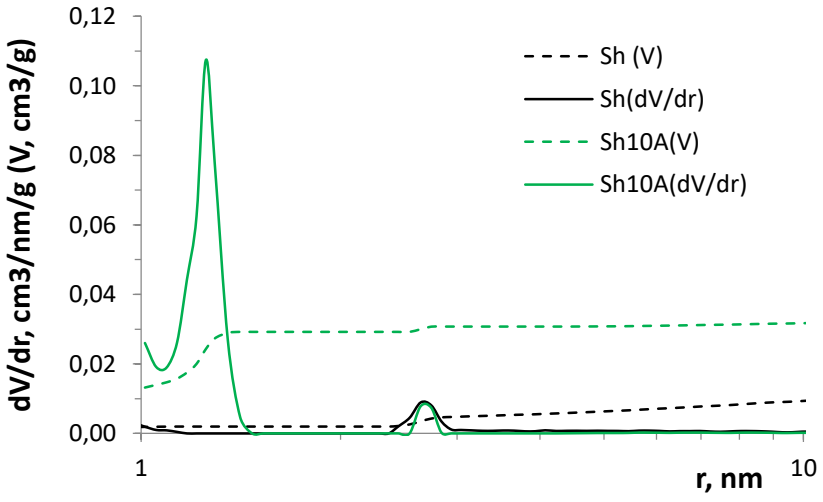


Рисунок 4.5 – Розподіл пор зразка Sh10A за DFT

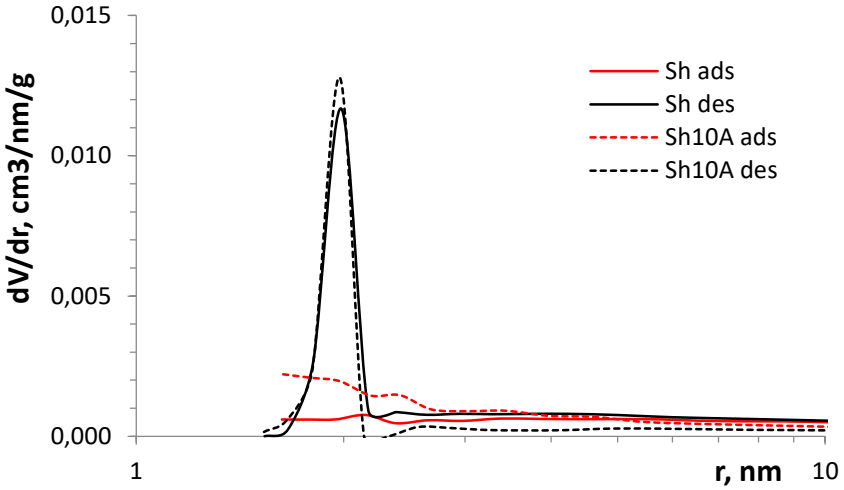


Рисунок 4.6 – Розподіл пор зразка Sh10A за BJH

За даними методу DFT, під дією соляної кислоти у породі окрім пор радіусом 2,6 нм з'являється значна кількість вужчих пор радіусом 1,3 нм, за рахунок чого і зростає кумулятивний об'єм пор модифікованого зразка. Водночас, за даними методу BJH такі вужчі пори (r=2 нм) існують і у вихідній породі. За даними адсорбційної гілки ізотерми кислотне модифікування спричиняє деяке збільшення об'єму мезопор радіусом до 3 нм.

На рисунках 4.7 та 4.8 наведено залежності впливу додаткових модифікувань кислотами та термопарообробки на пористі властивості зразків природної цеолітної основи. Так, модифікування обома кислотами впливає на сумарну пористість, але у випадку ЕДТА сильніше. Причому за використання ЕДТА вклад зростання мікропористості та мезопористості приблизно однаковий, а при використанні соляної кислоти – зростає виняткова мікропористість, за мезопористістю спостерігається навіть деяке падіння.

Термопарообробка за 200 та 250 °С суттєво по різному впливає на зразки (рис. 4.8). Якщо за 200 °С значно погіршується мезопористість, то при підвищенні температури до 250 °С – вона покращується. Не виключено, що за обробки при нижчій температурі відбувається виключно перерозподіл катіонів у пористій структурі цеоліту, при чому, очевидно, більші катіони кальцію та лантану виходять ближче до входів у канали, цим самим погіршуючи пористі характеристики. З

іншого боку, за 250 °С, мабуть, посилюється вплив деалюмінування структури, що розширює приповерхневі входи у канали.

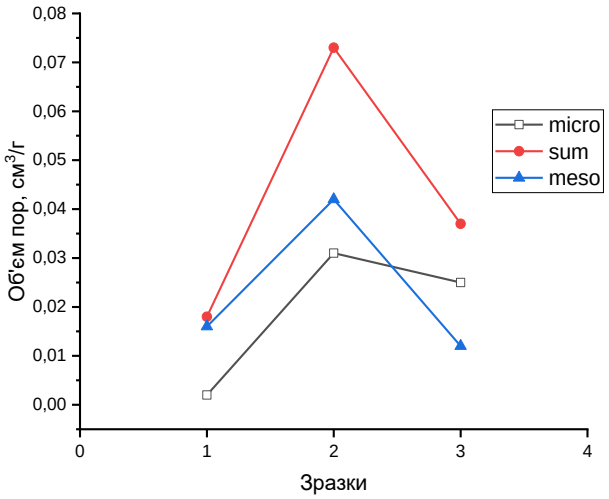


Рисунок 4.7 – Залежність пористості отриманих цеолітів від кислотної обробки: 1 – вихідна порода; 2 – «м'яке» деалюмінування ЕДТА; 3 – деалюмінування соляною кислотою

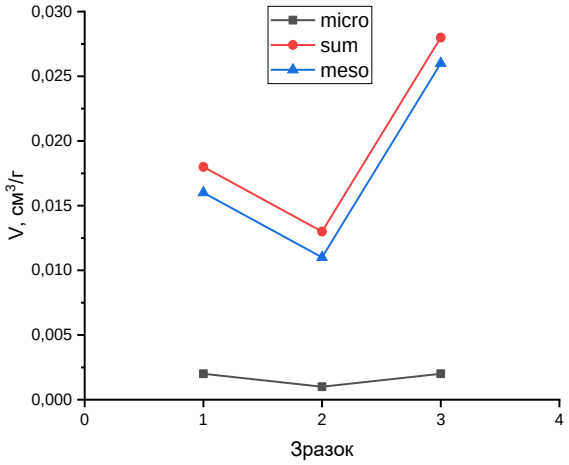


Рисунок 4.8 – Залежність пористості отриманих цеолітів від умов термопарообробки: 1 – вихідна порода; 2 – термопарообробка за 200 °С; 3 – термопарообробка за 250 °С

На рис. 4.9 наведено ізотерми адсорбції азоту на зразках морденіт-клиноптилолітової основи, а в табл. 4.3 адсорбційні характеристики, розраховані на основі ізотерм [116].

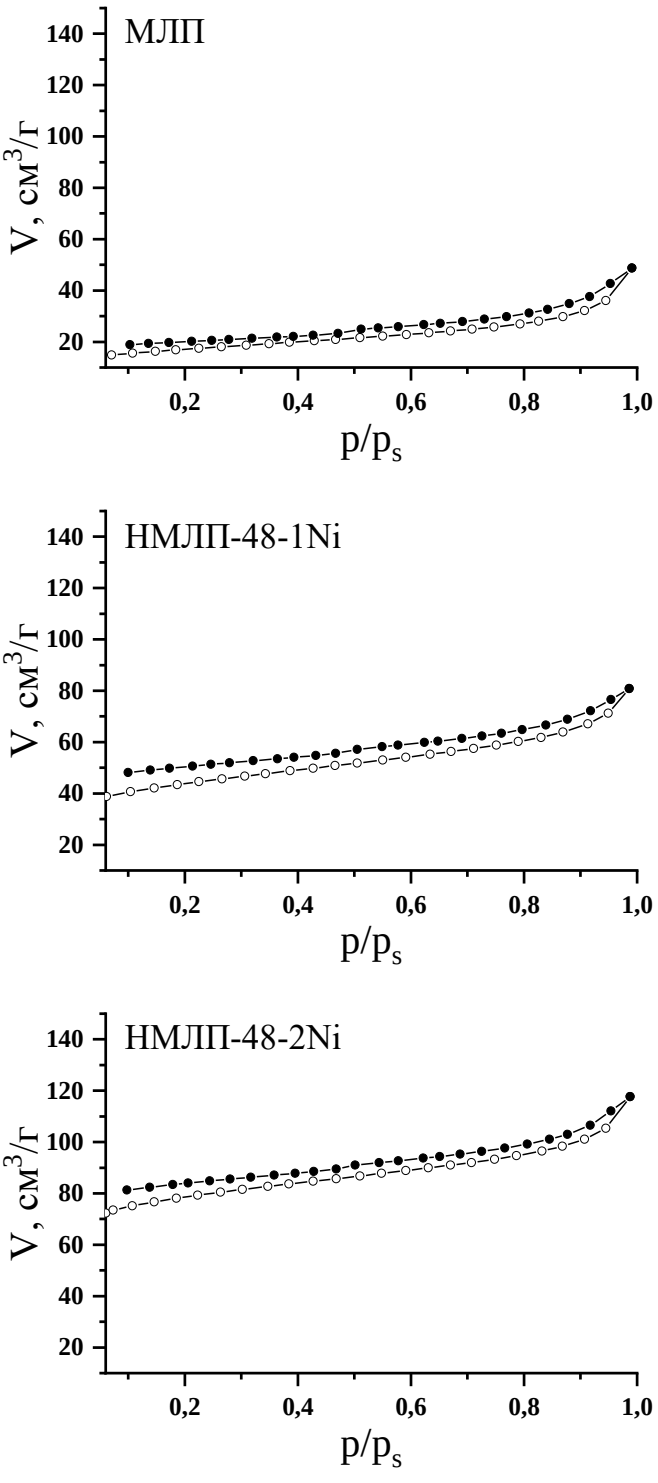


Рисунок 4.9 – Ізотерми адсорбції азоту на зразках на основі морденіт-клиноптилолітової породи

Таблиця 4.3 – Адсорбційні характеристики зразків на основі модифікованої кислотою природної морденіт-клиноптилолітової породи (МЛП)

Зразок	S^{BET}, $м^2/г$	S^t, $м^2/г$	S^t_{micro}, $м^2/г$	V_Σ, $см^3/г$	V^t_{micro}, $см^3/г$	V_{mezo}, %	R^{DFT}, нм	R, нм
МЛП	61,9	22,3	39,5	0,075	0,019	0,056	1,17	2,44
НМЛП-48-1Ni	160	30,0	130	0,125	0,062	0,063	0,92	1,56
НМЛП-48-2Ni	287	30,0	257	0,182	0,116	0,066	1,17	1,27

Вихідна порода МЛП має питому поверхню пор 62 $м^2/г$, що значно більше за вихідну клиноптилолітову породу. Поверхня суттєво збільшується в процесі подальшої модифікації. Після обробки кислотою та введення металу поверхня за БЕТ зростає до 160 $м^2/г$ та 290 $м^2/г$, що наближається до значень для синтетичного цеоліту типу морденіту. При цьому вміст мікропор збільшується приблизно в 6 разів. Останнє може бути спричинене не тільки вилученням структурного алюмінію, але й заміною вихідних катіонів натрію, калію, кальцію та магнію на менший катіон – протон. Об'єм мезопор при цьому також зростає, незважаючи на додаткове введення у структуру нікелю.

Аналіз кривих розподілу пор за радіусами, одержаних за теорією BJH (десорбційна вітка ізотерми), зведено у таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 – Об'єм мезопор з радіусом 1-5 нм для вихідної та модифікованих порід

Зразки	Об'єм мезопор діаметром 2-10 нм, $см^3/г$	
	за теорією BJH (des.)	за теорією DFT
МЛП	0,020	0,04
НМЛП-48-1Ni	0,035	0,09
НМЛП-48-2Ni	0,038	0,13

Дані свідчать, що вихідна порода МЛП в процесі кислотної обробки 1 моль/л HCl та введення нікелю, збільшує об'єм мезопор діаметром від 2 нм до 10 нм в 2 рази. Тоді як за розрахунками з використанням теорії DFT мезопористість зростає в 2-3 рази.

4.2.4 Кислотність зразків серій КА-46, КА-47 та НМЛП-48-Ni

Кислотність оцінювали за сорбцією піридину із ІЧ-спектроскопічним контролем. Як відомо, гратка клиноптилоліту має три відкриті канали А, В та С. Канал А є десятичленним та має еліпсовидну форму розміром 0,44х0,72 нм. Канал В є восьмичленним розміром 0,41х0,47 нм. Канали А і В є паралельними, їх під кутом 50° перетинає восьмичленний канал С розміром 0,40х0,55 нм. Ефективний діаметр пор за різними джерелами складає від 0,35 нм [117, 118] до 0,44 нм [119]. Оскільки кінетичний діаметр молекули піридину складає 0,67 нм, то важко очікувати його проникнення у мікропори клиноптилоліту. Очевидно, визначення кислотності обмежується зовнішньою поверхнею кристалів. Доводиться припускати, що у внутрішніх порах наявні такі ж кислотні центри. У випадку морденіту у структурі наявні більші та менші канали розміром 0,67х0,7 нм та 0,26х0,57 нм, відповідно. Тому може відбуватися часткове проникнення молекул піридину у великі канали.

На рисунках 4.10, 4.11 [115] наведено ІЧ-спектри сорбованого піридину на досліджених каталізаторах.

Спостерігаються наступні характеристичні смуги: 1450 $см^{-1}$ – піридин, координований із Льюїсовими кислотними центрами, 1550 $см^{-1}$ – піридин, зв’язаний із Бренстедовими кислотними центрами, та смуга при 1490 $см^{-1}$, що відображає кислотні центри Бренстеда та Льюїса сумарно. Цікаво, що спектр вихідної породи (Sh) виявився більш інтенсивним за обміняну (КА-47), тобто складається враження, що кислотність погіршилася, однак це може бути пов’язано із погіршенням пористості даного каталізатора. Тоді як після деалюмінування ЕДТА кількість кислотних центрів суттєво збільшилася.

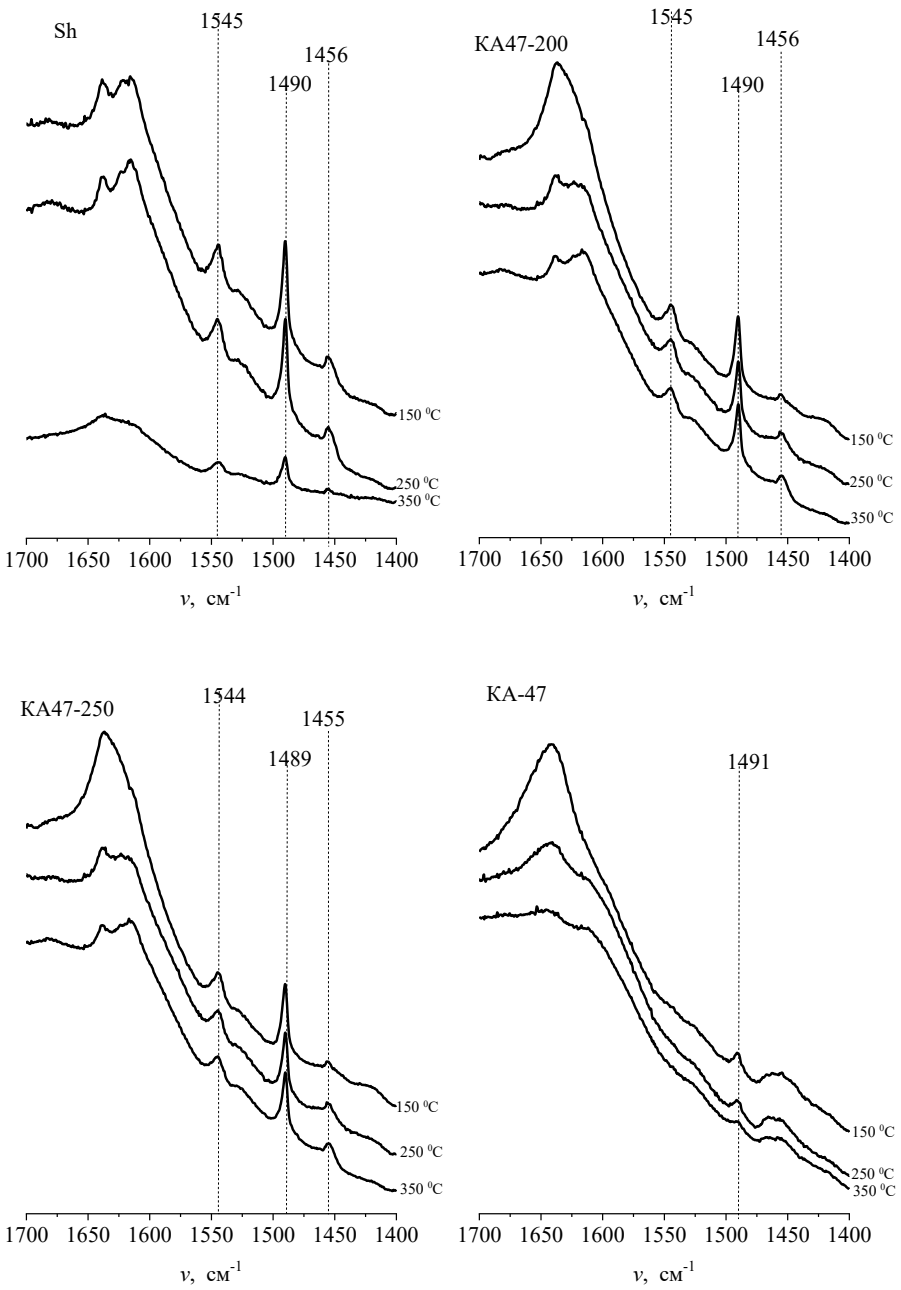


Рисунок 4.10 – ІЧ-спектри зразків серії КА-47 в області сорбованого піридину 1400–1700 см$^{-1}$

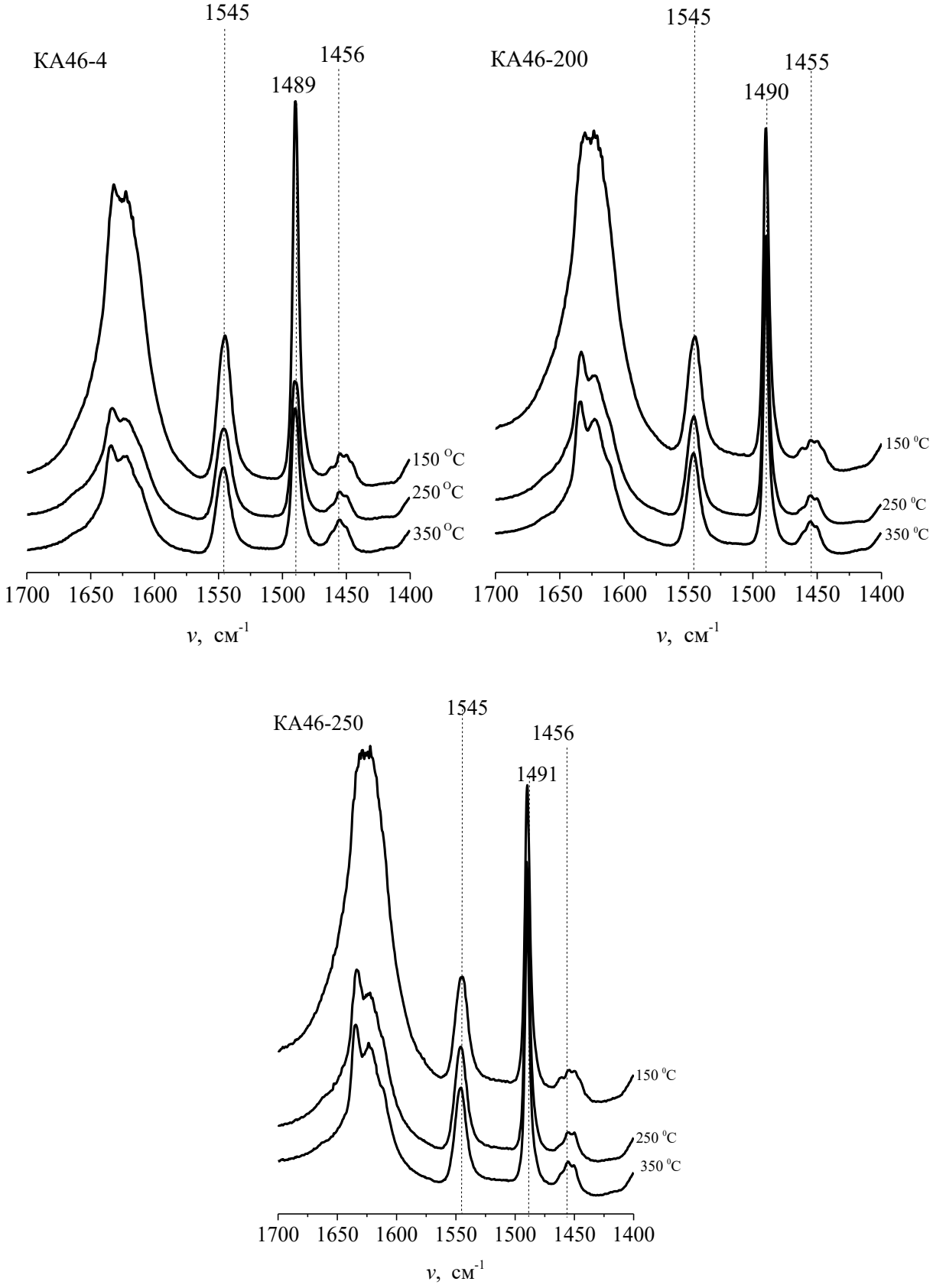


Рисунок 4.11 – ІЧ-спектри зразків серії КА-46 в області сорбованого піридину 1400 – 1700 см$^{-1}$

На рис. 4.12 наведено результати розрахунку числа кислотних центрів за сорбцією піридину.

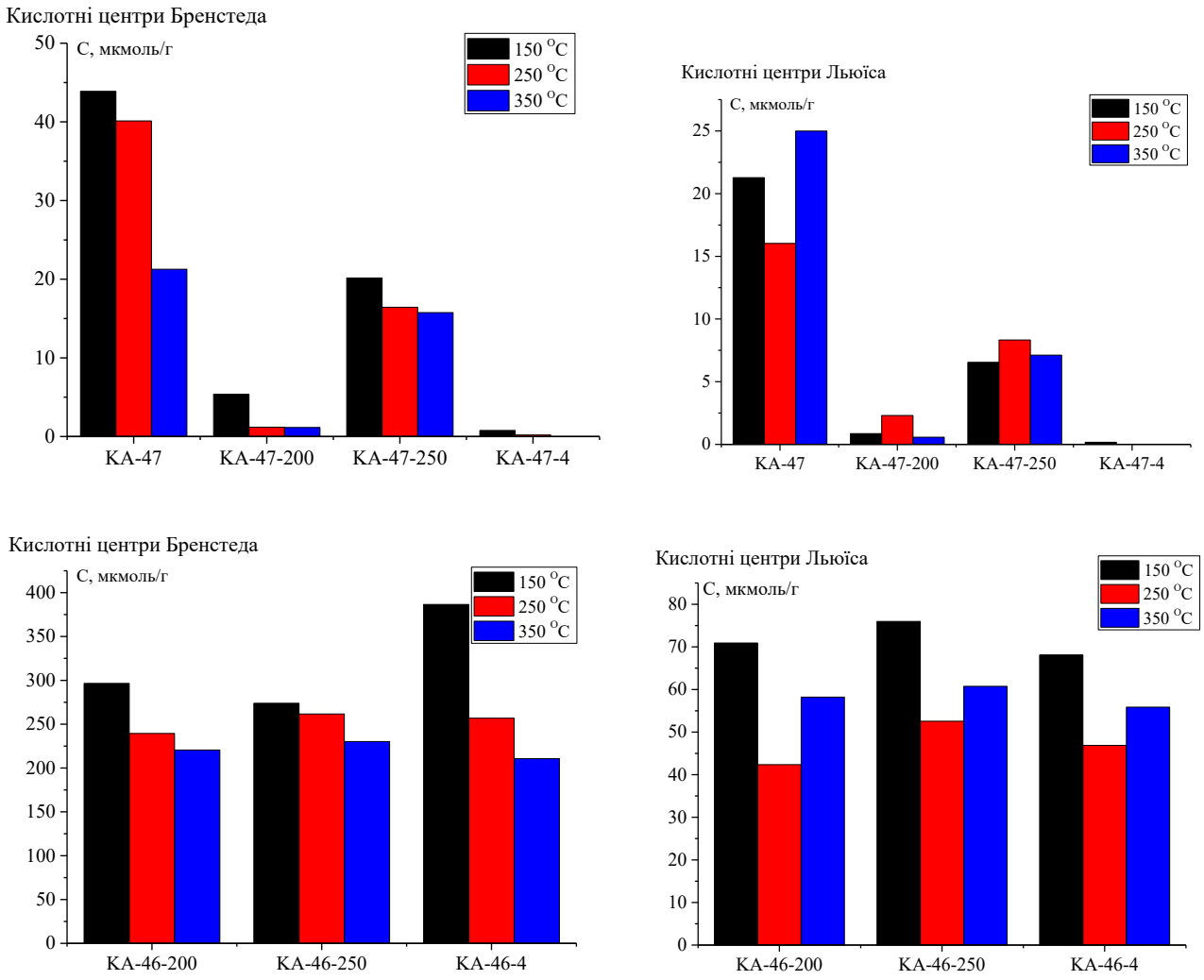


Рисунок 4.12 – Гістограми розподілу концентрацій кислотних центрів Льюїса та Бренстеда, визначені на основі кількості утримуваного піридину на досліджуваних зразках

На рис. 4.13 наведено спектри сорбованого піридину на зразках морденіт-клиноптилолітової основи [116].

Смуги при 1550 $см^{-1}$ та 1450 $см^{-1}$ співвідносяться приблизно як 1:1 для вихідної водневої породи НМЛП та обробленої кислотою НМЛП-1. Суттєвої різниці у кислотності зразків із 1 та 2 % нікелю не спостережено. Після обробки кислотою піридин десорбується гірше, тобто сила центрів зростає.

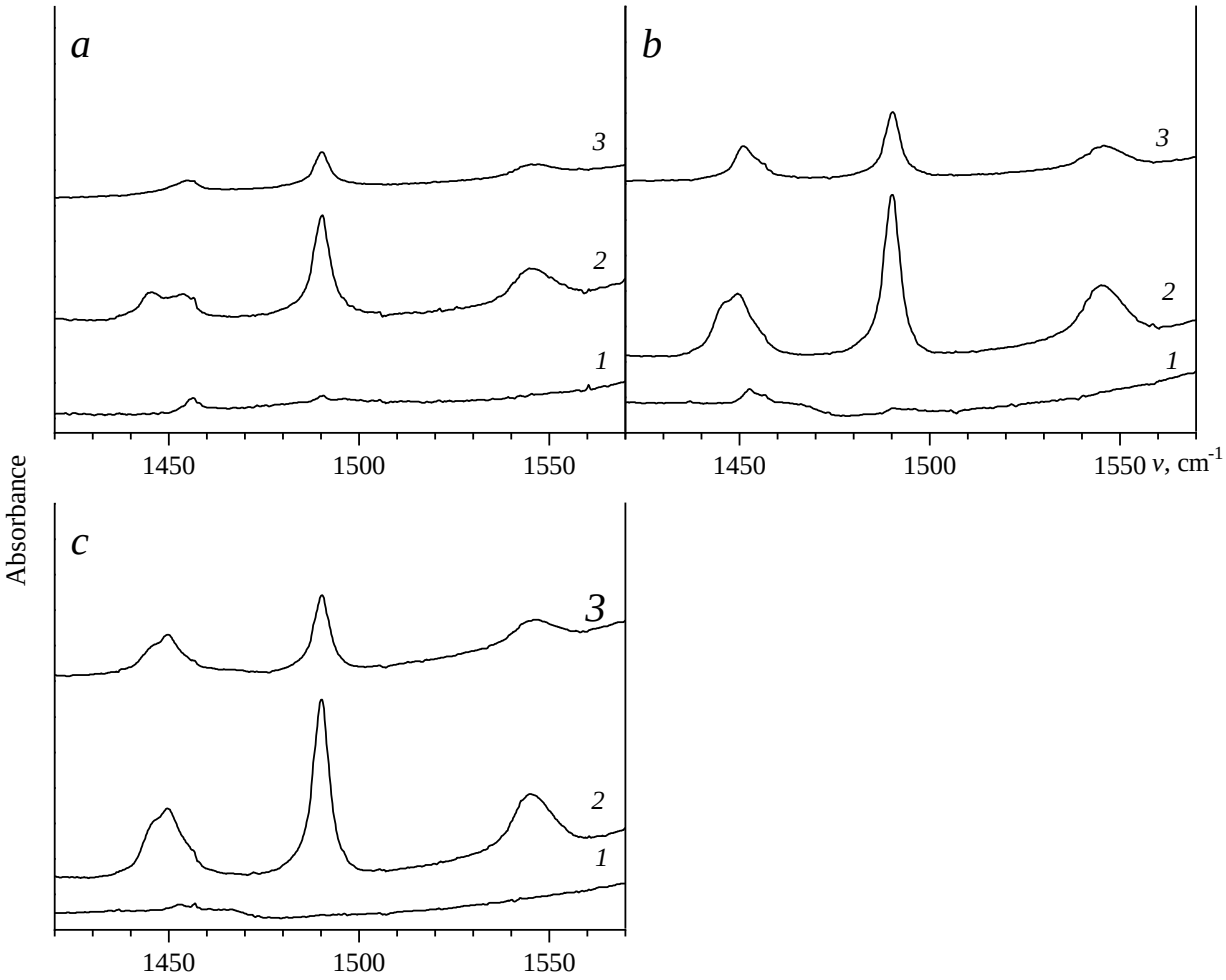


Рисунок 4.13 – ІЧ-спектри зразків НМЛП (a), НМЛП-48-1Ni (b), НМЛП-48-2Ni (c) в області сорбованого піридину: 1 – вакуумований зразок перед адсорбцією, 2 – після сорбції піридину за 150 °С, 3 – після видалення піридину за 250 °С

4.2.5 Кислотність зразків 46 серії за десорбцією піридину з термогравіметричним контролем

Даним методом було визначено кислотність зразків серії КА-46 та КА-47. Однак, слід зауважити, що при малих кількостях центрів та наважці каталізатора близько 0,25 мг точність методу суттєво падає, оскільки процес дегідроксилювання поверхні цеоліту може домінувати над процесом десорбції піридину.

Розрахована із ТГ кривих десорбція піридину (табл. 4.5) показала наступну сумарну кислотність зразків КА-46-ТПО-250 та КА-46-3Ас: 0,3 та 0,45 ммоль/г, що

загалом є близьким зі значеннями, одержаними за ІЧ-спектроскопічними даними. Кислотність зразка КА-46-3Ас близька до кислотності КА-46. Тоді як для деалюмінованої породи відбулося суттєве зростання числа кислотних центрів порівняно із обміняною формою КА-47. Більше того, зразок, оброблений ЕДТА, має кислотність більшу, навіть, за морденітовий зразок, а порівняно із початковою породою його кислотність зросла на порядок. Останнє спричинено, очевидно, кращою доступністю піридину до кислотних центрів після розширення пор.

Таблиця 4.5 – Кількість кислотних центрів за десорбцією піридину з ТГ контролем

Зразок	Кількість центрів, ммоль/г	Зразок	Кількість центрів, ммоль/г
КА-46-ТПО-250	0,3	КА-47-3Ас	0,68
КА-46-3Ас	0,45	Sh-10A	0,28

Як видно з рис. 4.14 та 4.15 кислотність зразків природної породи зростає з підвищенням температури до 250 °С та особливо суттєво (на порядок) при деалюмінуванні до 22 % з використанням ЕДТА. Не виключено, що подальше збільшення як температури термопарообробки, так і ступеня деалюмінування погіршило б показники кислотності, але в даному діапазоні спостережено позитивний вплив. Однак, оптимум може бути і за межами дослідженого діапазону.

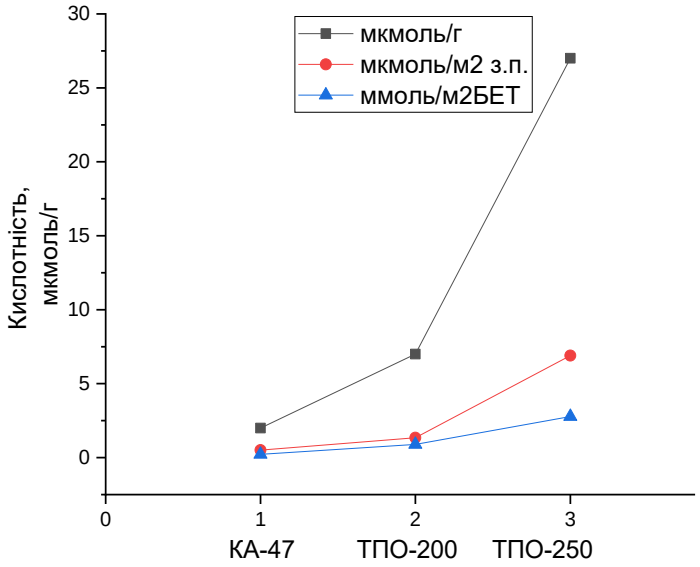


Рисунок 4.14 – Залежність кислотності зразків на основі природних цеолітів від умов термопаро обробки

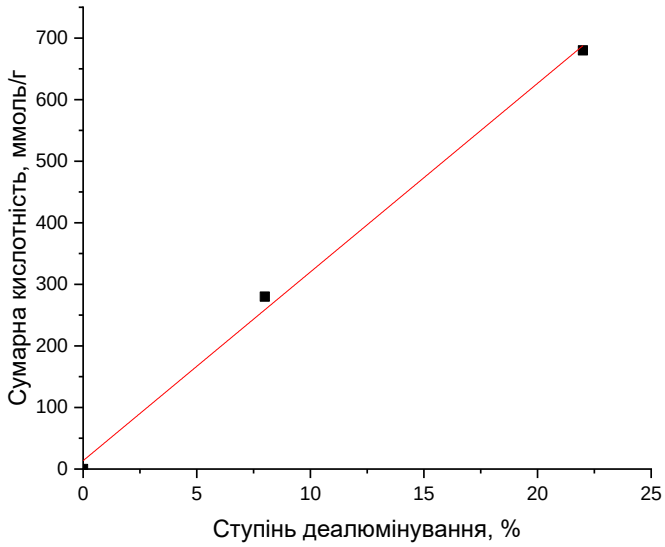


Рисунок 4.15 – Залежність кислотності зразків на основі природних цеолітів від ступеня де алюмінування

4.3 Каталітичні дослідження зразків на основі природних цеолітів

4.3.1 Перетворення глюкози

Одержання ГМФ із глюкози було проведено на вихідній клиноптилолітовій породі Sh, модифікованому кальцієм зразку (КА-47-4С) та на полікатіоному зразку КА-47. Реакцію проводили у круглодонній колбі із перемішуванням та зворотнім холодильником. Проби відбирали кожну годину. Виходи 5-ГМФ та конверсію глюкози показано на рис. 4.16.

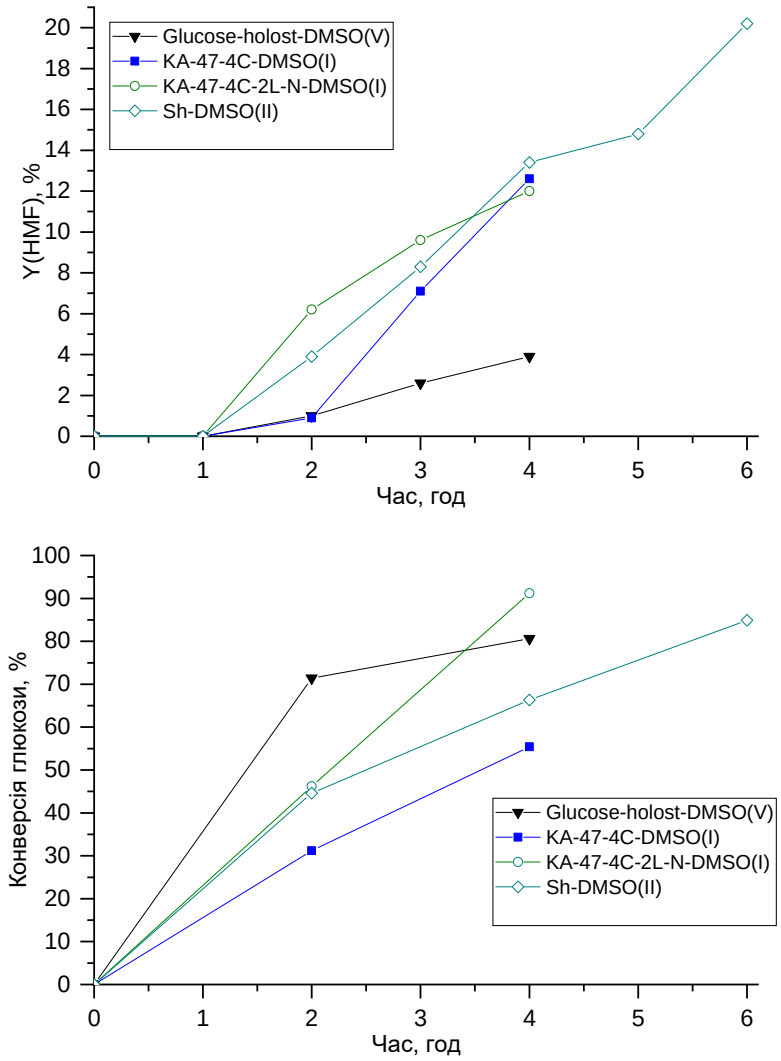


Рисунок 4.16 – Зміна виходу 5-ГМФ (а) та конверсії глюкози (б) в залежності від часу реакції (20 % глюкоза)

Як видно з рисунка 4.16 перетворення глюкози в ДМСО без каталізатора відбувається, однак, неселективно стосовно ГМФ. Його вихід складає до 4 % за 4

год, хоча конверсія при цьому сягає 80 %. Тобто глюкоза витрачається практично повністю на утворення гумунів.

Вихідна клиноптилолітова порода, кальцієва форма та полікатіонна форма близькі за виходами ГМФ. Однак, кальцієва порода розпрацьовується повільніше, а полікатіонна – найшвидше. На четвертій годині роботи зразки практично зрівнюються за виходами ГМФ, що складають 12-14 %. Але за конверсією різниця значніша – 50, 60 та 90 %. Судячи з кривих конверсії, можна прогнозувати, що кальцієва форма також досягла б 20 % виходів ГМФ приблизно на 6 годині роботи, чого не можна сказати про полікатіонну форму, оскільки вже на четвертій годині було перетворено 90 % глюкози.

На рисунку 4.17 наведено хроматограми продуктів перетворення глюкози та фруктози до та після дериватизації.

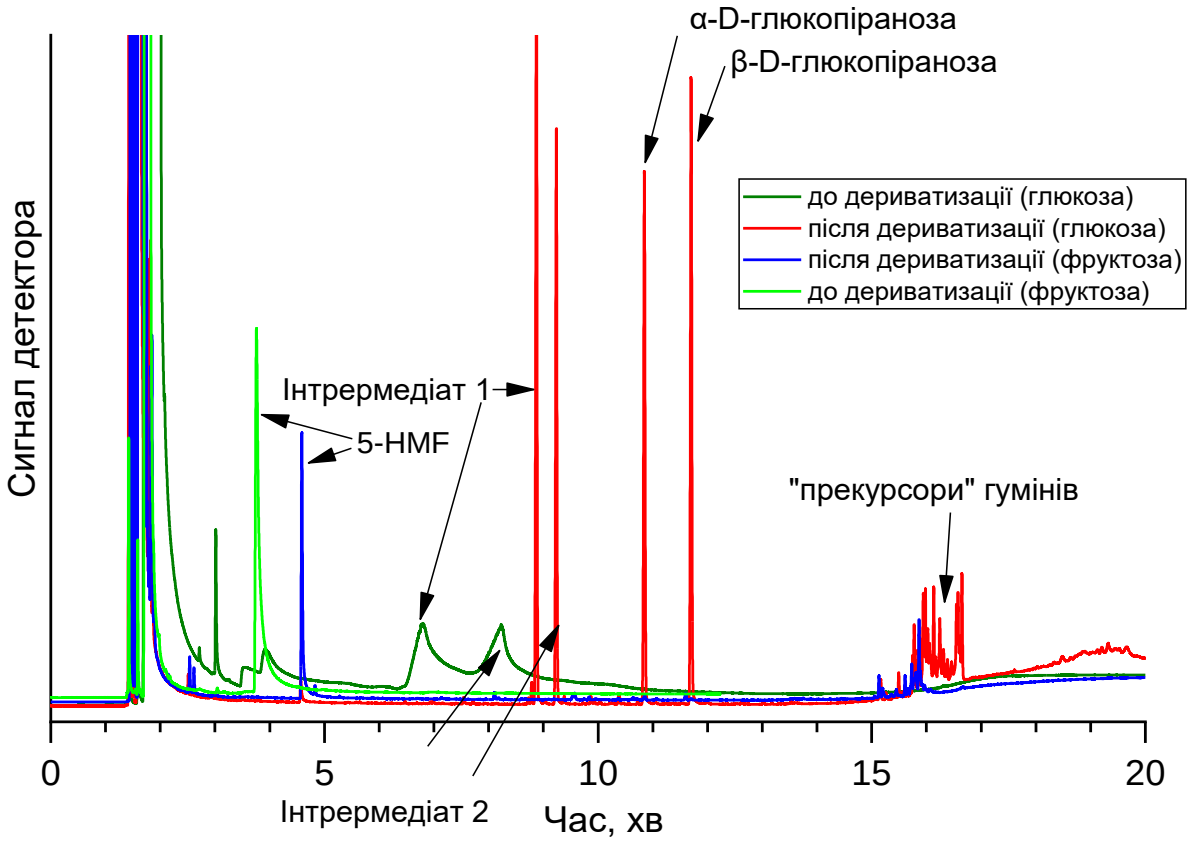


Рисунок 4.17 – Хроматограми перетворення глюкози/фруктози до дериватизації та після неї

Як на вихідній хроматограмі, так і на хроматограмі дериватизованих продуктів перетворення глюкози присутні два піки, що відповідають, очевидно, інтермедіатам даного перетворення. В першому випадку це доволі широкі асиметричні піки, які після обробки перетворюються на вузькі. Приблизно за однакового часу виходу (>15 хв) спостерігаються важчі продукти – прекурсори гумінів, ймовірно з двома-трьома циклами. Знов таки, якщо до дериватизації їх можна бачити тільки у вигляді дрейфу нульової лінії, то після дериватизації – вони доволі чітко розділені.

4.3.2 Перетворення фруктози

На рис. 4.18 наведено типову хроматограму продуктів дегідратації фруктози на синтезованих цеолітних каталізаторах.

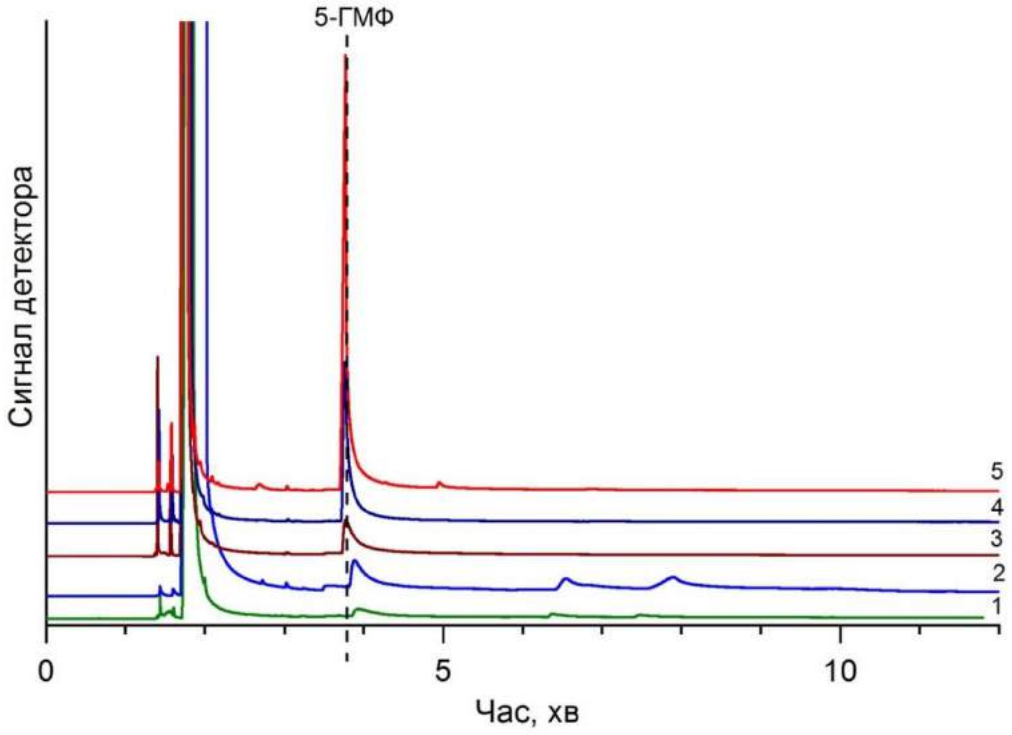


Рисунок 4.18 – Типова хроматограма продуктів перетворення фруктози (глюкози): 1, 2 – перетворення глюкози із малими виходами (Y_{HMF} = 8,6 % та Y_{HMF} = 12,6 %); 3, 4, 5 – перетворення фруктози (Y_{HMF} = 28,8 % та Y_{HMF} = 44,4 %)

Як видно, практично єдиним продуктом перетворення є 5-ГМФ, кількість якого незначна у випаду перетворення глюкози та висока для перетворення

фруктози. За часу утримування 6-8 хв позначаються піки, що відповідають проміжним продуктам перетворення глюкози як на рис. 4.17.

ІЧ-спектри продуктів реакції представлено на рис. 4.19.

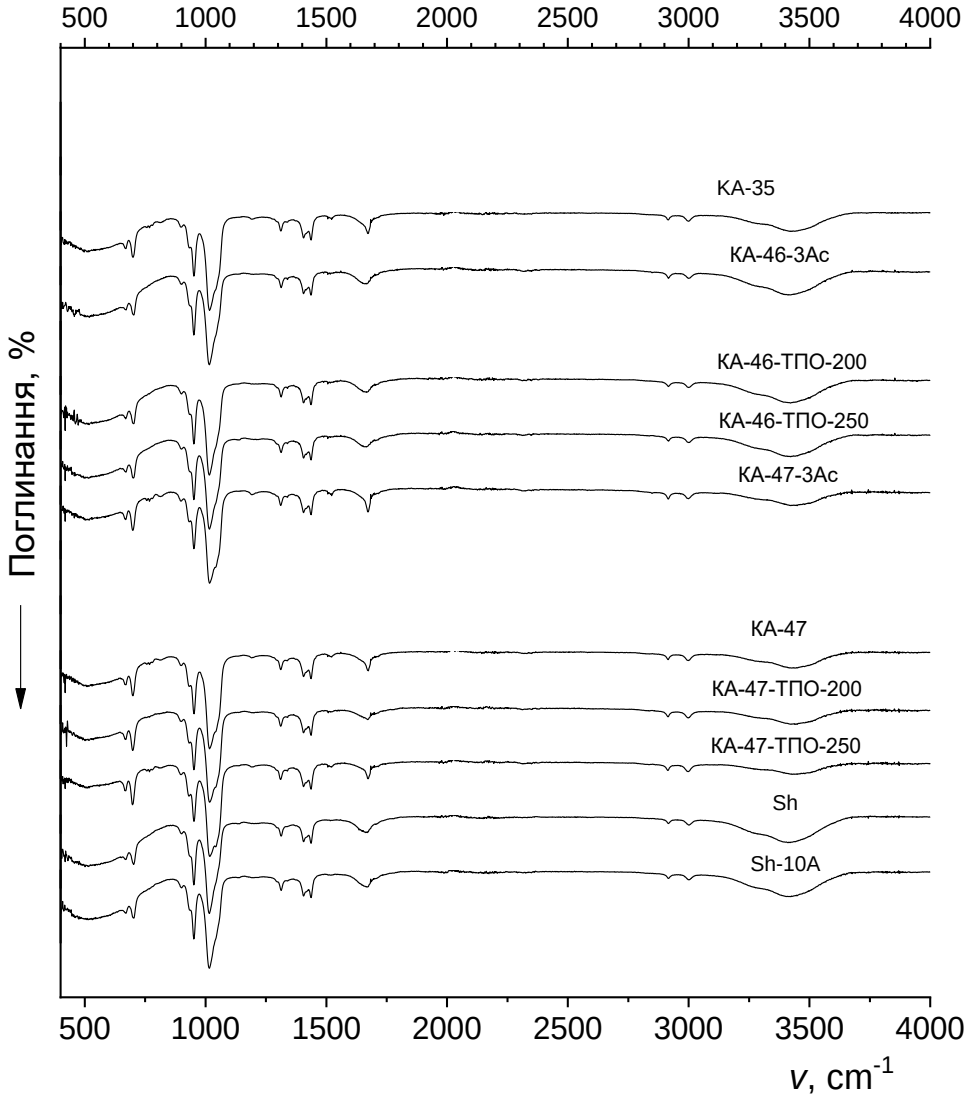


Рисунок 4.19 – ІЧ-спектри рідких продуктів перетворення

Дані спектри рідких продуктів було отримано без відділення розчинника. Тому спектральна картина дещо ускладняється його наявністю. З одного боку інтенсивні смуги при 1020 та 950 $см^{-1}$ можуть бути обумовлені валентними коливаннями С-Н зв’язків фуранового кільця ГМФ, а з іншого, для ДМСО також характерні інтенсивні смуги в даній області, що відповідають валентним коливанням зв’язків S=O. Однозначно до продукту реакції можна віднеси лише смугу при 1600 $см^{-1}$, що відповідає валентним коливанням С=О у молекулі 5-ГМФ.

Малоінтенсивні смуги при 2800-2900 $см^{-1}$ – коливання С-Н зв'язків, широка смуга в області валентних коливань гідроксилів (3600 $см^{-1}$) – вода, смуги при 1300-1400 $см^{-1}$ – деформаційні симетричні та асиметричні коливання CH_3-груп або деформаційні коливання ОН-груп. Цікаво, що гуміни як побічні продукти перетворення глюкози чи фруктози, вміщуючи фрагменти молекул ГМФ та відповідні шестичленні вуглеводні кільця можуть також вміщувати С=О групи. Однак, детальний аналіз спектрів у прив'язці до каталітичних результатів свідчить про те, що у випадку утворення значної кількості ГМФ пік при 1600 $см^{-1}$ стає чітким та гострим, тоді як у випадку неселективного перетворення, тобто переважання гумінів – він широкий і нечіткий.

Якщо провести математичне віднімання ІЧ-спектра ДМСО від одержаних спектрів рідких продуктів, то буде отримано картину (рис. 4.20), що підтверджує наявність коливань, пов'язаних саме із утворенням 5-ГМФ у продуктах.

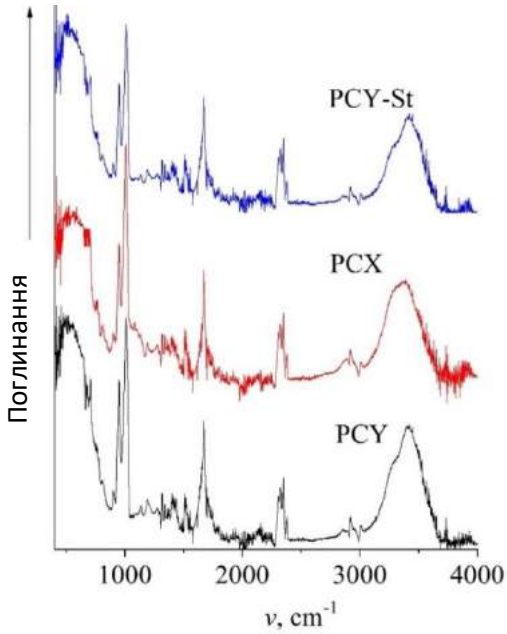


Рисунок 4.20 – ІЧ-спектри продуктів реакції після віднімання спектра ДМСО

У таблиці 4.6 та на рис. 4.21 наведено результати дегідратації фруктози за 160 ^oC впродовж 4 год.

Таблиця 4.6 – Показники з дегідратації фруктози на синтезованих цеолітних каталізаторах

Каталізатор	Вихід ГМФ, % мол.	Конверсія фруктози, %	Селективність за ГМФ, %
Sh	13,7	99,8	13,72
Sh-10A	18,2	99,8	18,20
КА-47	9,1	99,7	9,12
КА-47-ТПО-200	18,0	99,8	18,0
КА-47-ТПО-250	**50,1**	**99,6**	**50,30**
КА-47-3Ас	**83,1**	**100,0**	**83,10**
КА-46	28,8	99,6	28,91
КА-46-ТПО-200	16,1	99,9	16,11
КА-46-ТПО-250	8,0	99,8	8,01
КА-46-3Ас	14,2	99,8	14,23
НМЛП-1Ni	23,3	99,6	23,39
НМЛП-2Ni	6,1	99,5	6,13
Зразки порівняння			
$CaLaNH_4X$	62,5	99,9	62,56
HUSY	43,7	99,9	43,74
НМ-Sn	26,0	99,8	26,05
NH_4Y	26,3	99,6	26,41

Найефективнішими виявилися зразки клиноптилолітової основи серії КА-47 з покращеними пористими характеристиками за рахунок термопарообробки та «м'якого» деалюмінування ЕДТА, виходи 5-ГМФ для яких склали 50 та 83 % відповідно за фактично повної конверсії фруктози. Останній результат виявився навіть кращим, ніж на полікатіонному та ультрастабілізованому фожазиті (63 % та 47 %). Полікатіонний цеоліт Х для порівняння було обрано із ефективних зразків у перетворенні глюкози [112] та алкілуванні ізобутану бутенами [95].

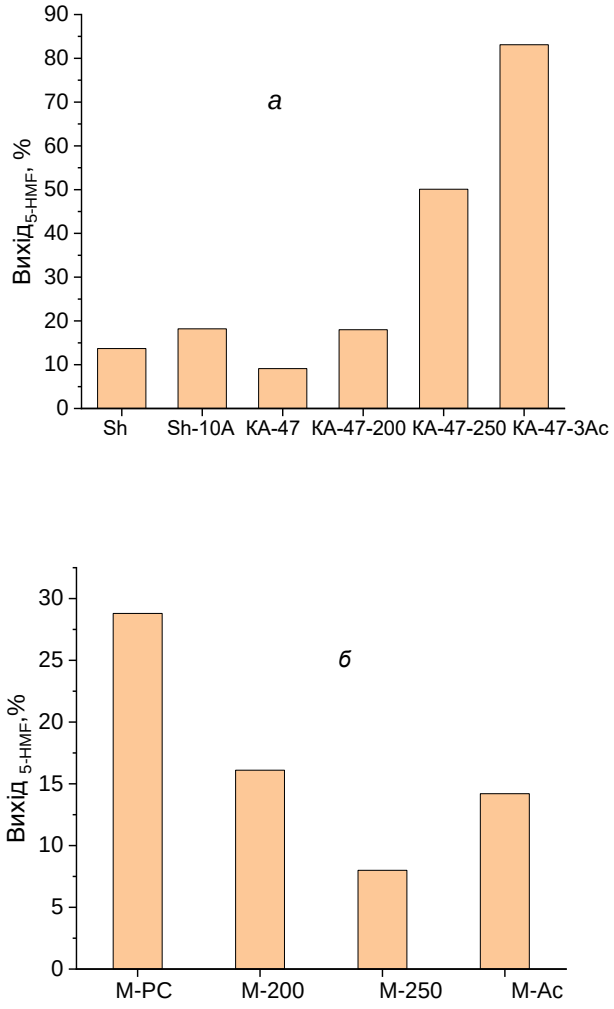


Рисунок 4.21 – Вихід 5-ГМФ на зразках на основі природної породи (а) та синтетичного морденіту (б)

Як видно з рисунка 4.22 у випадку зразків серії КА-47 спостерігається лінійне зростання виходу ГМФ зі збільшенням об’єму мезопор природного цеоліту, тоді як у випадку синтетичного морденіту (зразки серії КА-46) навіть за об’ємів мезопор 0,04-0,05 $см^3/г$ виходи не перевершують 30 %. Це при тому, що сумарна кислотність зразків на порядок вища. Подібна особливість спричинена, очевидно, тим, що природна порода мала вищі середні радіуси пор (табл. 4.2), що складали від 2,6 нм до 6 нм, останнє – у випадку зразка КА-47-ТПО250. Тоді як для зразків на основі синтетичного морденіту середні радіуси пор не перевищували 1-2 нм, що значно погіршило дифузію молекул фруктози в середині цеолітної структури.

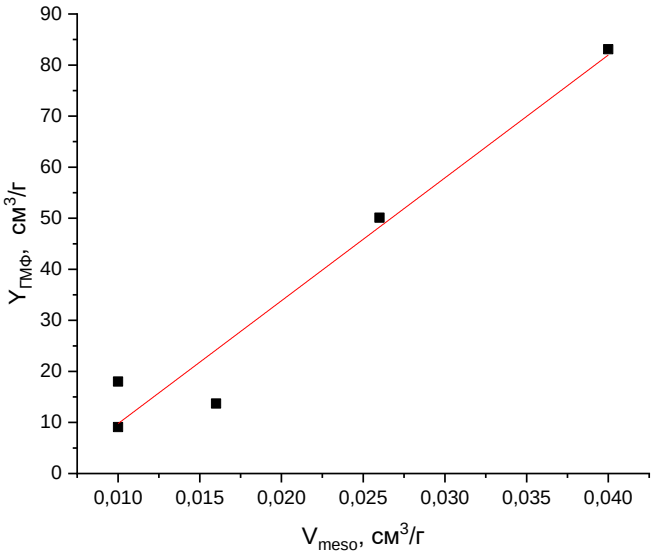


Рисунок 4.22 – Залежність виходу 5-ГМФ від об'єму мезопор для зразків серії КА-47

Спостережено позитивний вплив деалюмінування та підвищення температури при обробці водяною парою (рис. 4.23) на активність та селективність зразків на основі природної цеолітної породи в діапазоні ступенів деалюмінування до 22 % та температур до 250 °С.

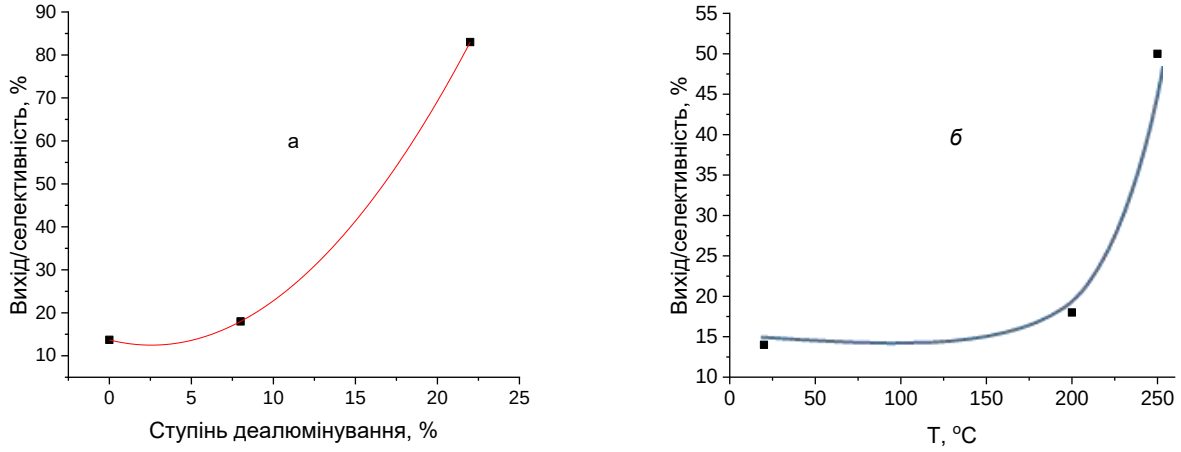


Рисунок 4.23– Залежність активності (вихід ГМФ) та селективності від ступеня деалюмінування зразків (а) та умов термопарообробки (б)

Вищі термічні навантаження навіть в атмосфері вологого повітря, а не чистої водяної пари сприяють значній втраті ефективності зразків та суттєвому погіршенню перебігу процесу одержання ГМФ. Так само вищі ступені деалюмінування викликають погіршення активності зразків.

4.3.3 Ізомеризація лінійного гексану в присутності Ni-вмісних зразків

За конверсією гексану (рис. 4.24) два зразки на основі природної цеолітної породи відрізняються між собою. Зразок із вищим вмістом нікелю (2 % мас.) демонструє майже 100 % конверсію лінійного гексану за 350 °С, тоді як для другого зразка з 1 % мас. нікелю за цих же умов конверсія складає 70 % [116]. Хоча селективність за ізогексанами при 250 °С для обох зразків практично однакова – 70 %, тоді як за продуктами крекінгу – 30 %. При підвищенні температури зростає кількість продуктів крекінгу гексану аж до 80-100 % за 350 °С. Збільшення вмісту нікелю сприяє зсуву температурного максимуму виходу ізомерів у бік нижчих температур. Загалом обидва зразки показали нижчі оптимальні температури порівняно із зразком порівняння – PdHM, для якого максимум спостерігається при 340 °С.

При детальному аналізі продуктів конверсії (табл. 4.7) необхідно зазначити, що окрім 2- та 3-метилпентану при перетворенні за використаних мікроімпульсних умов було зафіксовано 2,2-диметилбутан у кількостях до 2 %. Крім того, серед продуктів, які було просумовано як продукти крекінгу, наявні ізобутан та ізопентан (до 5-7 %). Останні утворюються із лінійних продуктів крекінгу, але є ізомерними структурами, а тому можуть бути зараховані і до цільових продуктів ізомеризації. Тому вихід ізоструктур для зразка НМЛП-1-2Ni з 2 % нікелю сумарно доходить до 30 % при 275 ^{0}С, що є хорошим показником для каталізатора ізомеризації лінійних алканів за один прохід.

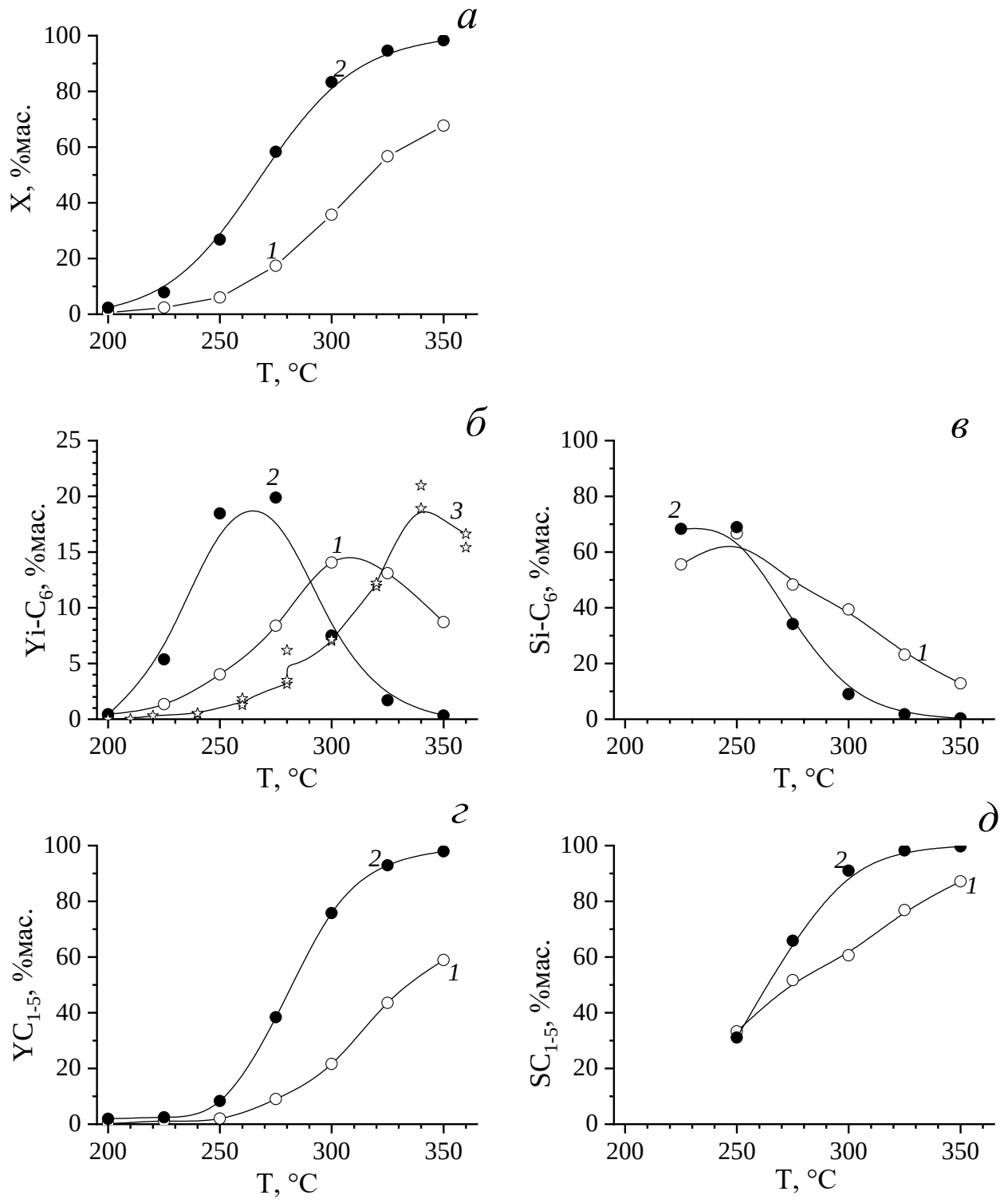


Рисунок 4.24 – Ізомеризація *н*-гексану на синтезованих каталізаторах: а – конверсія, б – вихід ізогексанів, в – селективність за ізогексанами, г – вихід продуктів крекінгу, д – селективність за продуктами крекінгу: 1 – НМЛП-1-1Ni; 2 – НМЛП-1-2Ni; 3 – 0.5PdНМ (зразок порівняння)

Таблиця 4.7 – Склад продуктів ізомеризації гексану

Зразок/Температура, °С	Вміст, % мас.										
	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	*і*-C_4H_{10}	*н*-C_4H_{10}	*і*-C_5H_{12}	*н*-C_5H_{12}	2,2-ДМБ	2МП	3МП	*н*-C_6H_{14}
НМЛП-48-1Ni											
250	0,08	0,50	0,44	0,47	0,19	0,25	0,08	0,24	3,78	0	93,98
275	0,49	0,50	2,73	0,60	2,90	1,38	0,38	0,66	7,73	0	82,63
300	1,89	0,96	7,41	2,18	5,48	2,76	0,93	1,06	8,96	4,03	64,34
НМЛП -48-2Ni											
250	3,09	0,65	0,64	0,25	0,87	0,93	1,90	0,56	12,38	5,53	73,21
275	14,81	2,21	5,32	2,14	4,07	4,66	5,20	1,31	12,42	6,16	41,69
300	38,62	7,72	9,38	2,57	9,19	3,62	4,71	0,80	4,21	2,49	16,71

4.3.4 Ступінь дезактивації каталізаторів у перетворенні фруктози

Після проведення реакції дегідратації фруктози зразки природної цеолітної основи було просушено у вакуумній шафі за 30 °С впродовж 24 год та досліджено методом ДТА/ТГ у атмосфері повітря. На рис. 4.25, 4.26 наведено відповідні дериватограми.

На відміну від полікатіонних зразків на основі синтетичного цеоліту Х та нікельвмісних зразків [90, 102, 112], досліджених у перетворенні глюкози, на каталізаторах природної основи втрата маси доволі мала – від 1,5 % до 2,4 % мас. На кривих ДТА спостерігаються два нечіткі мінімуми десорбції води чи ДМСО за температур 180-190 °С та 320 °С. Лише для зразка деалюмінованого ЕДТА відбулося зміщення температурних мінімумів до 200 °С та 370 °С. Для всіх зразків проглядається фазовий перехід за температур близьких до 900 °С. Лише для зразків, що зазнали деалюмінування соляною кислотою (Sh-10A) та ЕДТА (КА-47-3Ас), спостерігається чіткий максимум горіння при 390 °С та 420 °С, відповідно. У попередніх дослідженнях (розділ 3) було встановлено, що у випадку проведення процесу у ДМСО побічні гумінові продукти утворюються, по-перше, у меншій кількості, по-друге, вони не затримуються на каталізаторах, а накопичуються у рідкій фазі, після додавання до якої великої кількості води вони випадають у осад. Тому екзотермічний ефект скоріше за все пов’язаний із окисненням залишкового ДМСО. Деалюміновані зразки мають вищі алюмосилікатні модулі, що сприяє

утворенню кислотних центрів більшої сили, останні, очевидно, здатні утримувати молекули ДМСО, який проявляє певні основні властивості, до вищих температур. У результаті чого відбувається їх наступне окиснення.

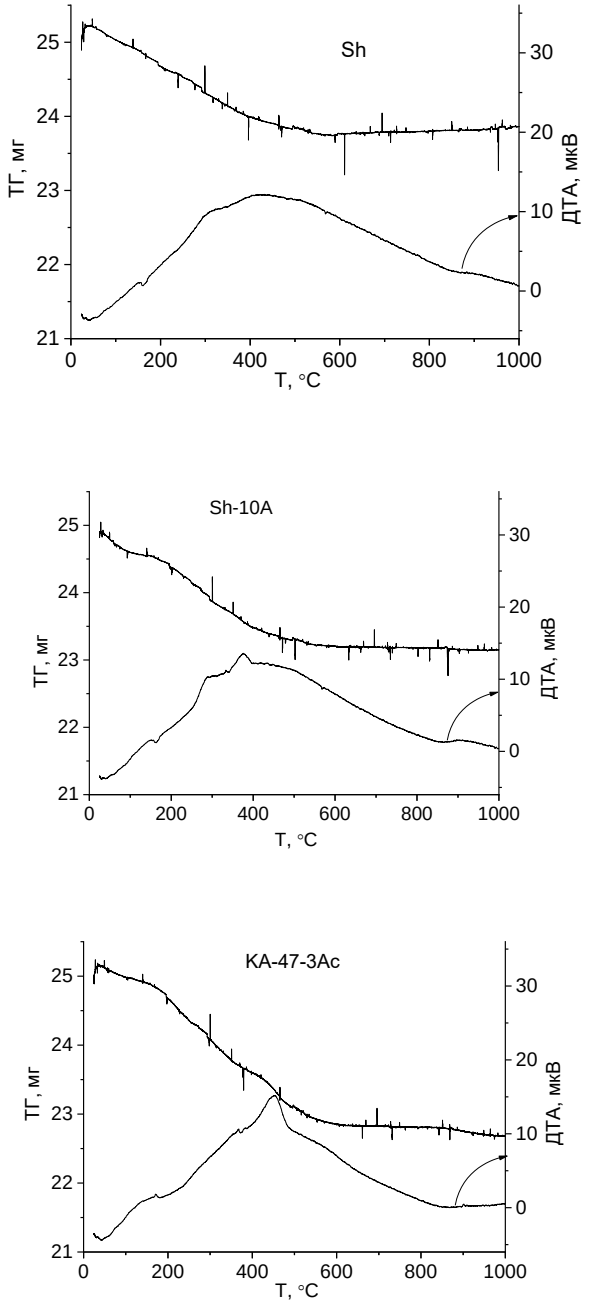


Рисунок 4.25 – Термогравіметричні дослідження вихідної природної клиноптилолітової породи та деалюмінованих зразків, одержаних на її основі, після проведення перетворення фруктози у середовищі ДМСО

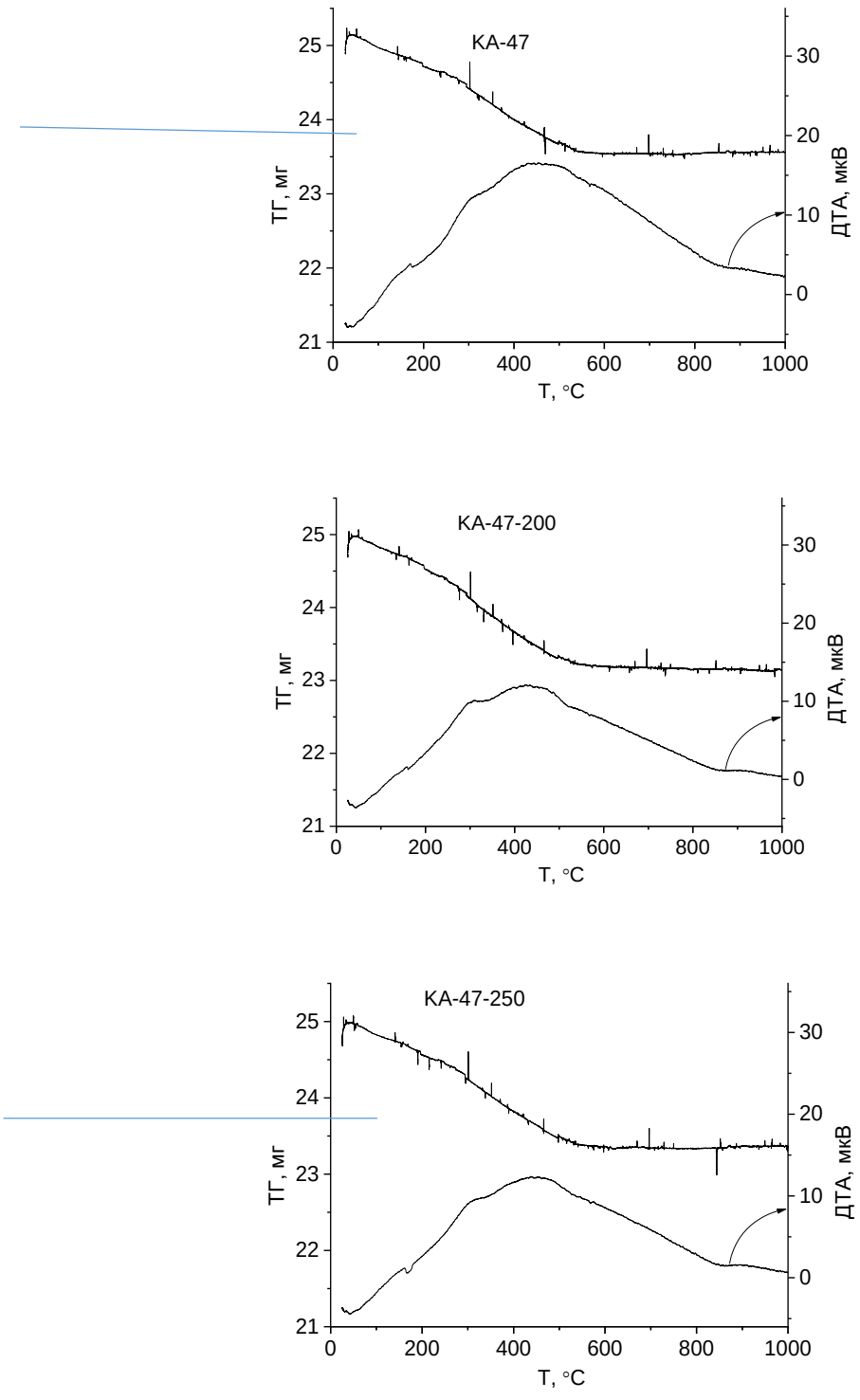


Рисунок 4.26 – Термогравіметричні дослідження зразків, одержаних на основі природного клиноптилоліту з термопарообробкою за різних умов, після проведення перетворення фруктози у середовищі ДМСО

5 СИНТЕЗ МІКРО-МЕЗОПОРИСТИХ КОМПОЗИТНИХ ЦЕОЛІТОВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПРИРОДНИХ ГЛИН. ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ МІКРО-МЕЗОПОРИСТИХ ЦЕОЛІТІВ У КОНВЕРСІЇ ВУГЛЕВОДІВ

5.1 Синтез зразків на основі каоліну

Для одержання мікро-мезопористих цеолітів із покращеними дифузійними властивостями останні синтезували *in situ* в попередньо сформованих каолінових мікросферах (розмір 20-100 мкм).

Як видно з рис. 2.1 близько половини частинок вихідного каоліну були субмікронного розміру (менше 1 мкм). Решта – агломерати більших розмірів, які диспергували у воді з метою зменшення їх розміру додаючи пірофосфат натрію. Для покращення гомогенізації використовували ультразвук (УЗДН-2Т).

Формування мікросфери з каолінового порошку проводили за допомогою дискової розпилювальної сушарки (рис. 5.1), в якій водна каолінова суспензія подавалася на відцентровий диск та розпилювалася у висхідний потік гарячого повітря (350-400 ºС). Одержана каолінова мікросфера на 90-95 % складалась із частинок 0,045-0,1 мм.

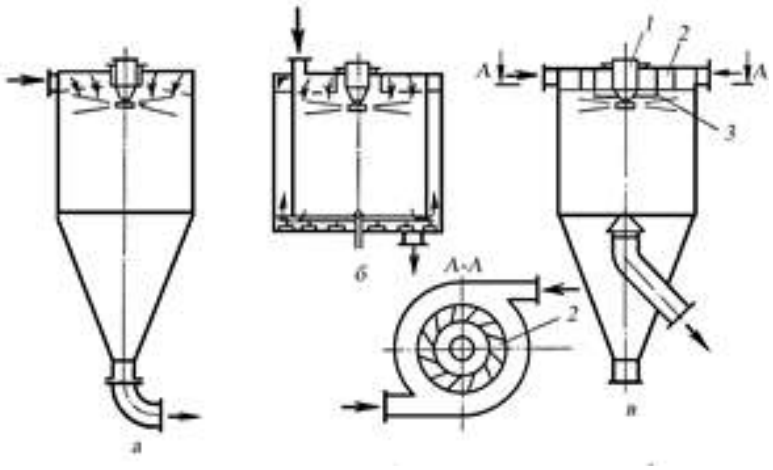


Рисунок 5.1 – Дискова розпилювальна сушарка

5.1.1 Приготування метакаоліну та шпінелі

Шляхом прожарювання мікросферичного каоліну за 730 ºС та 1000 ºС впродовж 2 год було отримано метакаолін та суміш алюмокремнієвої шпінелі з реакційноздатним оксидом кремнію, відповідно.

З метою зменшення в них вмісту оксидів заліза у каоліні було здійснено його очистку водними розчинами соляної кислоти саме у вигляді сформованих у мікросферичних частинок, через те, що процедура обробки кислотою вихідного порошкоподібного каоліну та його відфільтровування була надто тривалою та нетехнологічною. Після кислотної обробки зразки промивали до нейтральної реакції та сушили. Безумовно при цьому відбувалося певне деалюмінування вихідного матеріалу, яке враховували в подальших розрахунках при синтезі.

5.1.2 Синтез цеолітовмісної мікросфери

Синтез цеоліту типу фожазиту здійснювали у присутності водного розчину лугу у системі $Na_2O – Al_2O_3 – SiO_2 – H_2O$ [120].

Особливості кристалізації цеоліту визначаються складом вихідної реакційної суміші: мольними співвідношеннями оксидів Na_2O/SiO_2, SiO_2/Al_2O_3, H_2O/Na_2O, температурою реакції, тривалістю старіння аморфної затравки та часом кристалізації. Відомо, що область кристалізації цеоліту типу фожазиту реагентним способом входить в наступні межі мольних відношень: SiO_2/Al_2O_3 = 4-50 : 1, Na_2O/SiO_2 = 0,2-2 : 1, H_2O/Na_2O = 10-20 : 1. При використанні каоліну для синтезу область кристалізації знаходиться у дещо вужчих межах: SiO_2/Al_2O_3 = 6-14, Na_2O/SiO_2 = 0,3-2,2, H_2O/Na_2O = 8-140.

Передсинтезні гранули готували шляхом змішування трьох частин мікросферичного метакаоліну з двома (або 2,5) частинами шпінелі та силікату натрію. Одержану вихідну в’язку реакційну суміш формували за допомогою лабораторного екструдера. При цьому одержували гранули діаметром 4 мм та висотою 6-8 мм. Гранули просушували за 100 ºС впродовж 20 год. До них добавляли розчини гідроксиду натрію, затравку (10 % мас.), а також додаткову

кількість води. Аморфна затравка (Na_2O/SiO_2 =1,0; SiO_2/Al_2O_3 =17,6; H_2O/Na_2O =17,7) піддавалася попередньому старінню впродовж 20 год за 35-40 ºС. Остаточний склад реакційної суміші входив для трьох зразків у межі Na_2O/SiO_2 = 0,45-0,6, SiO_2/Al_2O_3 = 9-15, H_2O/Na_2O = 20-50. Синтези проводили у скляних пробірках або колбах за 100±2 ºС впродовж 20 год. Після чого гранули промивали гарячою водою до pH=9, сушили й використовували як основу для приготування каталізатора.

Каталізатори готували шляхом послідовних іонних обмінів нативного цеолітного натрію на кальцій, лантан та амоній з водних розчинів нітратів цих солей. Після кожного йонного обміну фільтрати аналізували на вміст відповідних катіонів, а зразки прожарювали 2 год у муфельній печі за 550 ºС. Умови йонних обмінів та концентрації солей наведено у таблиці 5.1. Після зазначених обмінів зразки було додатково обміняно на амоній з одержанням зразків з позначкою N (КА-1-N, КА-3-N, КА-18-N).

Таблиця 5.1 – Умови модифікування каталізаторів, одержаних *in situ*

№	Назва зразка	Обміни на Ca^{2+}	Обміни на La^{3+}	Обміни на NH_4^+
1	КА-1		II, III, IV- $C_{La(NO3)3*6H2O}$ =0,26 моль/дм^3; T:P=1:1,5; t=80-85 ºС, 3 год; проміжні прожарювання 2 год при t=550 ºС	I – C_{NH4NO3} =3 моль/дм^3; T:P=1:1,5; t=80-85 ºС, 3 год; прожарювання 2 год при t=550 ºС
2	КА-1.8	I ,II- $C_{Ca(NO3)2*4H2O}$=1,5 моль/дм^3; T:P=1:2; t=150 ºС, 3 год; проміжні прожа-рювання 2 год при t=550 ºС	III- $C_{La(NO3)3*6H2O}$ =0,5 моль/дм^3; T:P=1:2; t=150 ºС, 3 год; прожарювання 2 год при t=550 ºС	

Продовження таблиці 5.1

3	КА-3	I, II, III- $C_{Ca(NO3)2*4H2O}$=1,5 моль/дм^3; T:P=1:1,5; t=150 ºС, 4 год; проміжні прожарювання 2 год при t=550 ºС	IV, V- $C_{La(NO3)3*6H2O}$ =1,15 моль/дм^3; T:P=1:1,5; t=150 ºС, 4 год; проміжні прожарювання 2 год при t=550 ºС	VI- C_{NH4NO3} =5,2 моль/дм^3; T:P=1:1,5; t=150 ºС, 4 год.

Блок схему одержання каталізаторів *in situ* на основі каоліну наведено на рис. 5.2.

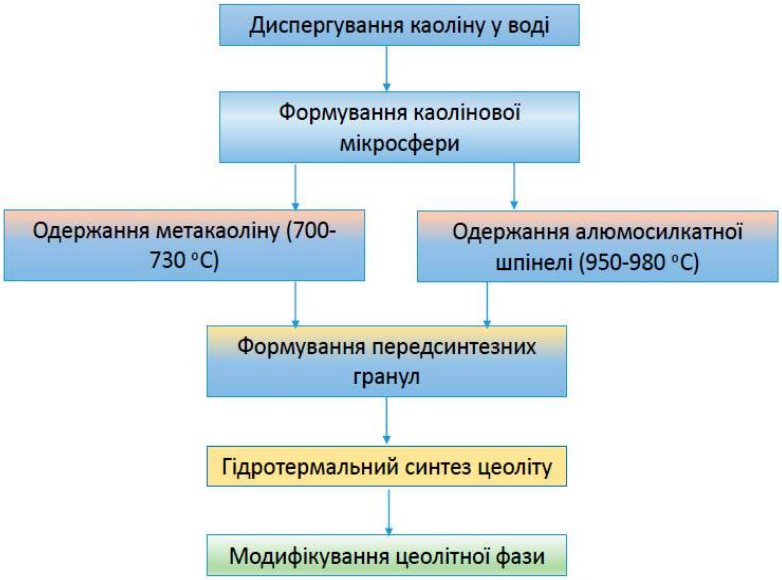


Рисунок 5.2 – Принципова схема одержання каталізаторів на основі каоліну

5.1.3 Зразки порівняння

Як зразок порівняння було використано кальцій-лантан-амонійну форму синтетичного цеоліту типу Y (КА-45), одержану за методикою, описаною у п. 3.1.4, а також амонійну форму КА-49-N.

Крім того, було одержано два каталізатори з каоліном у ролі в'яжучого компонента, який шляхом механічного змішування гомогенізовано з синтетичним цеолітом типу X (SiO_2/Al_2O_3=2,3) та сформовано до гранул розміром 1-2 мм. Зразки названо КА-37 (5 % мас. каоліну) та КА-38 (25 % мас. каоліну), відповідно.

У таблиці 5.2 наведено дані про хімічний склад синтезованих цеолітних зразків, одержаний за аналізом фільтратів після йонних обмінів.

Таблиця 5.2 – Хімічний склад синтезованих каталізаторів

Зразок	Катіони, % від обмінної ємності			
	Ca^{2+}	La^{3+}	NH_4^+	Na^+
КА-1-N	2	35	60	3
КА-3	25	58	14	3
КА-3-N	17	45	36	2
КА-1.8-N	47	24	27	2
КА-37	30	55	15	<0.5
КА-38	28	52	20	<1
КА-45	23	60	17	<1
КА-49-N	-	-	72	28

5.2 Дослідження зразків цеолітних каталізаторів

5.2.1 Рентгенофлуоресцентний аналіз

Хімічний склад зразків, встановлений методом рентгенофлуоресцентного аналізу, наведено в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3 – Хімічний склад каталізаторів

Зразок	SiO_2/Al_2O_3	Вміст катіонів, % від обмінної ємності			
		Na	Ca	La	NH_4
КА-1-N	2,1	3	2	36	59
КА-3-N	1,6	<1	18	40	41
КА-1.8-N	1,9	2	48	25	25
КА-45	4,5	2,5	21	60	17

Одержані співвідношення SiO_2/Al_2O_3 підтверджують, що в процесі синтезу було одержано цеоліти типу фожазиту, алюмосилікатний модуль яких відповідає цеоліту X (зразки КА-1, КА-3 та КА-1.8), тоді як зразок КА-45 отримано на основі синтетичного цеоліту Y з вищим модулем. Катіонний склад загалом близький до одержаного шляхом аналізу фільтратів (табл. 5.2). Певні розбіжності можуть бути пов'язані з тим, що методом рентгенофлуорисцентого аналізу оцінюється зовнішня поверхня зразка, а розподіл катіонів по гранулі каталізатора може бути дещо різним.

5.2.2 РФА синтезованих каталізаторів

На рисунку 5.3 наведено дифрактограми цеолітовмісних каталізаторів на основі каоліну та зразка порівняння КА-45.

Як видно з порівняння рисунка 5.3 та рис. 5.4, 5.5, на яких представлено дифтактограми комерційних цеолітів X та Y, на дифрактограмах синтезованих *in situ* із каоліну зразках наявні основні характерні лінії цеолітів типу фожазиту (2θ = 10.1, 11.8, 15.6, 18.6, 20.3, 22.7, 23.6, 25.7, 26.9, 29.5, 30.6, 31.3, 32.4, 33.9◦). Слід відзначити, що більша кількість ліній з вищою інтенсивністю спостерігається у випадку зразка на основі комерційного цеоліту (КА-45), тоді як дифрактограми зразків на основі каоліну однозначно відображають збіднену загальну картину. Для каолінових зразків спостерігається деяке рентгенгоаморфне гало на рівні 2θ 25 градусів, що може відбивати певною мірою присутність у композиті неперетвореного метакаоліну, який є рентгеноаморфним. Наявність у зразках алюмосилікатної шпінелі відображається лініями при 45 та 67 град.

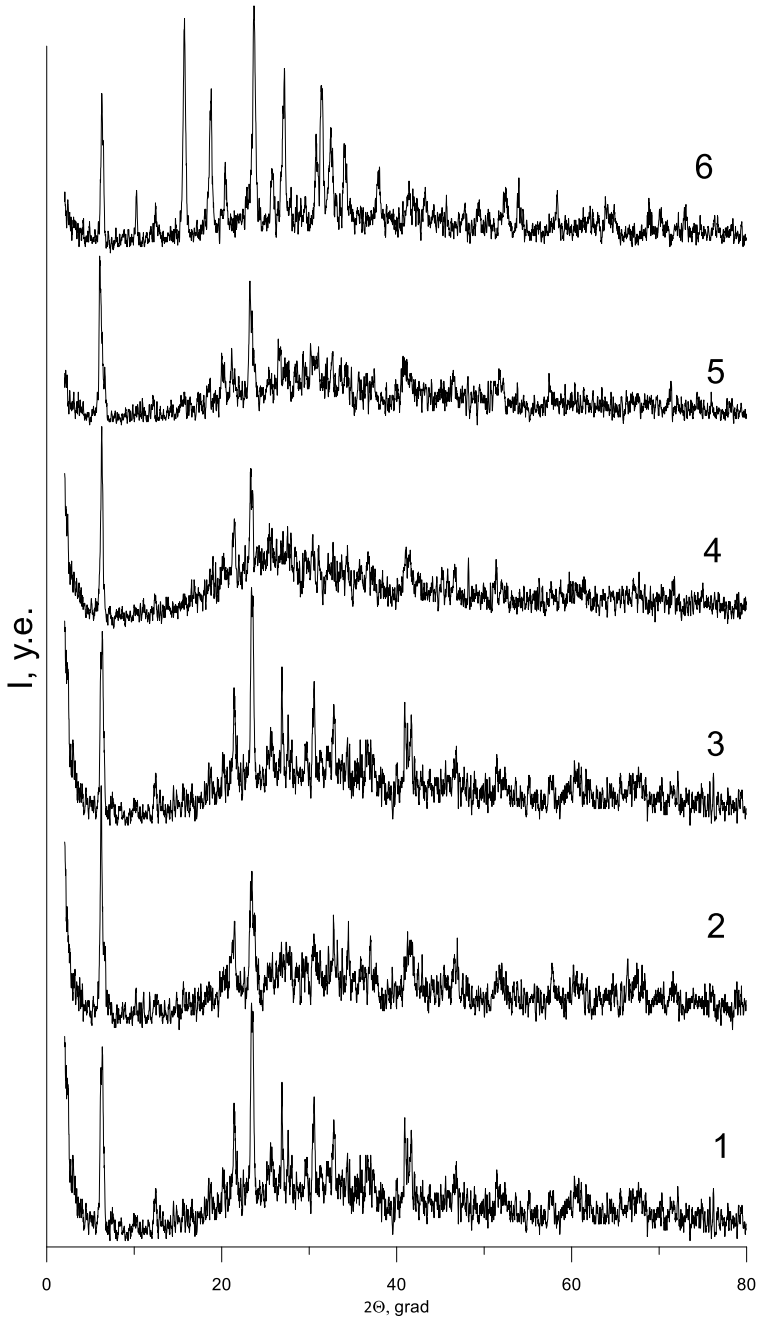


Рисунок 5.3 – Дифрактограми цеолітних каталізаторів: 1 – КА-3; 2 – КА-3-N; 3 – КА-1; 4 – КА-1-N, 5 – КА-1.8-N, 6 – КА-45

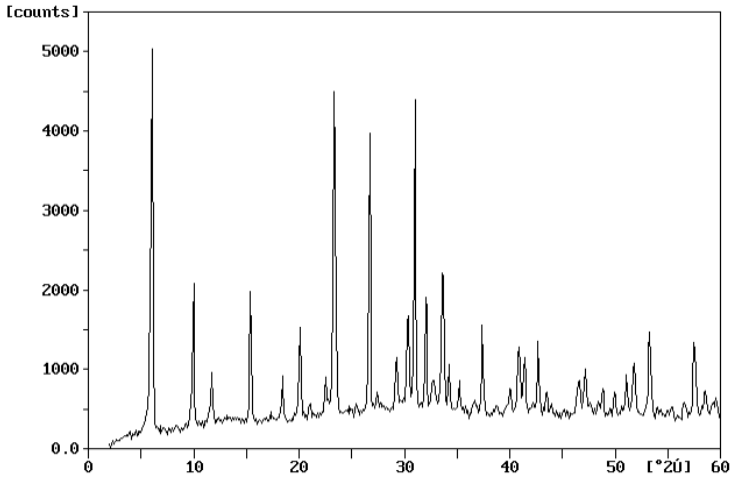


Рисунок 5.4 – Дифрактограма комерційного цеоліту X

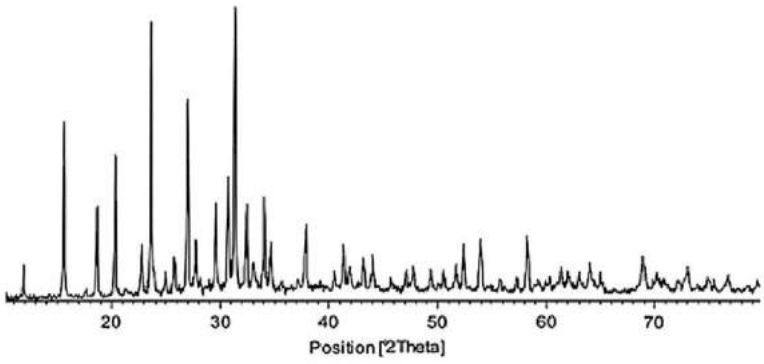


Рисунок 5.5 – Дифрактограма комерційного цеоліту Y

Розглядаючи зразки до додаткового введення амонію та після нього (дифрактограми 1 та 2, 3 та 4 по парно), слід відзначити, що введення останнього сприяє уширенню ліній та зниженню їх інтенсивності. Це може бути спричинено як появою більшого катіона амонію в цеолітній структурі, що певною мірою спотворює (деформує) цю структуру, так і певною додатковою аморфізацією зразка. З іншого боку, попереднє прожарювання стабілізувало структуру, усунувши дефекти, катіони зайняли своє рівноважне положення, тому лінії прожарених зразків вузькі.

Таким чином, дані рентгено-фазового та рентгенофлуорисцентного аналізу свідчать, що на основі каоліну синтезовано каталізатори, цеолітна фаза яких представлена цеолітом типу X з незначними домішками інших фаз, зокрема, алюмосилікатної шпінелі. Співвідношення між кремнійкисневими та алюмокисневими тетраедрами близьке до 2.

5.2.3 Адсорбційні характеристики зразків

На рис. 5.6 наведено ізотерми низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту на цеолітовмісних каталізаторах та на вихідній каоліновій мікросфері (МС-1). Ряд ізотерм (зразки КА-35, КА-37 та КА-45) класичні для мікропористих об'єктів з незначним вмістом пор більших розмірів, тоді як решта ізотерм відповідають IV типу за IUPAC класифікацією та відображають наявність різної пористості – поєднання мікропористості з мезопористістю. Остання відображається наявністю петель гістерезису відмінних розмірів, зумовлених капілярною конденсацією у мезопорах розміром 2-50 нм. Така петля відносно мало виражена у випадку вихідної мікросфери МС-1 і зразка КА-38, більше для КА-1 та КА-1.8 та найбільше – для КА-3. Із ізотерми мікросфери МС-1 добре видно, що у каоліновому зразку відсутня мікропористість, оскільки практично відсутнє поглинання азоту при низьких тисках насичення. Після нанесення оксиду нікелю (6Ni/МС-1) спостерігається зменшення загального поглинання азоту, однак, зростає мезопористість.

Таким чином, синтезовані каталізатори є мікро-мезопористими об'єктами або так званими ієрархічними цеолітами.

У таблиці 5.4 зведено одержані розрахункові дані щодо пористих характеристик зразків.

Таблиця 5.4 – Адсорбційні характеристики каталізаторів

Назва зразка	S^{BET}, $м^2/г$	S^t, $м^2/г$	S^t_{micro}, $м^2/г$	V^t_{micro}, $см^3/г$	V_Σ, $см^3/г$	V_{micro}/V_Σ, %	R^{DFT}, нм	$R^{BJH(des)}$, нм	R, нм
КА-1	252	34	217	0,10	0,17	62	1,1	1,8	1,3
КА-3	260	98	162	0,07	0,27	26	4,1	3,3	2,1
КА-18-N	340	36	303	0,13	0,20	63	2,6	2,0	1,2
КА-45	699	6,0	693	0,30	0,32	94	2,6	2,0	0,9
КА-37	423	9,3	414	0,17	0,19	87	2,8	2,0	0,9
КА-38	518	35	482	0,19	0,27	70	2,6	2,0	1,1
МС-1	55	33	22	0,02	0,08	22	2,4	1,5	3,1
6%NiMC-1	15,2	14,7	0,5	0,00	0,06	0	2,2	1,8	7,4

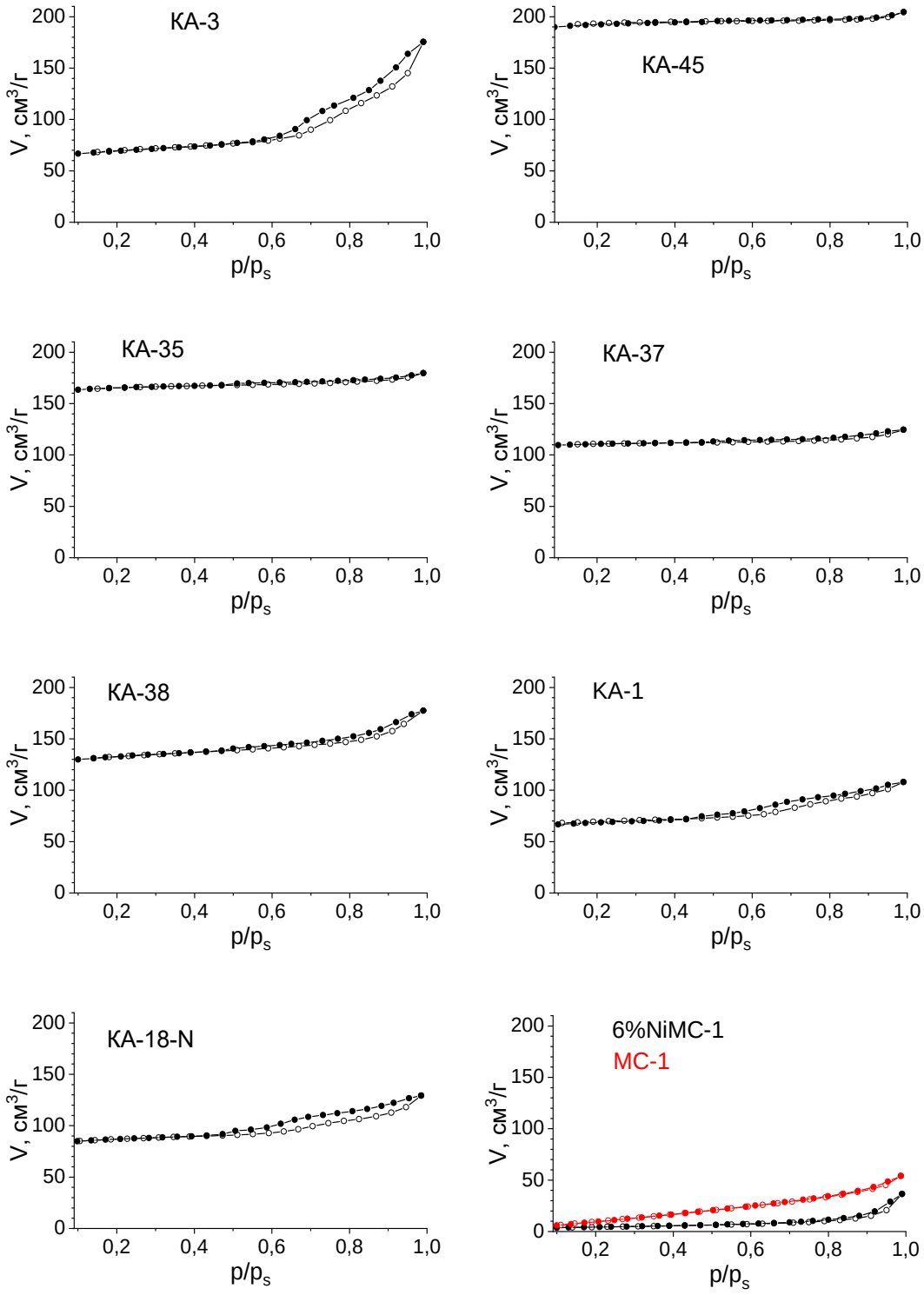


Рисунок 5.6 – Ізотерми низькотемпературної адсорбції азоту ряду зразків з каоліном та синтетичних зразків порівняння

Як видно з приведених розрахунків, найбільшу питому поверхню за БЕТ та питому поверхню мікропор має каталізатор на основі синтетичного цеоліту Y - КА-45 близько 700 $м^2/г$. Він же характеризується найвищим об'ємом мікропор – 94 %. Зразки, одержані на основі каоліну чи із його додаванням як вяжучого вирізняються вищими значеннями зовнішньої поверхні (близько 30 $м^2/г$). Каолінові мікросфери МС-1 початково мали питому поверхню 55 $м^2/г$, однак після нанесення нікелю (6Ni/МС-1) ця величина впала майже в чотири рази. Цеолітовмісні зразки на каоліновій основі (КА-1, КА-3 та КА-18) мають вищі питомі поверхні 250-340 $м^2/г$, однак, вони менші, ніж у випадку зразків змішування цеолітної та матричної компонент (КА-37 та КА-38) – 420 $м^2/г$ та 520 $м^2/г$. Найбільшим питомим вмістом мезопор (74 %) відзначається зразок КА-3 з найбільшою петлею гістерезису. Розподіли пор за розмірами, представлені на рис. 5.7-5.9 свідчать, що цей же зразок має і найбільші домінуючі пори – порядку 3 нм за BJH та 4 нм DFT. Цікаво, що для всіх зразків, синтезованих *in situ* максимуми переважаючих пор не мають гострої вершини і є доволі широкими або мають багато вершин різної інтенсивності, тоді як у випадку синтетичних цеолітів – піки гострі, одиночні та значно вужчі. Таким чином, розкид пор за розмірами є більшим для зразків із наявною в'яжучою або матричною компонентою. Зразок КА-3 має найбільший об'єм мезопор серед усіх представлених – 0,2 $см^3/г$, для синтетичних КА-35 та КА-45 дана величина в десять разів менша (0,02 $см^3/г$), а для решти каоліновмісних зразків коливається в межах 0,06-0,08 $см^3/г$.

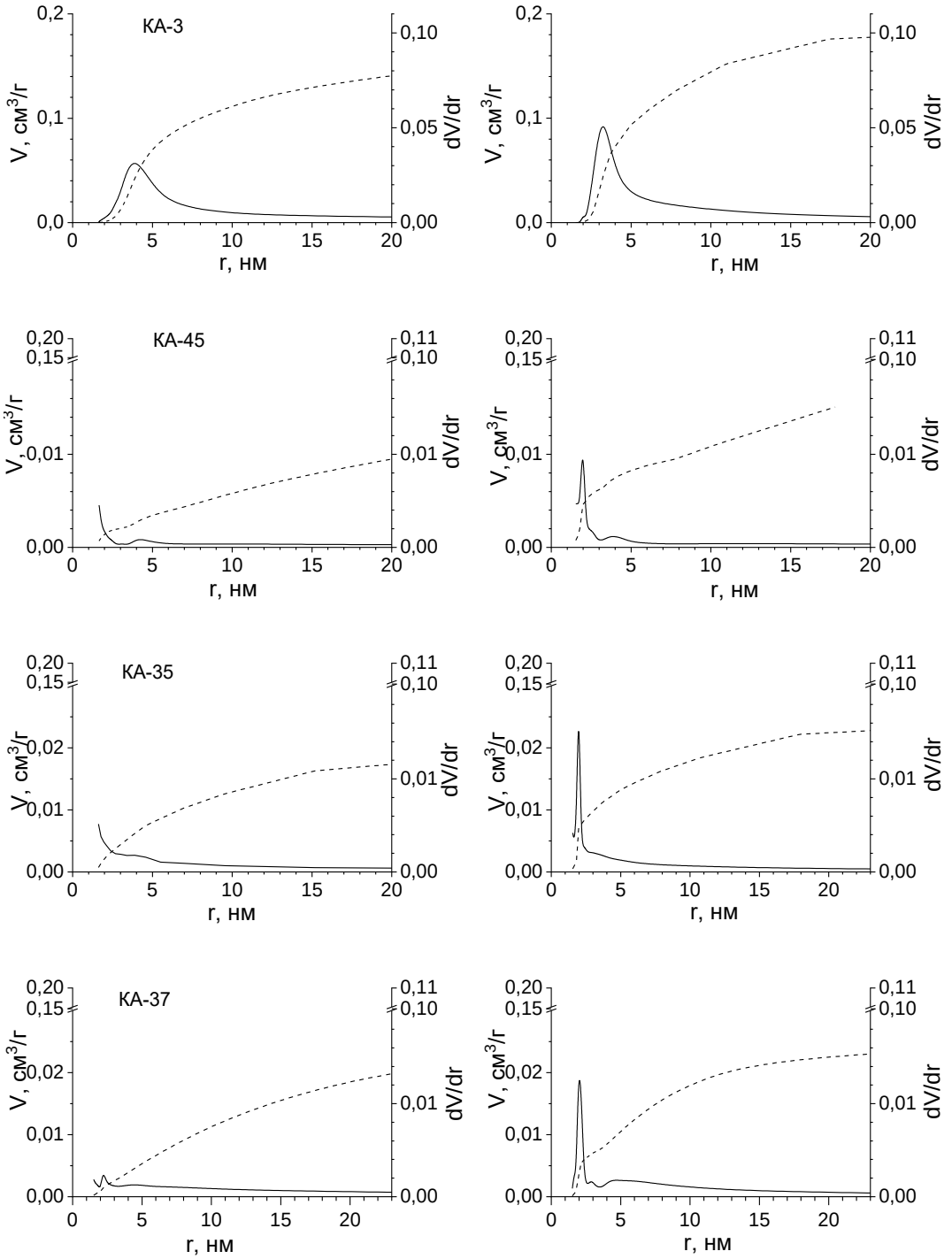


Рисунок 5.7 – Розподіл пор за розмірами, одержаний за теорією BJH з використанням адсорбційної (зліва) та десорбційної (справа) вітки ізотерм

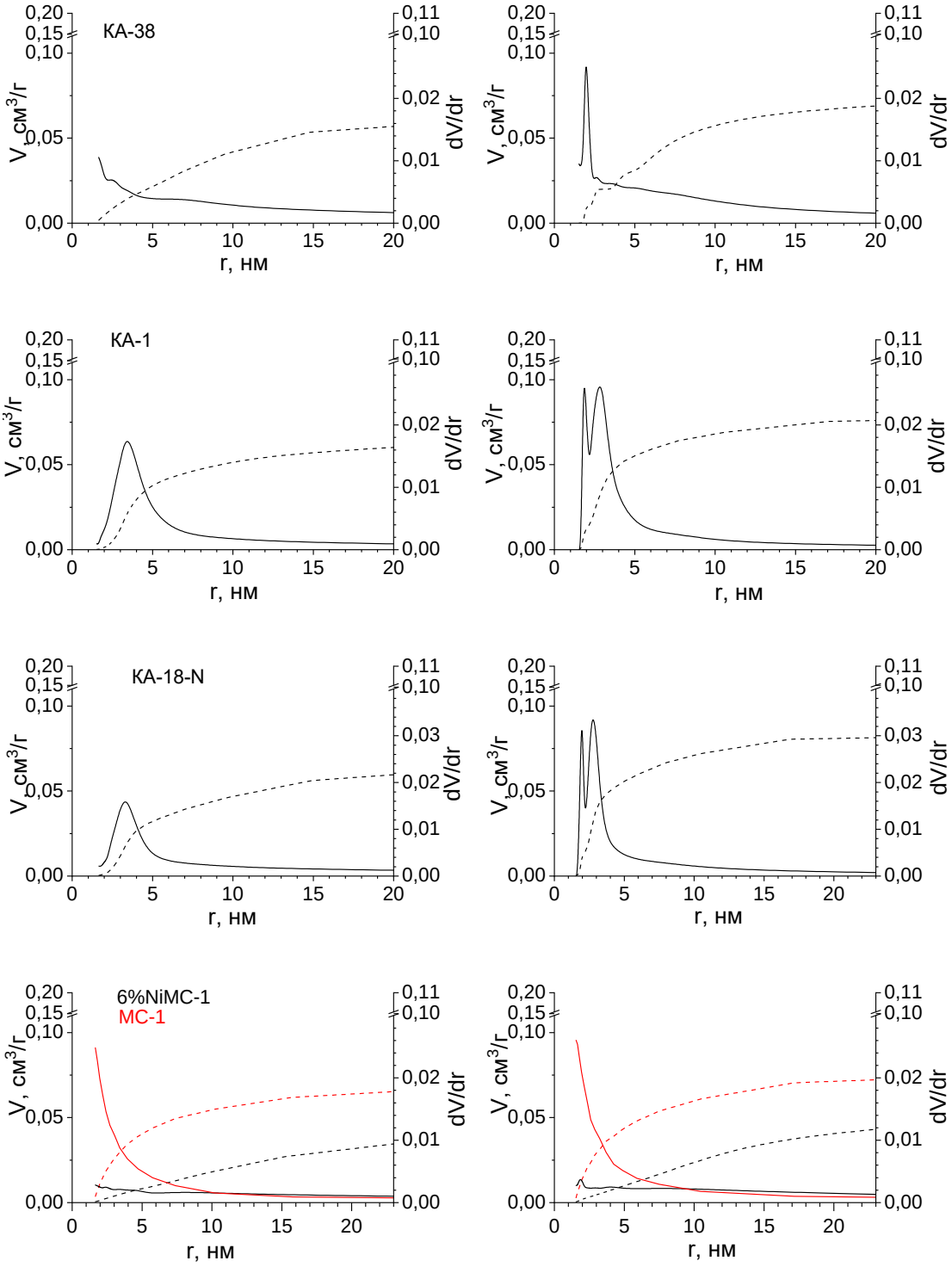


Рисунок 5.8 – Розподіл пор за розмірами, одержаний за теорією ВЈН з використанням адсорбційної (зліва) та десорбційної (справа) вітки ізотерм

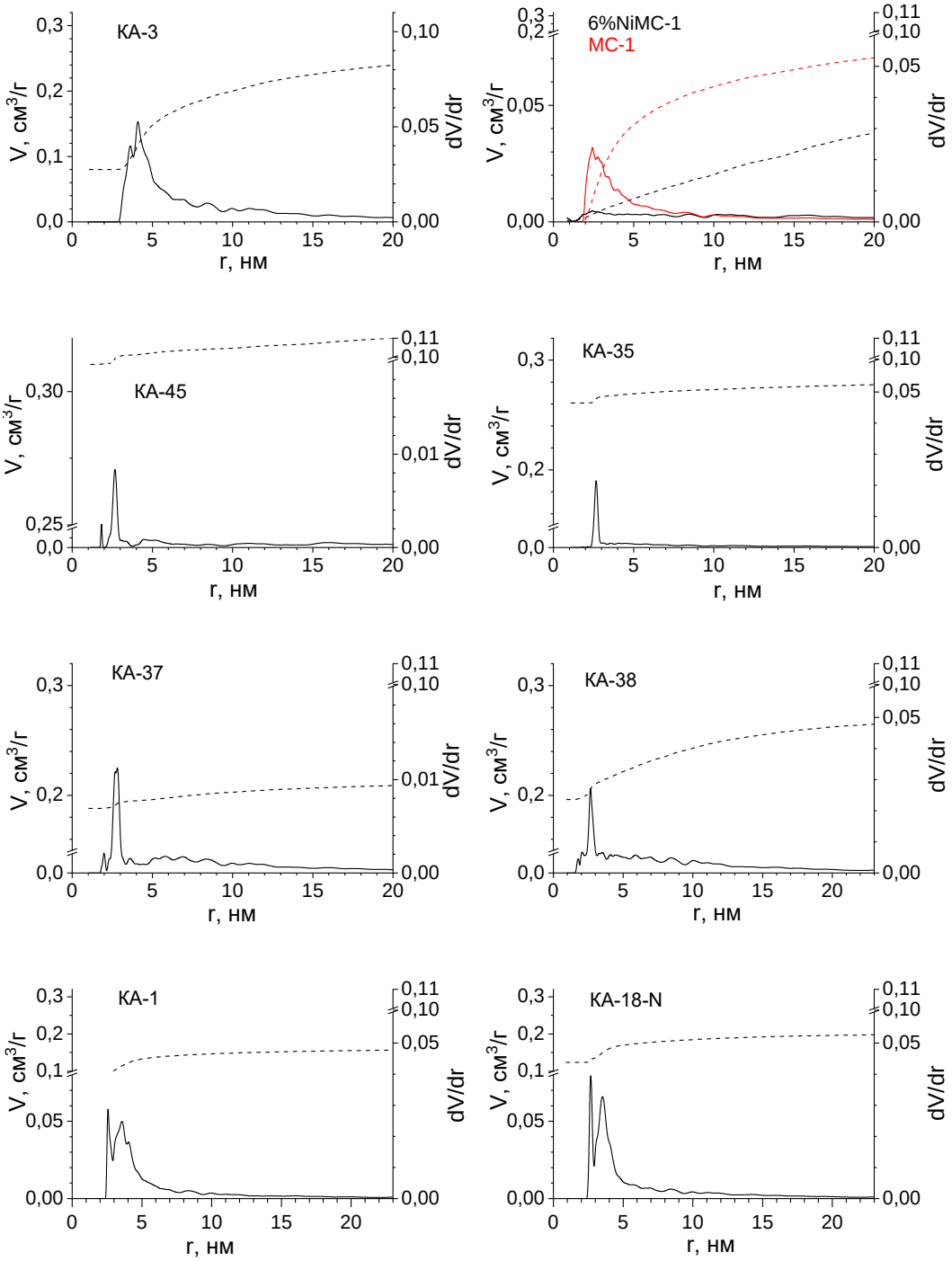


Рисунок 5.9 – Розподіл пор за розмірами, одержаний за теорією DFT

5.2.4 Кислотність зразків

Кислотність зразків на основі каоліну визначали за термопрограмованою десорбцією аміаку (табл. 5.5). Найбільшою кількістю кислотних центрів характеризується зразок КА-1.8, однак, його профіль демонструє суттєве

переважання слабких кислотних центрів з максимумом десорбції при 310 °С та центрів середньої сили, тоді як сильних кислотних центрів навіть дещо менше як у інших зразків. Зразки КА-1 та КА-3 мають практично рівні спектри кислотності у всьому температурному діапазоні від 200 до 550 °С, але каталізатор КА-3 диспонує більшим числом центрів.

Таблиця 5.5 – Кількість кислотних центрів у зразках, синтезованих на основі каоліну

Зразок	Число кислотних центрів, ммоль/г			
	200-350 °С	350-450 °С	450-550 °С	Сумарно
КА-1	0,19	0,25	0,25	0,68
КА-1.8	0,78	0,10	0,11	0,99
КА-3	0,28	0,26	0,34	0,88
КА-37	0,16	0,28	0,32	0,73
КА-38	0,18	0,33	0,56	1,07
КА-45	0,59	0,53	0,54	1,65

Крім того, кислотність зразків оцінювали за сорбцією піридину у статичних умовах (табл. 5.6).

Таблиця 5.6 – Сумарна кількість кислотних центрів, розрахована за сорбцією піридину

№	Зразок	Кількість кислотних центрів, ммоль/г
1	КА-1	0,90
2	КА-1-N	0,93
3	КА-3	1,04
4	КА-3-N	1,22
5	КА-18-N	1,27
6	КА-45	1,60

На рис. 5.10 наведено кислотність зразків за сорбцією піридину з ІЧ-контролем. Смуги при 1543 $см^{-1}$ та 1454 $см^{-1}$ відображають присутність кислотних центрів Бренстеда та Льюїса на поверхні зразків, відповідно. Тоді як смуга при 1489 $см^{-1}$ – обидва типи центрів. Для перших двох зразків спостерігається переважання

бренстедової кислотності над льюїсовою, але якщо у випадку КА-1 таке переважання не дуже велике, то для КА-3 – більше як у 5 разів. Для зразка ж КА-18 вклад льюїсової кислотності дуже малий. Лише за 150 °С спостерігається смуга при 1430 см$^{-1}$, яка, очевидно, відображає слабкі (при підвищенні температури зникають) льюїсові кислотні центри асоційовані із позагратковим Al. Особливістю хімічного складу цього зразка є те, що вміст лантану у ньому найнижчий (25 %). Розташований La, очевидно, у недоступних для піридину місцях. Оскільки кінетичний діаметр молекули глюкози ще більший за піридин, то доступність реагенту до льюїсових кислотних центрів буде проблематичною.

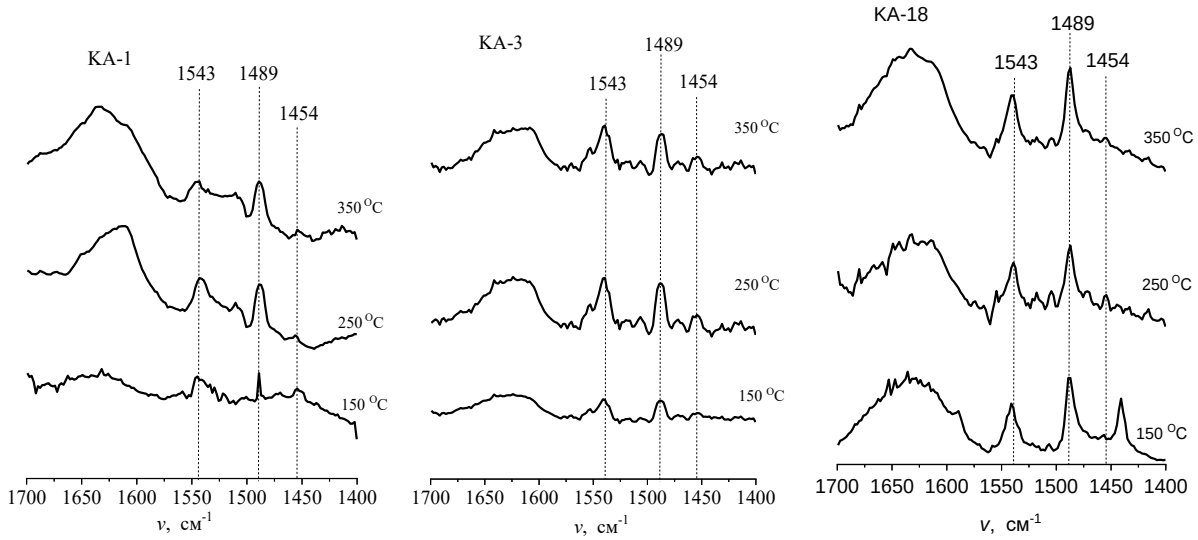


Рисунок 5.10 – ІЧ-спектри сорбованого на зразках піридину

На рис. 5.11 наведено спектр сорбованого піридину на зразку амонійної форми цеолітиу типу фожазиту (КА-49-N). Спектр найбільш подібний на спектр зразка КА-18: значна бренстедова кислотність (1540 см$^{-1}$) за невиразною льюїсової (1450 см$^{-1}$). Смуга, що відображає сумарно бренстедову та льюїсову (1480 см$^{-1}$) також інтенсивна. Однак, виходячи із хімічного складу зразка, що вміщує виключно катіони амонію та нативний натрій, лише останні можуть виступати у ролі слабких центрів льюїса разом із можливим погагратковим алюмінієм. Однак, існування останнього малоімовірне з огляду на низькі температури обміну та

відсутність стадій прожарювання при його синтезі. Тому данйи зразок володіє переважно бренстедовою кислотністю.

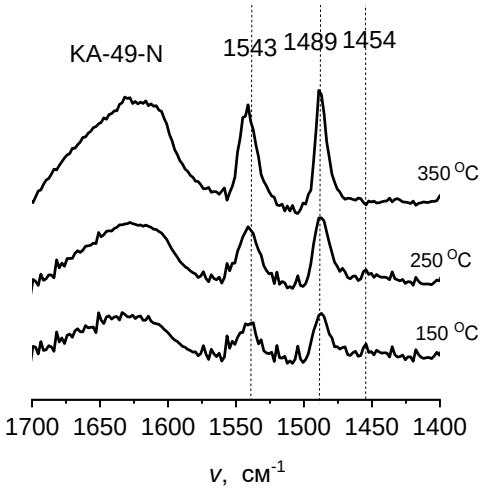


Рисунок 5.11 – ІЧ-спектр зразка КА-49-N в області сорбованого піридину

5.3 Каталітичні дослідження зразків на основі каоліну

5.3.1 Перетворення глюкози на синтезованих цеолітних каталізаторах

У таблиці 5.7 наведено результати дегідратації глюкози за 160 °С впродовж 4 год у присутності синтезованих зразків. Конверсія глюкози у всіх дослідах була практично повною. На відміну від раніше проведених досліджень на синтетичних цеолітах X та Y на зразках на основі каоліну спостерігається вищий вихід продуктів легших за 5-ГМФ, що виходять при хроматографічному аналізі перед піком 5-ГМФ.

З таблиці видно, що однозначне покращення показників процесу спостерігається при додатковому введенні у зразки амонію. Особливо це відчутно для зразка КА-18, для якого відбулося підвищення виходу 5-ГМФ від 4,7 % до 20,2 %. Для КА-1 та КА-3 це збільшення не настільки суттєве – 12 % та 3,3 %, відповідно. За своїми пористими характеристиками зразки КА-1 та КА-18 дуже подібні. Для обох доля мезопор складає близько 40 %, більше того, КА-18 має вищу питому поверхню за БЕТ. Тоді як каталізатор КА-3 – зразок із найвищим вмістом мезопор – близько 70 %. Дифузійні ускладнення для даного зразка мали би бути

найменшими. Однак, виходи ГМФ в його присутності не найвищі, від дещо поступається зразку КА-1. Таким чином, прослідковується кореляція між вмістом катіонів амонію у зразках та виходом 5-ГМФ. Чим може бути викликана подібна тенденція? З одного боку, амонійна форма нібито є проміжною формою перед переходом її до водневої, коли в результаті термічного розкладу катіонів амонію виділяється аміак та формуються мостикові бренстедові центри із кислотною ОН-групою за наведеною нижче класичною схемою (рис. 5.12).

Таблиця 5.7 – Показники з конверсії глюкози на синтезованих цеолітних каталізаторах

Каталізатор	Вихід ГМФ, % мол.	Вихід легких продуктів, %
КА-1	30,2	11,0
КА-1 (180 °С, 2 год)	31,0	31,1
КА-1-N	42,0	25,0
КА-3	34,6	10,0
КА-3-N	37,3	14,1
КА-18	4,7	23,1
КА-18-N	20,2	20,2
КА-37	45,6	30
КА-38	47,8	31
КА-45	44,9	10,0
КА-45*	25,3	5,2
КА-49-N	37,3	20

* - двофазний дослід в системі THF/H_2O (10 % об. вода, 90 % об. ТГФ)

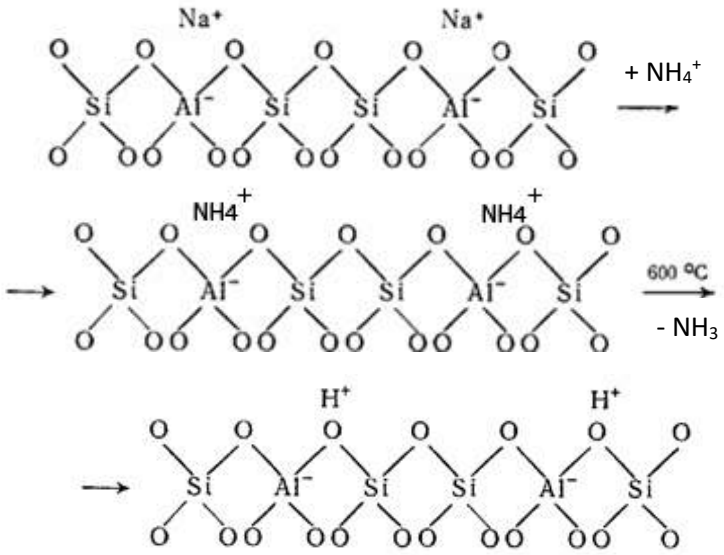


Рисунок 5.12 – Схема одержання водневої форми цеолітів

Однак, з іншого боку, амонійна форма цеоліту як така також проявляє активність у ряді процесів кислотно-основних перетворень, зокрема, у крекінгу вуглеводнів [54]. Останнє свідчить про однозначну наявність кислотних властивостей. Тобто протон у складі амонійного катіона все ж володіє певною рухливістю, а тому здатний протонувати ті чи інші речовини. Сила його кислотності, природно, буде меншою, ніж протона, у класичної мостикової ОН-групи. Однак, такої сили може бути достатньо для реалізації цільового перетворення, а саме другої стадії – дегідратації фруктози – з утворенням 5-ГМФ. Як було показано на синтетичних цеолітах у розділі 3 існує кореляція між виходом ГМФ та кількістю кислотних центрів середньої сили за ТПД аміаку. В даному випадку така ж залежність зберігається, зразки КА-1, КА-3, КА-37 та КА-38 володіють близькою кількістю центрів середньої сили за ТПД аміаку (0,25-0,33 ммоль/г) та найменшим вмістом слабких центрів – 0,16-0,19 ммоль/г. Вони демонструють, відповідно, близьку ефективність у одержанні ГМФ. Тоді як зразок КА-18, що проявляє найгіршу селективність за ГМФ, вміщує переважно слабкі кислотні центри (0,78 ммоль/г). Зразки КА-1 та КА-3 володіють близькою кількістю кислотних центрів середньої сили, а розподіл центрів за силою для них загалом є відносно рівномірним, без переважання якогось одного типу. Однак,

зразок КА-3 загалом маючи більшу кількість центрів, відповідно, містить і більшу кількість слабких кислотних центрів порівняно із КА-1.

Додаткове введення амонію, по-перше, дещо збільшило число кислотних центрів, а, по-друге, як відомо із попередніх досліджень [121], кислотність амонійних центрів проявляються переважно якраз у середньотемпературному діапазоні десорбції аміаку.

Якщо ж проаналізувати результати селективності процесу за ГМФ-5 та пористі характеристики зразків, то складається враження, що існує певний оптимум за вмістом мезопористості у зразках, який знаходиться у діапазоні 30-40 % мезопористості у загальному об'ємі пор (зразки КА-1 та КА-38). Зразок КА-18, хоча і потрапляє в даний діапазон, але вміщує дуже багато слабких кислотних центрів, що, очевидно, і є причиною його поганої активності. З іншого боку, зразок КА-3 має найбільший питомий вміст мезопор – 74 %, більше того радіуси останніх найбільші – 3-4 нм (табл. 5.4). Тобто в даному випадку може відбуватися погіршення контакту між молекулами реагента та кислотними центрами. Як результат – зразок демонструє не максимальні показники.

Оскільки найвищий вихід 5-ГМФ (42 %) серед зразків, одержаних *in situ*, показав каталізатор КА-1-N, то на ньому було проведено ряд додаткових досліджень за різних температур та тривалості дегідратації глюкози із залученням методів факторного планування. Зокрема, було проведено повний факторний експеримент (ПФЕ), в якому на двох рівнях варіювали дві незалежні змінні – температуру та тривалість реакції (таблиця 5.8). Кількість дослідів в ПФЕ розраховується як

$$N = n^k,$$

де n – кількість рівняв варіювання,

k – кількість факторів (незалежних змінних).

Таким чином, план ПФЕ 2^2 включає N = 4 досліди. Як функції відгуку оцінювали молярний вихід 5-ГМФ (Y_{HMF}, % мольн.) та сумарний масовий вихід легких неідентифікованих продуктів перетворення (Y_{light}, % мас.). Для оцінки

дисперсії відтворюваності в кожній точці факторного простору було проведено два паралельних досліди.

Таблиця 5.8 – Рівні варіювання незалежних змінних

Незалежні змінні	Рівні варіювання	
	-1	+1
X1 (t, °C)	150	170
X2 (τ, год)	1	4

Результати експерименту обробляли згідно з класичним підходом, що передбачає використання кодованих значень факторів факторів, детально описаного в [122]. Перехід між абсолютними Z_i та кодованим X_i значеннями незалежних змінних здійснюється за формулою

$$X_i = \frac{Z_i - Z_{0i}}{\Delta Z_i}, \qquad (5.1)$$

де Z_{i_0} – абсолютне значення незалежної змінної на нульовому рівні,

ΔZ_{i_0} – діапазон варіювання незалежної змінної.

В таблиці 5.9 наведено матрицю планування ПФЕ 2^2 та відповідні експериментальні результати. Для обох функцій відгуку наведено величини, отримані в паралельних дослідах, та їх середнє значення.

Таблиця 5.9 – Матриця планування та результати ПФЕ 2^2

№	X1	X_2	$Y_{HMF}(1)$	$Y_{HMF}(2)$	$Y_{HMF}(сер)$	$Y_{light}(1)$	$Y_{light}(2)$	$Y_{light}(сер)$
1	1	1	33,3	31,1	32,2	48,3	46,3	47,3
2	-1	1	44,8	41,8	43,3	8,6	8,9	8,75
3	1	-1	31,5	33,5	32,5	10,5	11,0	10,75
4	-1	-1	32,4	34,8	33,6	2,2	2,5	2,35

За результатами обробки експериментальних даних одержано рівняння регресії у кодованих значеннях змінних у вигляді:

$$Y = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_{12} \cdot X_1 \cdot X_2, \qquad (5.2)$$

де b_0, b_1, b_2, b_{12} – відповідні коефіцієнти.

Всі коефіцієнти за результатами статистичної обробки виявилися значущими, їх величини для кожної з функцій відгуку представлено в таблиці 5.10.

Таблиця 5.10 – Коефіцієнти рівнянь регресії

Відгук	b_0	b_1	b_2	b_{12}
Y_{HMF}	35,40	-3,05	2,35	-2,50
Y_{light}	17,29	11,74	10,74	7,54

Поверхні відгуку Y_{HMF} та Y_{light} наведено на рис. 5.13. та рис. 5.14 відповідно. Оскільки за результатами статистичної обробки жоден з коефіцієнтів не було відкинуто як незначущий, їх кількість в обох рівняннях регресії становить L = 4, що дорівнює кількості дослідів в ПФЕ (N = 4). Це означає, що оцінка адекватності моделі не має змісту, оскільки відсутня різниця між середніми експериментальними величинами функцій відгуку та їх значеннями розрахованими за моделями. Дисперсія відтворюваності в такому разі є рівною нулю.

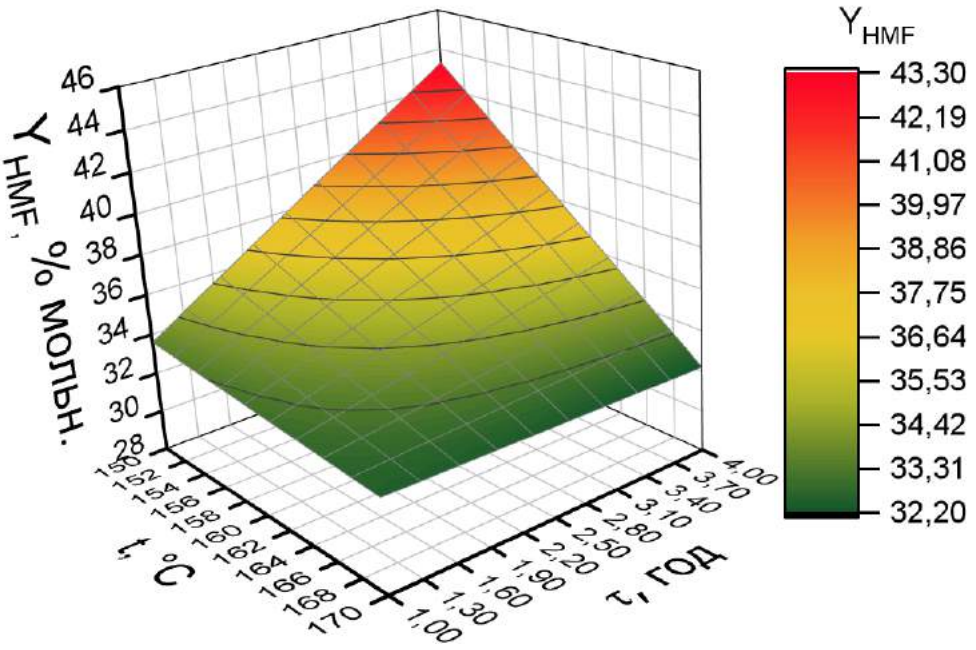


Рисунок 5.13 – Поверхня відгуку виходу 5-ГМФ

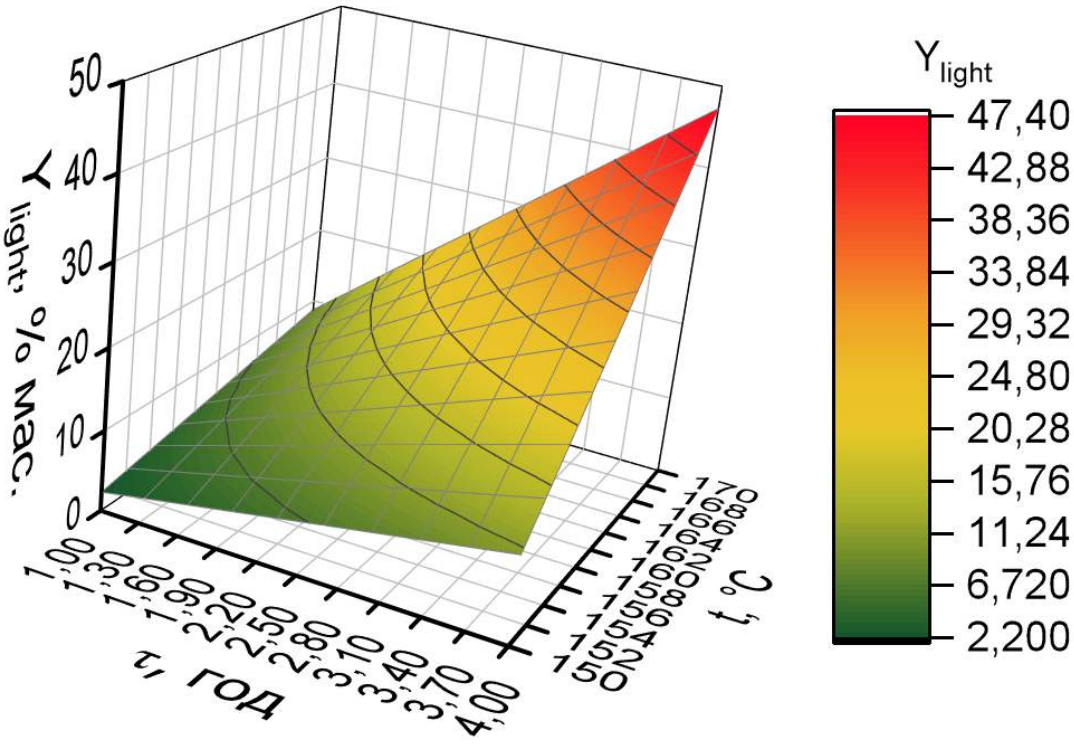


Рисунок 5.14 – Поверхня відгуку виходу легких продуктів

Як видно з рис. 5.13 та 5.15 вихід 5-ГМФ зростає з пониженням температури за 4 год тривалості реакції. При цьому швидкість зростання у інтервалі температур 160-150 °С є меншою, ніж у 170-160 °С, однак, все ж можна очікувати, що подальше зменшення температури на 5-10 °С ще може мати позитивний вплив. За 1 год тривалості такий вплив дуже малозначимий. У випадку ж продуктів легших за 5-ГМФ спостерігається різке зростання їх виходів при 170-180 °С за 1 та за 4 год (рис. 5.16) аж до того, що вони починають переважати вихід 5-ГМФ. Саме за рахунок них сумарна селективність процесу за 170-180 °С зростає до 70-80 % (рис. 5.17). Таким чином, утворення важчих олігомерів - гумінів - в даному випадку суттєво менше – до 20-30 %, оскільки конверсія глюкози була практично повною.

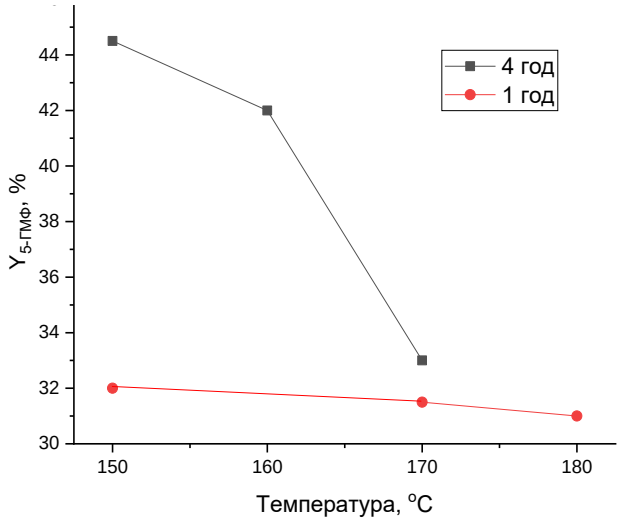


Рисунок 5.15 – Залежність виходу 5-ГМФ від температури реакції

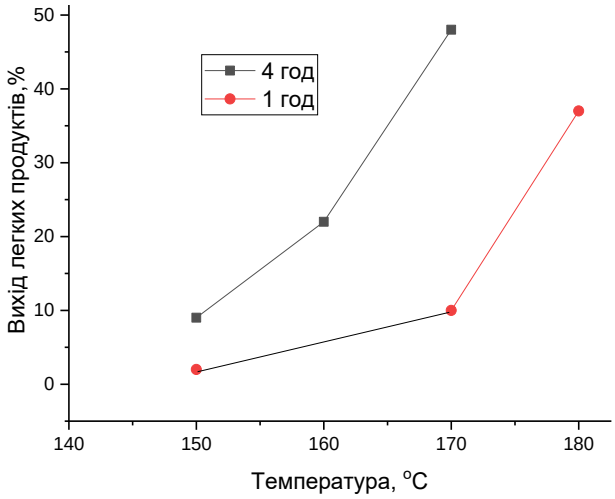


Рисунок 5.16 – Залежність виходу легких продуктів від температури процесу

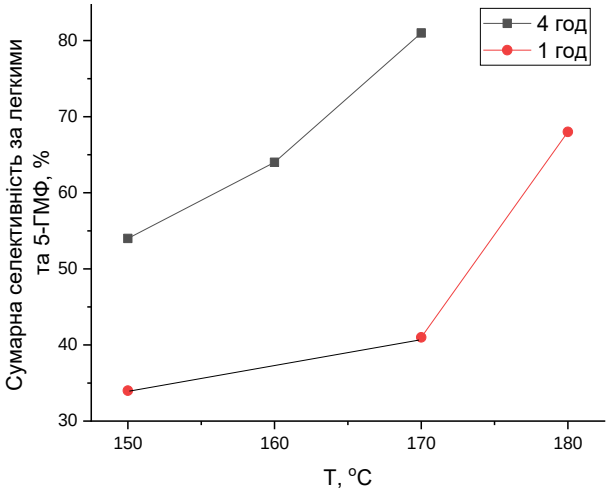


Рисунок 5.17 – Вплив температури реакції на сумарну селективність дегідратації за 5-ГМФ та легкими продуктами

Одержані дані підтверджують, що цільовий процес перетворення глюкози реалізується на центрах середньої сили, тоді як слабкі центри сприяють олігомеризації глюкози, фруктози та прекурсорів ГМФ до гумінових сполук. Оскільки підвищення температури сприяє зростанню легких продуктів реакції, а при зростанні температури зростає сила кислотних центрів, то це однозначно свідчить, що легкі продукти утворюються на сильних кислотних центрах. Саме тому, що зразки каолінової основи отримували із проміжними прожарюваннями-ультрастабілізаціями цеоліту, то вони обов'язково вміщують сильні кислотні центри і, відповідно, демонструють вищий вихід легких продуктів. Тому оптимальним спектром кислотності для каталізатора перетворення глюкози до 5-ГМФ є максимальний вміст центрів середньої сили.

ІЧ-спектри рідких продуктів перетворення глюкози представлено на рис. 5.18, на якому спектри було отримано без відділення розчинника, та на рис. 5.19, де віднято спектр розчинника.

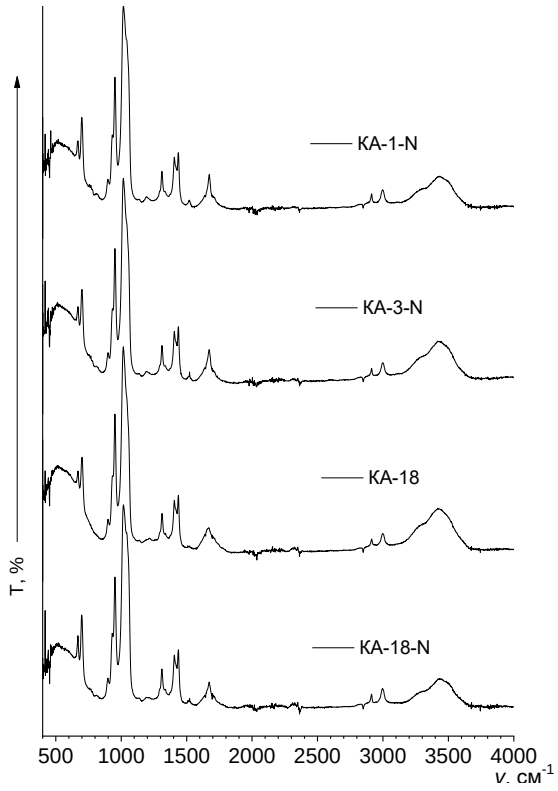


Рисунок 5.18 – ІЧ-спектри рідких продуктів перетворення

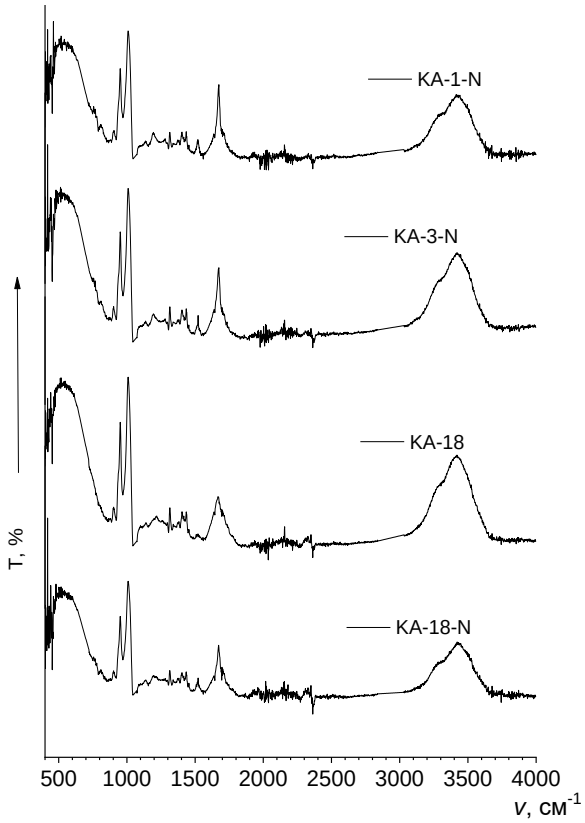


Рисунок 5.19 – ІЧ-спектри рідких продуктів перетворення після вилучення спектра розчинника

Смуги при 1020 та 950 $см^{-1}$ можуть бути спричиненими валентними коливаннями С-Н зв'язків фуранового кільця 5-ГМФ або валентним коливанням зв'язків S=O у молекулі ДМСО. Однак, при відніманні спектра ДМСО (рис. 5.15) дані смуги все ж зберігаються. Однозначно до продукту реакції можна віднеси смугу при 1600 $см^{-1}$, що відповідає валентним коливанням С=О у молекулі 5-ГМФ. Малоінтенсивні смуги при 2800-2900 $см^{-1}$ – коливання С-Н зв'язків, широка смуга в області валентних коливань гідроксилів (близько 3600 $см^{-1}$) – реакційна вода, смуги при 1300-1400 $см^{-1}$ – деформаційні симетричні та асиметричні коливання CH_3-груп або деформаційні коливання ОН-груп. Як і у випадку аналізу рідких продуктів реакції на природних цеолітах, на даних спектрах також проявляється особливість щодо смуги при 1600 $см^{-1}$ – для зразка КА-1 з найвищим виходом 5-ГМФ вона чітка та з гострим піком, тоді як при значній кількості гумінів (зразок КА-18) смуга широка та без чіткого максимуму.

5.3.2 Випробування у крекінгу кумолу

Реакція крекінгу ізопропілбензолу (кумолу) є зручною тестовою реакцією для оцінки каталітичної активності кислотних каталізаторів, оскільки в результат іутворюється незначна кількість продуктів. Зразки було випробувано за 320 ºС у мікроімпульсному режимі подачі сировини. Кількість поданих імпульсів кумолу складала 10-13 (рис. 5.20, 5.21). Для всіх трьох зразків було отримано два основних продукти реакції – пропілен та бензол, а також толуол і етилбензол у значно менших кількостях (рис. 5.21). Швидкість втрати зразками активності доволі близька – за 10 імпульсів спостерігається зменшення конверсії на 20 % (рис. 5.20). Вміст толуолу та етилбензолу у продуктах реакції – до 5 %, при чому для КА-18 їх вміст практично однаковий, а для КА-1 та КА-3 спостерігається деяке переважання етилбензолу.

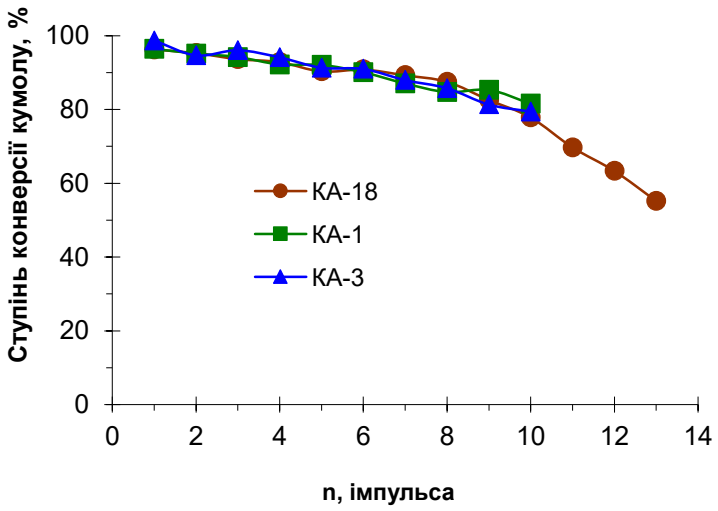


Рисунок 5.20 – Зміна ступеня перетворення ізопропілбензолу від числа імпульсів

Таким чином, три досліджені зразки за активністю у перетворенні ізопропілбензолу мало відрізняються між собою. Незначні переваги проявляються на зразку КА-1 щодо стабільності роботи на останніх імпульсах.

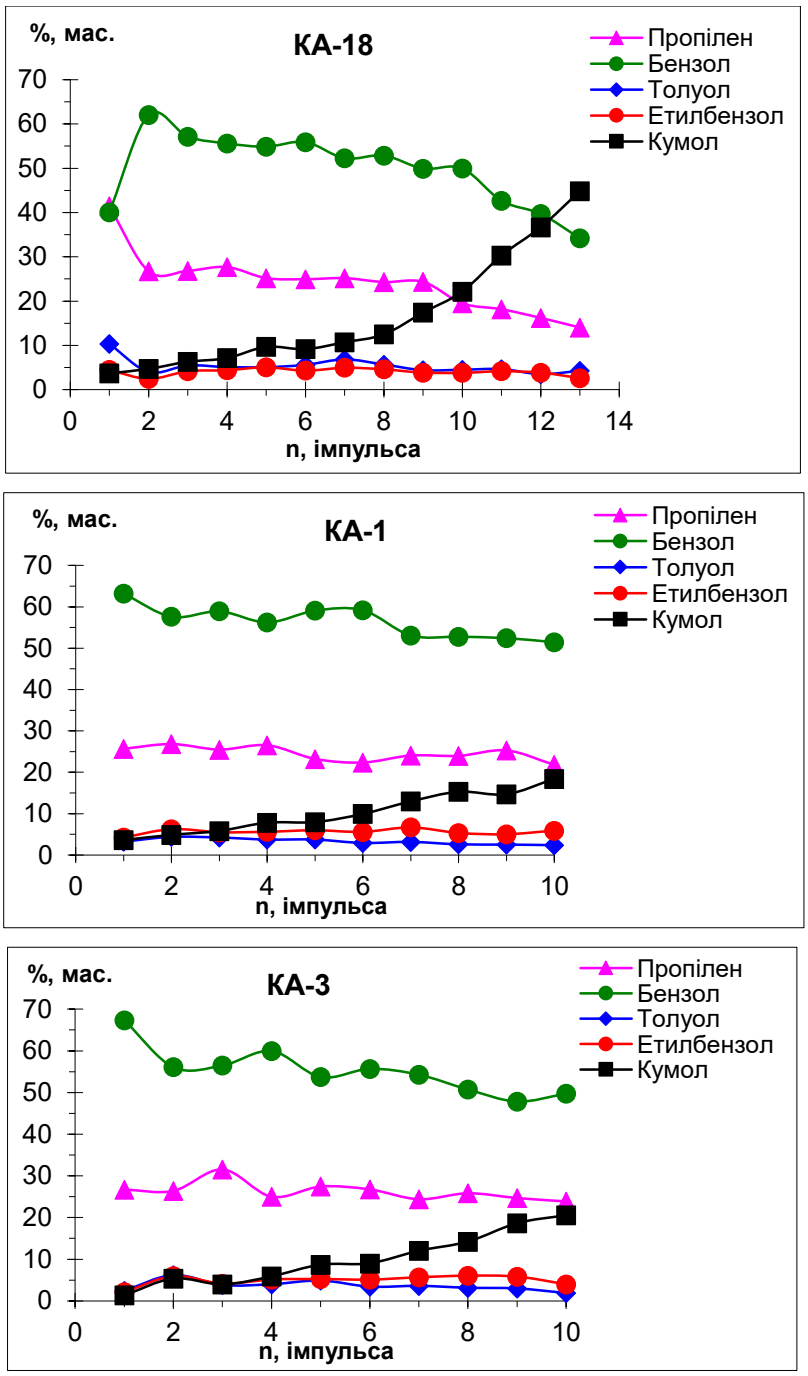


Рисунок 5.21 – Розподіл продуктів крекінгу кумолу (% мас.) в залежності від номера імпульсу

5.3.3 Ізомеризація лімонену

Вихідна метакаолінова мікросфера (МС-1) та зразки, отримані на її основі, продемонстрували різну каталітичну активність у перетворенні лімонену (рис. 5.22).

Якщо продукти на МС-1 на 30 хв складалися переважно з терпінолену,

селективність за яким склала 50 %, то далі відбувалося різке падіння селективності процесу за даним ізомером аж до 10 % через 2 год. Фактично антибатно змінюється утворення димерних сполук – з наростанням до 40 %. Селективності за альфа- та гама-терпіненами на рівні 20 та 10 %, відповідно. В часі спостерігається зростання селективності за *пара*-цимолом до 10 % на 2 год проведення процесу. Конверсія лімонену починаючи з 90 хв більша 90 %. Щодо виходів відповідних продуктів, то відбувається антибатне падіння та зростання виходів терпінолену та димерів. Максимальний вихід альфа- та гама-терпінену спостерігається на 90 хв та складає 18 та 15 %. Вихід *пара*-цимолу зростає лінійно у часі до 10 % на 3 год.

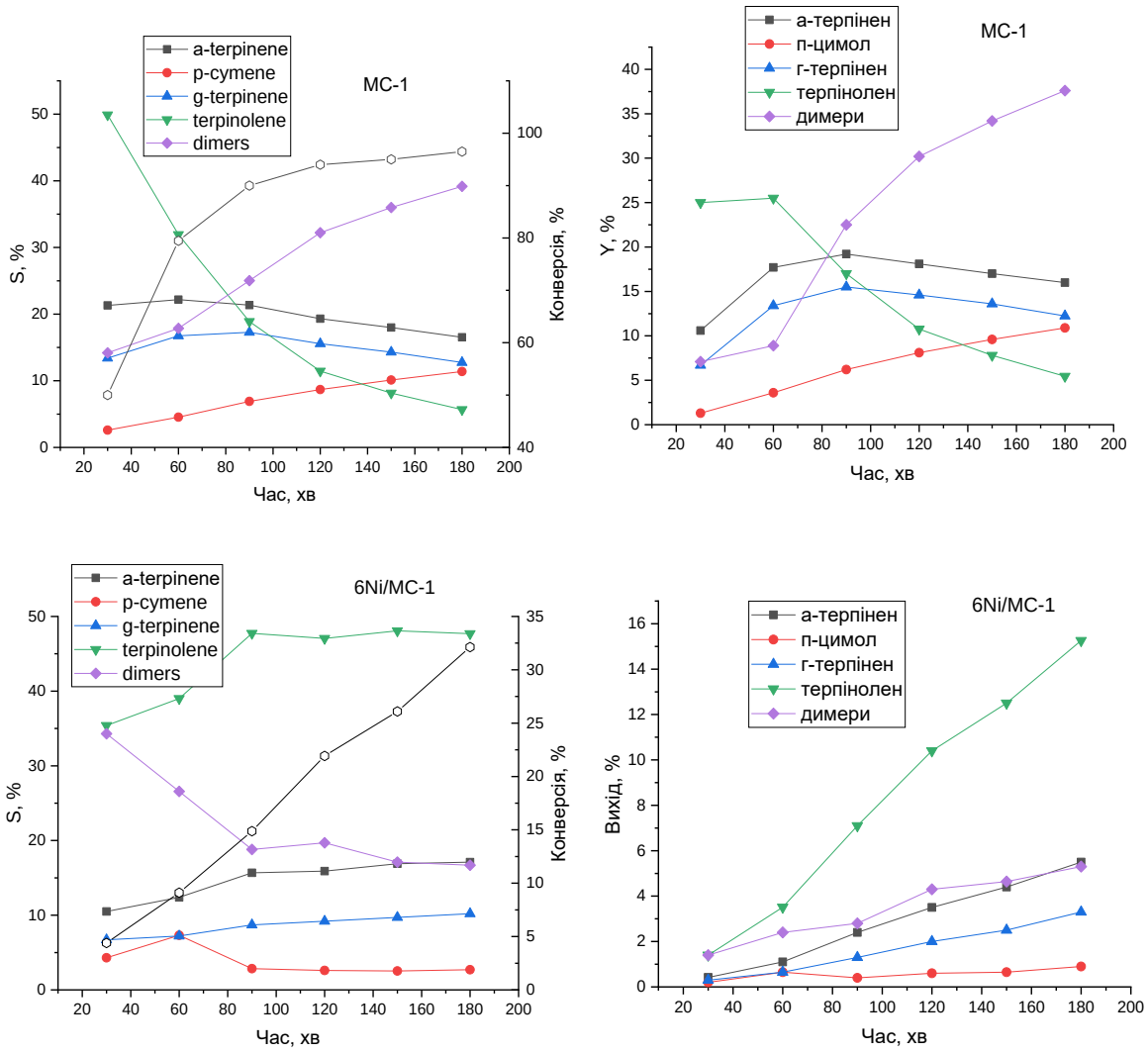


Рисунок 5.22 – Залежності селективності продуктів, виходів та конверсії від тривалості процесу ізомеризації лімонену на зразках MC-1 та 6Ni/MC-1

Після модифікування метакаолнієвої мікросфери оксидом нікелю суттєво зменшується конверсія лімонену, а розподіл продуктів кардинально міняється. Селективність за терпіненом зростає впродовж 1,5 год, а далі залишається постійною – 47 %. Зростання конверсії в часі є лінійним, так само лінійними є зростання виходів усіх продуктів, які, однак, є незначними. Лише для терпінену вихід складає 15 % на 180 хв, виходи решти продуктів – до 5 %.

На полікатіонному (кальцій-лантан-воднева форма цеоліту) каталізаторі КА-3 селективність за терпіноленом також падає, однак, димери при цьому практично незмінні, а зростає селективність за α-терпіненом (рис. 5.23). Виходи на даному зразку вищі та складають до 60 і 66 % ізомерів на 90 та 120 хв. Виходи димерів та *n*-цимолу низькі – до 5 та 2 %, відповідно.

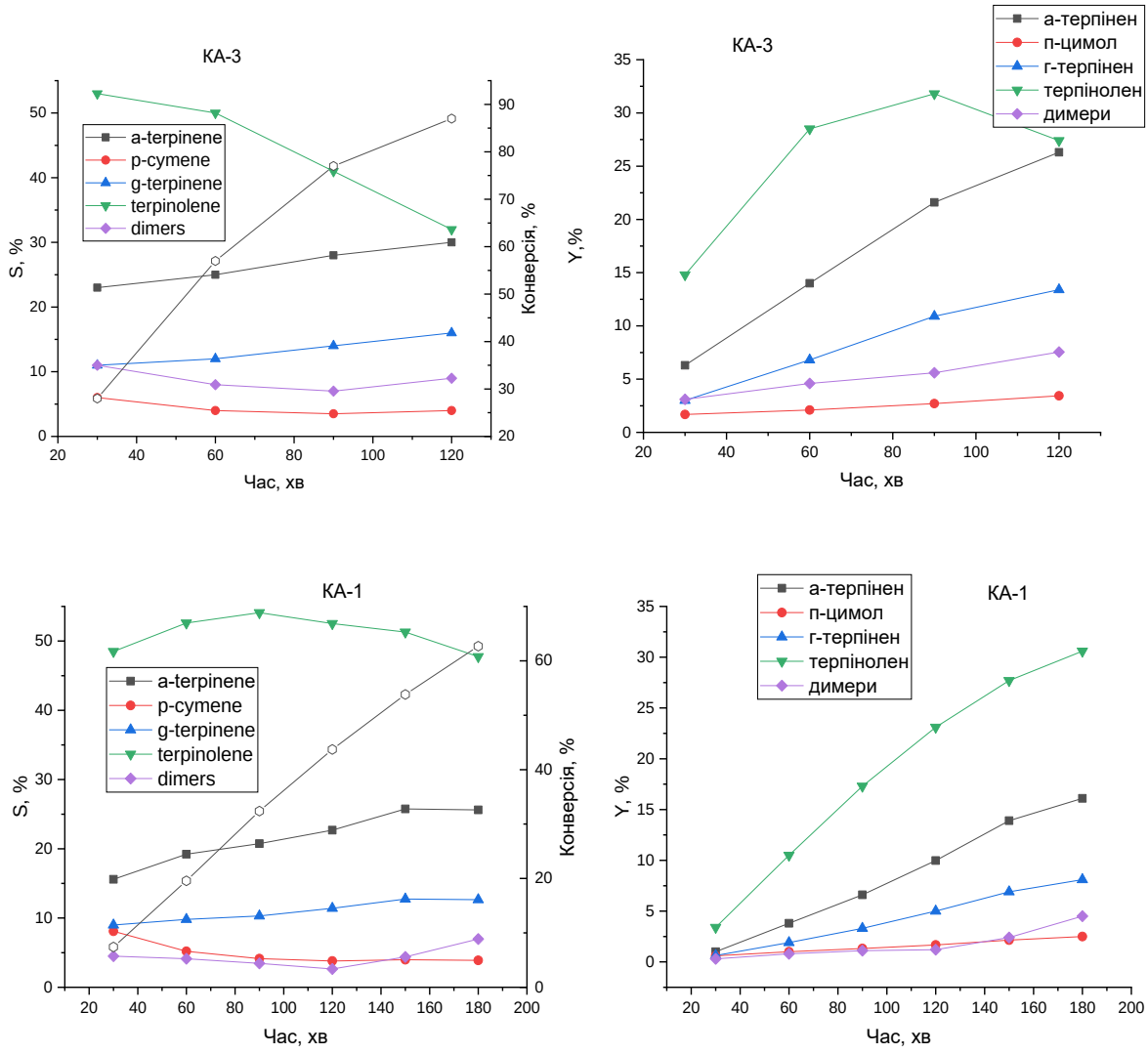


Рисунок 5.23 – Залежності селективності продуктів, виходів та конверсії від тривалості процесу ізомеризації лімонену на зразках

Лантан-воднева форма цеоліту демонструє нижчі конверсії (до 60 % на 3 год), що лінійно зростають у часі. Селективності ж за усіма продуктами мало міняються у всьому часовому проміжку. Як наслідок – виходи усіх продуктів лінійно зростають. Найбільші виходи характерні для терпінену (до 30 %) та гама-терпінолену (до 15 %). Загальний вихід ізомерів на 3 год складає 50 %.

Спостережені на зразках особливості розподілу продуктів на користь терпінолену, свідчать, по-перше, про те, що ізомеризація лімонену до терпінолену відбувається найпростіше, оскільки в даному випадку має місце міграція подвійного зв'язка лише в межах алкільного радикалу. Подальше перенесення подвійного зв'язка в кільце відбувається значно складніше. Цікаво, також, що на МС-1 вихід *п*-цимолу росте паралельно зі зростанням виходу димерів. Останнє може бути пов'язане з тим, що подібно до реакції алкілування ізобутану бутенами, коли утворення певної кількості олігомерних сполук сприяє перебігу гідридного переносу, відбувається насичення ненасичених воднем олігомерів за рахунок дегідрування терпіненів з утворенням *п*-цимолу. За відсутності металічної компоненти даний процес не може перебігати інтенсивно, але все ж проявляється до певної міри.

У випадку МС-1 спочатку відбувається утворення терпінолену до 60 хв, а потім процес різко переходить у димеризацію. Очевидно, кількість відносно сильних бренстедових кислотних центрів у метакаоліні настільки мала, що вони швидко дезактивуються. Залишаються лише центри здатні олігомеризувати ненасичені сполуки. На кислотних же цеолітних каталізаторах кислотні центри однозначно сильніші, а тому процес не спрямовано на димеризацію, а відбувається ізомеризація лімонену. При чому виходи ізомерів вищі у випадку каталізатора із кальцієм (КА-3).

5.3.4 Дезактивовані каталізатори

5.3.4.1 Каталізатори, дезактивовані у конверсії глюкози

На рис. 5.24 наведено криві ДТА та ТГ для каталізаторів, дезактивованих за різних температур (150, 160 та 170 °С) впродовж 4 год. Для всіх зразків характерні наступні температурні інтервали з різними швидкостями втрати маси: 20-100, 100-200, 200-300, 300-600, 600-1000 °С. Судячи із кутів нахилу кривих ТГ швидкості на 1-й та 3-й ділянках є близькими і найвищими, процес сповільнюється на 2-й та 4-й ділянках і стає мінімальним на останній ділянці -вище 600 °С. На кривих ДТА спостерігаються ендотермічні мінімуми десорбції ДМСО та води близько 100 та 200 °С, а також при 380 °С. Останній, очевидно, пов'язаний із розкладом катіона амонію. У всіх трьох випадках екзотермічний максимум в області 900 °С відображає фазовий перехід без зміни маси зразка.

Як видно з таблиці 5.11 проведення процесу перетворення глюкози за 150 та 160 °С призводить до більшого утримування на каталізаторі продуктів перетворення, ніж у випадку 170 °С. Причому значні розбіжності спостерігаються в діапазоні температур вище 300 °С, у якому зразок після 170 °С демонструю меншу втрату маси. Як було зазначено при розгляді каталітичних даних за цих умов утворюється більше легких продуктів та менше 5-ГМФ. Легкі продукти, очевидно, не затримуються на катаілзаторі, що і приводить до меншої втрати маси у зазначеному діапазоні температур.

Таблиця 5.11 – Втрата маси зразками у різних температурних діапазонах

Температура реакції, °С	Втрата маси в різних температурних діапазонах, мг					
	20-100 °С	100-200 °С	200-300 °С	300-600 °С	600-1000 °С	∑
150	0,34	0,13	0,97	0,96	0,27	2,67
160	0,34	0,13	1,11	1,31	0,15	3,04
170	0,36	0,17	1,09	0,72	0,16	2,5

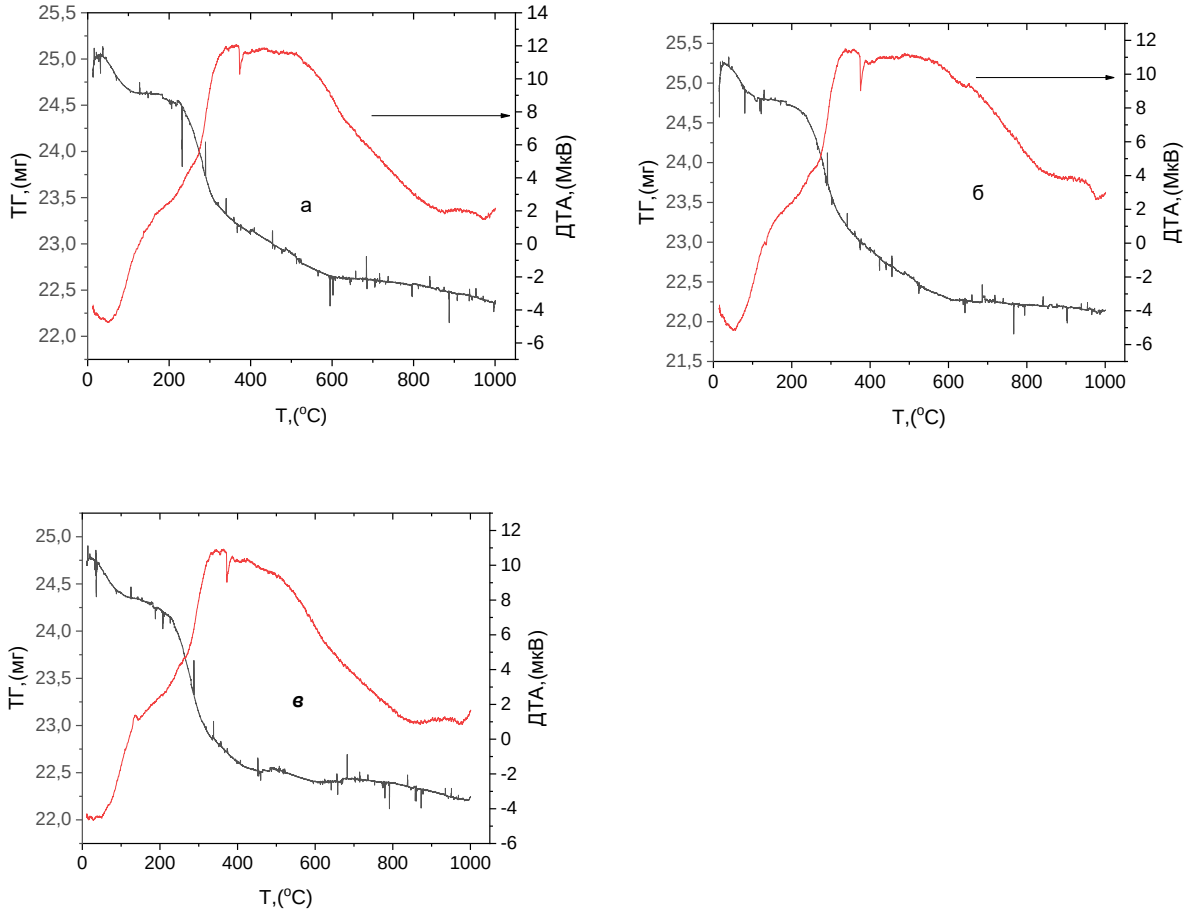


Рисунок 5.24 – Дериватограми зразка КА-1-N, дезактивованого за 150 (а), 160 (б) та 170 (в) °С впродовж 4 год

5.3.4.2 Каталізатори, дезактивовані у перетворенні лімонену

На рис. 5.25 наведено криві ДТА/ТГ для зразків, досліджених у перетворенні лімонену. Перед дослідженням їх попередньо промивали гексаном. Як видно з кривих ДТА зразків КА-1 та КА-3 при нагріві до 400 °С спостерігаються ендотермічні мінімуми, що свідчать про процес десорбції з каталізаторів, при температурах приблизно 100, 200 та 300 °С. При цьому спостерігаються три ділянки з різними швидкостями втрати маси: на першій та третій вони близькі, тоді як на другій ділянці швидкість зростає.

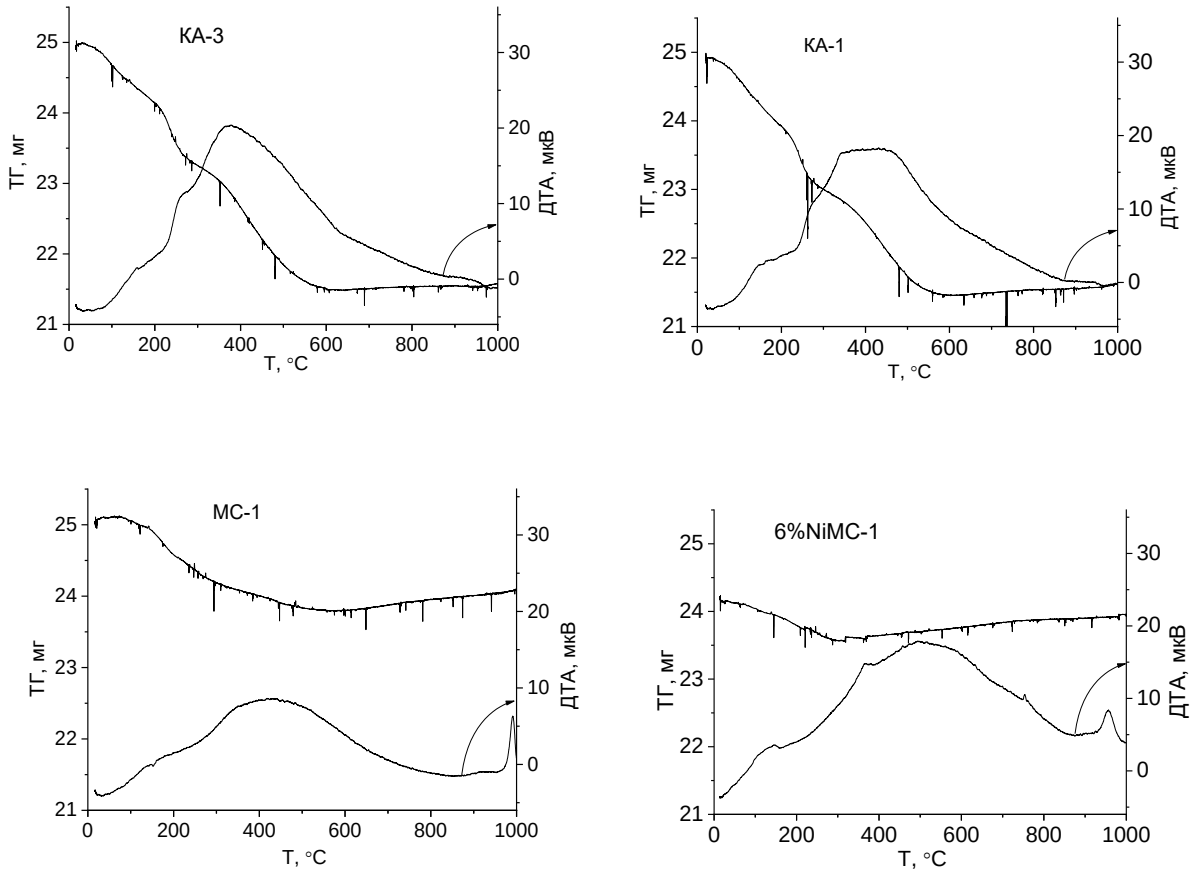


Рисунок 5.25 – Криві ДТА/ТГ для дезактивованих у перетворенні лімонену каталізаторів

З одного боку, це може бути пов’язано із втратою зразком різних речовин. Перша ділянка може бути віднесена до втрати залишкового гексану, температура кипіння якого 69 °С, тому він буде десорбований до 100 °С, друга може бути викликана десорбцією самого лімонену ($T_{кип}$=175 °С). При вищих температурах, можна було би очікувати десорбції важчих продуктів. Однак, скоріше за все, спостережена картина спричинена десорбцією із різних структурних елементів цеоліту - з зовнішньої поверхні, мезопор та мікропор. Таке припущення підтверджується практично однією ділянкою десорбції у випадку зразка мікросфери МС-1, який має виключно мезопори. Цікаво, що якщо для перших двох зразків, було втрачено 3,5 мг, що складає 14 %, то у випадку МС-1 втрата маси складає всього 1 мг або 4 % мас. Тоді як при перетворенні лімонену саме на ньому відбувалося утворення найбільшої кількості димерних сполук, які, однак, не

затримувалися на каталізаторі, а десорбувалися у рідке середовище. Не виключено, що це пов’язано, по-перше, із слабкою силою кислотних центрів МС-1, а, по-друге, з високою розчинюючою здатністю лімонену як такого. Ще меншою є втрата маси на 6Ni/МС-1 – 0,05 мг, однак на ньому і перетворення не були значними, оскільки конверсія не перевищувала 30 %.

Для обох зразків мікросфери на кривій ДТА спостерігається яскраво виражений екзотермічний пік близько 950-980 °С, що характеризує фазовий перехід метакаоліну у алюмосилікатну шпінель без зміни маси зразка.

На рисунках 5.26 та 5.27 наведено ІЧ-спектри свіжих та дезактивованих у ізомеризації лімонену зразків.

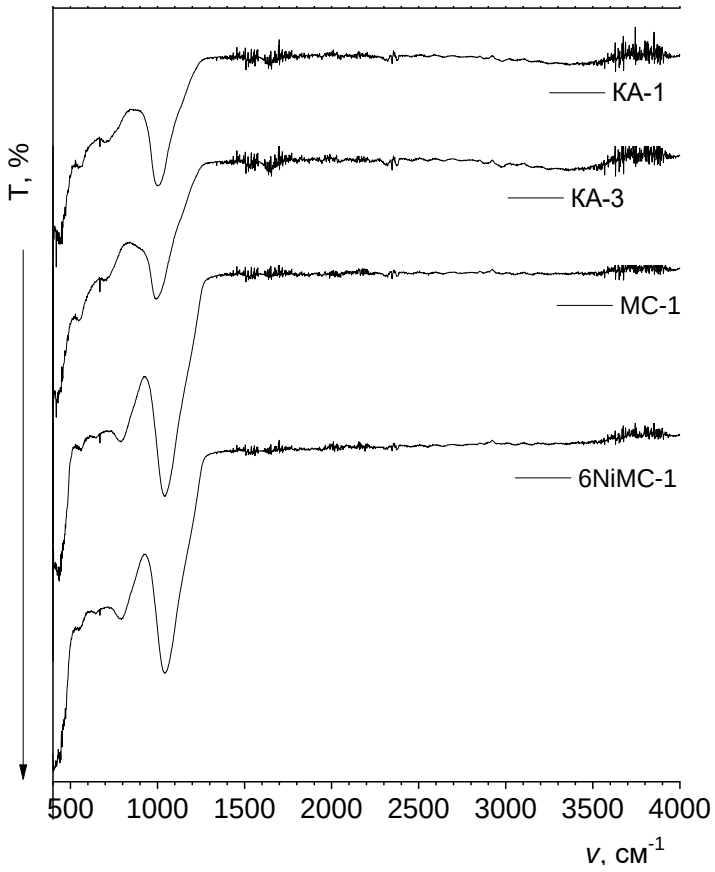


Рисунок 5.26 – ІЧ-спектри свіжих каталізаторів

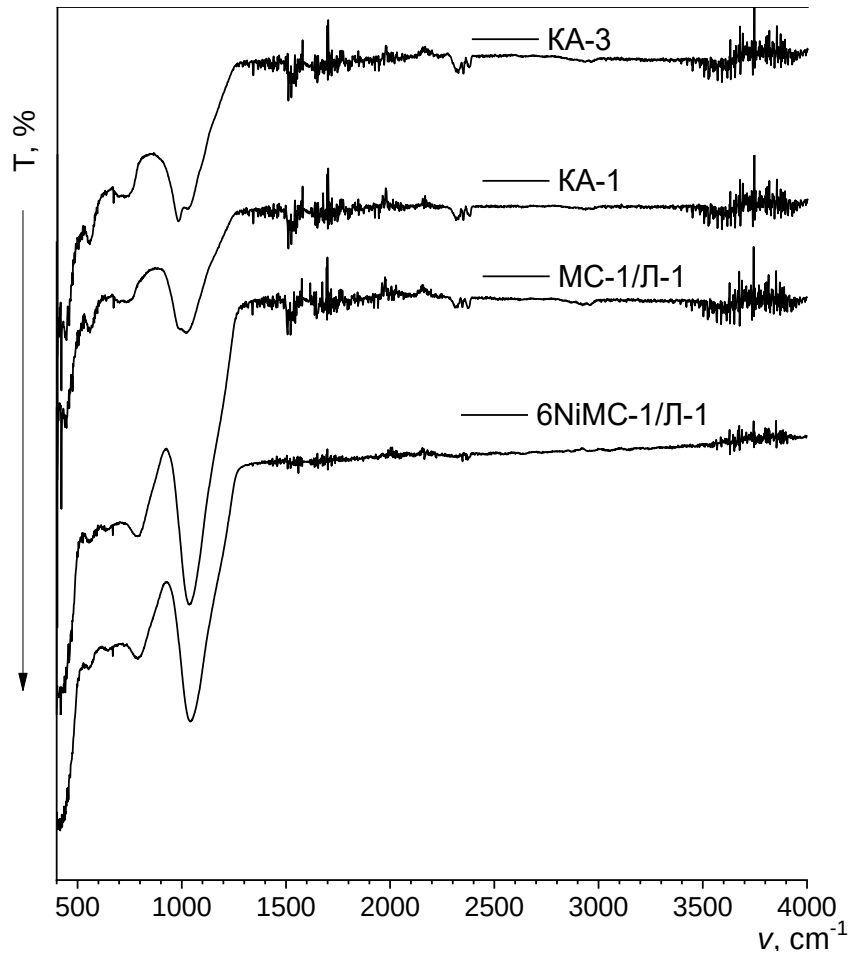


Рисунок 5.27 – ІЧ-спектри дезактивованих у перетворенні лімонену каталізаторів

Для усіх зразків найінтенсивнішою є смуга поглинання пов’язана із антисиметричними валентними коливаннями алюмокремнекисневих тетраедрів у цеолітах/метакаоліні. При чому для цеолітів вона зсунута в область нижчих частот (950 $см^{-1}$), а для метакаоліну – у область вищих частот (1050 $см^{-1}$). Спостерігаються також смуги при 550 та 700 $см^{-1}$, що відображають деформаційні та симетричні валентні коливання алюмокремнекисневих тетраедрів. Для метакаоліну вони знов-таки зсунуті в область вищих частот. Принципова різниця між спектрами свіжих зразків та каталізаторами після реакції полягає у роздвоєнні смуги при 1000 $см^{-1}$. Останнє може бути спричиненим неплоскими коливаннями кінцевої вінільної групи δ-CH у молекулі лімонену, що відображаються смугою поглинання при 995-985 $см^{-1}$.

ВИСНОВКИ

1. На основі товарних синтетичних цеолітів методами гідротермального йонного обміну, просочування та термічних обробок різного ступеня жорсткості синтезовано кислотні та біфункціональні каталізатори, що вміщують кальцій, лантан, амоній та нікель.
2. Розроблено методику хроматографічного аналізу суміші глюкози/фруктози та 5-гідроксиметилфурфуролу з використанням газового хроматографа Agilent GC 7890A з полум'яно-іонізаційним детектором. Для визначення конверсії глюкози/фруктози у розчинах застосовували попередню дериватизацію.
3. Досліджено фізико-хімічні характеристики синтезованих зразків: вивчено кислотність за ТПД аміаку та сорбцією піридину, проведено ІЧ-спектральні дослідження, визначено текстурні характеристики зразків. За ступенем падіння мікропористості зразків оцінено ступінь руйнування цеолітної фази в процесі синтезу зразків.
4. На основі аналізу літературних даних вибрано умови проведення дегідратації глюкози: температура 160 ^{o}C, масове співвідношення тверда/рідка фаза – 6,6-15, розчинник – вода або ДМСО, концентрація розчинів гексоз – 10-20 % мас. У водному розчині вихід 5-гідроксиметилфурфуролу склав 10-15 %, тоді як у диметилсульфоксиді – 40-50 %. При використанні 20 % розчинів глюкози вдалося досягти 25-35 % виходів. Глибина конверсії глюкози у більшості випадків $\geq$ 90 %.
5. Знайдено, що в міру зменшення температурного навантаження на зразок у процесі синтезу, збільшуються виходи 5-гідроксиметилфурфуролу та селективність процесу. Показано, що виходи, селективність процесу та конверсія глюкози корелюють із кількістю у зразках кислотних центрів середньої сили. Вихід 5-ГМФ зростає також зі зростанням питомої поверхні зразків та об'єму пор. Встановлено, що каталізатори, отримані шляхом йоноого обміну, є більш ефективними у перетворенні глюкози, ніж одержані методом просочування.

6. При дослідженні дезактивованих зразків встановлено, що більше відкладень на каталізаторі утворюється при роботі у водному розчині, тоді як диметилсульфоксид захищає поверхню каталізатора від відкладання гумінів. Крім того, спостерігається вдвічі більша кількість вуглецевмісних речовин на широкопористих цеолітних каталізаторах фожазитової основи порівняно з морденітом та пентасилом. На основі даних ЯМР ^{13}C та ІЧ-спектроскопічного аналізу запропоновано гіпотетичну структуру гумінових сполук.
7. На основі природних цеолітових порід Закарпаття синтезовано ряд кислотних каталізаторів у водневій, кальцій-лантан-амонійній формах та з нанесеним нікелем. Проведено модифікування пористої структури шляхом деалюмінування соляною кислотою або ЕДТА, а також термообробкою у потоці водяної пари.
8. Методом низькотемпературної ад(де)сорбції азоту досліджено пористість одержаних каталізаторів. Встановлено, що термопарообробка за 250 ^{o}C та «м'яке» деалюмінування з використанням ЕДТА суттєво збільшують об'єм мезопор цеолітової породи, тоді як соляна кислота сприяє збільшенню мікропористості.
9. Визначено кислотність каталізаторів шляхом хемосорбції піридину з ІЧ-спектральним та термогравіметричним контролем. Ідентифіковано кислотні центри Бренстеда та Льюїса, причому сумарна кількість визначених кислотних центрів для синтетичного морденіту фактично на порядок вища, незважаючи на близький алюмосилікатний модуль із природним клиноптилолітом. Останнє спричинено особливостями пористої структури та доступністю центрів для піридину.
10. Досліджено перетворення глюкози/фруктози до 5-ГМФ у присутності синтезованих каталізаторів за 160 ^{o}C у ДМСО. Практично всі зразки демонструють конверсії 98-100 %, однак, висока селективність за 5-ГМФ характерна лише для природної породи, модифікованої термопарообробкою

за 250 °С та обробкою ЕДТА. Останні зразки забезпечують виходи 5-ГМФ 50 % та 83 %, відповідно.

11. Спостережено лінійне зростання виходу ГМФ зі збільшенням об'єму мезопор каталізаторів на основі природного цеоліту, тоді як у випадку синтетичного морденіту навіть за об'ємів мезопор 0,04-0,05 $см^3/г$ виходи не перевершують 30 %.
12. Встановлено позитивний вплив деалюмінування та підвищення температури при обробці водяною парою на активність та селективність зразків на основі природної цеолітної породи в діапазоні ступенів деалюмінування від 10 % до 20 % та температур до 250 °С. Вищі термічні навантаження та вищі ступені деалюмінування викликають погіршення активності зразків.
13. На активність цеолітних каталізаторів з канальною структурою більш суттєвий вплив має наявність розвиненої мезопористої системи порівняно із кількістю кислотних центрів. За рахунок меншого середнього радіусу пор зразки на основі синтетичного морденіту з на порядок вищою кислотністю суттєво менш селективні у перетворенні фруктози до 5-ГМФ, ніж каталізатори на основі природної породи клиноптилоліту.
14. Спостережено суттєво меншу втрату маси дезактивованими природними цеолітами порівняно із синтетичними цеолітами.
15. Каталізатори на основі природних цеолітових порід із нанесеним нікелем у мікроімпульсній ізомеризації лінійного гексану показали виходи ізомерів до 30 % за 250 °С, що співмірно із результатами для класичного каталізатора ізомеризації лінійних алканів на основі паладійованого морденіту, одержаними за вищих на 90 °С температур.
16. Розроблено методику синтезу зразків мікро-мезопористих цеолітовмісних каталізаторів на основі каоліну, що полягає у попередньому формуванні диспергованого у воді каоліну до мікросфери, термічній трансформації каолініту до метакаоліну та алюмосилікатної шпінелі, формуванні гранул із реакційної маси та гідротермального синтезу цеоліту у лужному

середовищі. Останнім етапом є модифікування цеолітної фази з метою зміни катіонного наповнення та формування кислотних центрів.

17. Досліджено фізико-хімічні властивості синтезованих об'єктів. Підтверджено одержання цеоліту типу фожазиту методом рентгенофазового аналізу. Методом ренгенофлуорисцентного аналізу встановлено співвідношення SiO_2/Al_2O_3, що склало 1,5-2,0.
18. Визначено кислотність зразків за ТПД аміаку та сорбцією піридину, а також текстурні характеристики за низькотемпературною адсорбцією азоту. Встановлено наявність мікро- та мезопор із різним співвідношенням їх об'ємів для одержаних зразків.
19. Визначено активність композитних цеолітовмісних матеріалів у перетворенні гексоз до гідрокисметилфурфуролу, а також у тестових реакціях крекінгу ізопропілбензолу та ізомеризації лімонену.
20. Знайдено, що вихід 5-ГМФ та легких продуктів симбатно зростає із зростанням вмісту катіонів амонію у зразках, що, в свою чергу, пропорційно кількості кислотних центрів середньої сили. На зразках каолінової основи досягнуто співмірних (40-45 %) із синтетичними цеолітами виходів 5-ГМФ.
21. Встановлено, що на мікро-мезопористих фожазитових зразках на вихід 5-ГМФ більший вплив має катіонне наповнення каталізатора, що впливає на силу кислотності каталізатора, ніж вміст мезопористості. При ізомеризації ж лімонену, навпаки, мезопористі характеристики каталізатора мають пріоритетне значення. В результаті вищих показників процесу вдається досягти за коротший час. За активністю у крекінгу ізопропілбензолу зразки демонструють співмірну активність за 320 ^oC.
22. Селективність цеолітних каталізаторів перетворення гексоз до 5-ГМФ зростає зі збільшенням частки кислотних центрів середньої сили. Слабкокислотні центри сприяють перебігу олігомеризації як вихідних гексоз, так і продуктів перетворення, тоді як сильнокислотні центри конвертують глюкозу до легших продуктів.

23. Синтезовані на основі українських природних цеолітів та каоліну цеолітовмісні каталізатори є близькими за ефективністю у перетворенні гексоз та терпенів до цінних продуктів з каталізаторами на основі синтетичних цеолітів.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Кухар В.П. Біоресурси – потенціальна сировина для промислового органічного синтезу. *Катализ и нефтехимия.* 2007. № 15. С. 1–15.

2. Esteban J., Yustos P., Ladero M. Catalytic processes from biomass-derived hexoses and pentoses: a recent literature overview. *Catalysts.* 2018. V. 8. P. 637–678. https://doi.org/10.3390/catal8120637

3. Chernyshev V.M., Kravchenko O.A., Ananikov V.P. Conversion of plant biomass to furan derivatives and sustainable access to the new generation of polymers, functional materials and fuels. *Russ. Chem. Rev.* 2017. V. 86 (5). P. 357–387. https://doi.org/10.1070/RCR4700?locatt=label:RUSSIAN

4. Chen N., Zhu Z., Ma H., Liao W., Lü H. Catalytic upgrading of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural to biofuel 2,5-dimethylfuran over Beta zeolite supported non-noble Co catalyst. *Mol Catal.* 2020. V. 486. P. 110882. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110882

5. Chithra P.A., Darbha S. Catalytic conversion of HMF into ethyl levulinate - A biofuel over hierarchical zeolites. *Catal. Comm.* 2020. V. 140. P. 105998. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.105998

6. Production of 5-hydroxymethylfurfural: pat. application 2929823A US: МПК C07D307/46, N 2929823A; заявл. 26.11.1956; опубл. 22.03.1960.

7. Kläusli T. AVA Biochem: commercialising renewable platform chemical 5-HMF. *Green Process Synth*. 2014. V. 3. P. 235–236.

8. The Limonene Biorefinery: From Extractive Technologies to Its Catalytic Upgrading into p-Cymene / A. Satira et al. *Catalysts.* 2021. V. 11, № 3. P 387. https://doi.org/10.3390/catal11030387

9. Transformation of limonene into p-cymene over acid activated natural mordenite utilizing atmospheric oxygen as a green oxidant: A novel mechanism / D.Makarouni et al. *Appl. Catal B: Env.* 2018. V. 224. P. 740–750. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.006

10. Retajczyk M., Wróblewska A. Isomerization and Dehydroaromatization of R(+)-Limonene Over the Ti-MCM-41 Catalyst: Effect of Temperature, Reaction Time

and Catalyst Content on Product Yield. *Catalysts.* 2019. Vol. 9, № 6. P. 508–519. https://doi.org/10.3390/catal9060508

11. Retajczyk M., Wróblewska A. The Isomerization of Limonene over the Ti-SBA-15 Catalyst—The Influence of Reaction Time, Temperature, and Catalyst Content. *Catalysts.* 2017. Vol. 7, № 9. P. 273–287. https://doi.org/10.3390/catal7090273

12. Kläusli T., AVA Biochem: commercialising renewable platform chemical 5-HMF. *Green Process Synth*. 2014. V. 3. P. 235–236.

13. Kuster B.F.M. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). A Review Focussing on its Manufacture. *Starch - Stärke*. 1990. V. 42. P. 314–321.

14. Antal M.J., Mok W.S.L., Richards G.N. Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from d-fructose and sucrose. *Carbohydr. Res.* 1990. V. 199. P. 91–109.

15. Mednick M.L. The acid-base-catalyzed conversion of aldohexose into 5-(hydroxymethyl)-2-furfural. *J. Org. Chem.* 1962. V. 27. P. 398–403.

16. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over Hmordenites / C. Moreau et al. *Appl. Catal. A Gen.* 1996. V. 145. P. 211–224.

17. Roman-Leshkov Y., Chheda J. N., Dumesic J. A. Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose. *Science*. 2006. V. 312. P. 1933.

18. Chheda J.N., Roman-Leshkov Y., Dumesic J.A. Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived monoand poly-saccharides. *Green Chem*. 2007. V. 9. P. 342.

19. Musau R.M., Munavu R.M. The preparation of 5-hydroxymethyi-2-furaldehyde (HMF) from D-fructose in the presence of DMSO. *Biomass*. 1987. V. 13. P. 67.

20. Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources / R.-J. van Putten et al. *Chem. Rev*. 2013. V.113. P. 1499.

21. Zakrzewska M.E., Bogel-Łukasik E., Bogel-Łukasik R. Ionic liquid-mediated formation of 5-hydroxymethylfurfurals - a promising biomass-derived building block. *Chem. Rev*. 2011. V. 111. P. 397.

22. Process integration for the conversion of glucose to 2,5-furandicarboxylic acid / A. Boisen et al. *Chem. Eng. Res. Design*. 2009. V. 87. P. 1318.

23. Roman-Leshkov Y., Dumesic J.A. Solvent effects on fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in biphasic systems saturated with inorganic salts. *Topics in Catalysis*. 2009. V.52. P. 297.

24. Hansen T. S., Mielby J., Riisager A. Synergy of boric acid and added salts in the catalytic dehydration of hexoses to 5-hydroxymethylfurfural in water. *Green Chem.* 2011. V. 13. P. 109.

25. Production of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) via fructose dehydration: effect of solvent and salting-out / Gomes F.N.D.C., Pereira L.R., Ribeiro N.F.P., Souza M.M.V.M. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2015. V. 32, N 1. P. 119–126.

26. Selective fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural from a fructose-glucose mixture over a sulfuric acid catalyst in a biphasic system: Experimental study and kinetic modelling / W. Guo et al. *Chemical Engineering Journal*. 2021. V. 409. P. 128182.

27. Catalytic Transfer of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural over Bimetal Oxide Catalysts / Qiuyun Zhang et al. *International Journal of Chemical Engineering*. 2019, Article ID 3890298, 6 p.

28. Dehydration of d-fructose to 5-hydroxymethyl-2-furfural in DMSO using a hydrophilic sulfonated silica catalyst in a process promoted by microwave irradiation / S.L. Barbosa et al. *Scientific Reports, Nature Research*. 2021. V. 11. P. 1919.

29. Acid Modified H-USY Zeolite for Efficient Catalytic Transformation of Fructose to 5-Hydroxymethyl Furfural (Biofuel Precursor) in Methyl Isobutyl Ketone−Water Biphasic System / Pande A., Niphadkar P., Pandare K., Bokade V. *Energy Fuels*. 2018. V. 32, N 3. P. 3783–3791.

30. A novel route towards high yield 5-hydroxymethylfurfural from fructose catalyzed by a mixture of Lewis and Brönsted acids / Y. Liu et al. *RSC Adv*. 2014. V. 4. P. 42035–42038.

31. Saravanamurugan S., Paniagua M., Melero J.M., Riisager A. Efficient isomerization of glucose to fructose over zeolites in consecutive reactions in alcohol and

aqueous media. *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135 (14). P. 5246–5249. https://doi.org/10.1021/ja400097f

32. Saravanamurugan S., Riisager A., Taarning E., Meier S. Combined function of Bronsted and Lewis acidity in the zeolite-catalyzed isomerization of glucose to fructose in alcohols. *Chem. Cat. Chem.* 2016. V. 8. P. 3107–3111. https://doi.org/10.1002/cctc.201600783

33. Pienkoss F., Ochoa-Hernandez C., Theyssen N., Leitner W. Kaolin: a natural low-cost material as catalyst for isomerization of glucose to fructose. *ACS Sustain. Chem. Eng*. 2018. V. 6. P. 8782–8789. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01151

34. Левицька С.І. Дослідження ізомеризації глюкози у фруктозу на MgO-ZrO_2 каталізаторі в проточному режимі. *Катализ и нефтехимия*. 2017. № 26. С. 46–52.

35. Wang J., Yao G.D., Jin F.M. One-pot catalytic conversion of carbohydrates into alkyl lactates with Lewis acids in alcohols. *Mol. Catal.* 2017. V. 435. P. 82–90. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.03.021

36. Bodachivskyi I., Kuzhiumparambil U., Williams D.B.G. Towards furfural from the reaction of cellulosic biomass in zinc chloride hydrate solvents. *Industrial Crops and Products.* 2020. V. 146. P. 112179. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112179

37. Vieira J.L., Almeida-Trapp M., Mithoefer A., Winfried P., Jean M.R.G. Rationalizing the conversion of glucose and xylose catalyzed by a combination of Lewis and Bronsted acids. *Catal. Today.* 2020. V. 344. P. 82–101. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.032

38. Huang F., Jiang T., Dai H., Xu X., Jiang S., Xhen L., Fei Z., Dyson P.J. Transformation of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over regenerated cellulose supported Nb_2O_5 center dot nH_2O in aqueous solution. *Catal. Letters.* 2020. V. 10. P. 13489–13495. https://doi.org/10.1007/s10562-020-03160-9

39. Wei W.Q., Wu S.B. Experimental and kinetic study of glucose conversion to levulinic acid in aqueous medium over Cr/HZSM-5 catalyst. *Fuel.* 2018. V. 225. P. 311–321. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.120

40. Meier S. Mechanism and malleability of glucose dehydration to HMF: entry points and water-induced diversions. *Catal. Sci. Technol.* 2020. V. 10. P. 1724–1730. https://doi.org/10.1039/C9CY02567G

41. Cui M., Wu Z.J., Huang R.L., Qi W., Su R.X., He Z.M. Integrating chromium-based ceramic and acid catalysis to convert glucose into 5-hydroxymethylfurfural. *Renew. Energy.* 2018. V. 125. P. 327–333.

42. Van Putten R-J., Van der Waal J.C., De Jong E., Rasrendra C.B., Heeres H.J., de Vries J.G. Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources. *Chem. Rev.* 2013. V. 113. P. 1499–1597. https://doi.org/10.1021/cr300182k

43. Cui J.L., Tan J.J., Deng T.S., Cui X.J., Zhu Y.L., Li Y.W. Conversion of carbohydrates to furfural via selective cleavage of the carbon-carbon bond: The cooperative effects of zeolite and solvent. *Green Chem.* 2016. V. 18. P. 1619–1624. https://doi.org/10.1039/C5GC01948F

44. Cui M., Wu Z.J., Huang R.L., Qi W., Su R.X., He Z.M. Integrating chromium-based ceramic and acid catalysis to convert glucose into 5-hydroxymethylfurfural. *Renew. Energy.* 2018. V. 125. P. 327–333. https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.02.085

45. Parveen F., Upadhyayula S. Efficient conversion of glucose to HMF using organocatalysts with dual acidic and basic functionalities—A mechanistic and experimental study. *Fuel Process Technol.* 2017. V. 162. P. 30–36. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.03.021

46. Tosi I., Riisager A., Taarning E., Jensen P.R., Meier S. Kinetic analysis of hexose conversion to methyl lactate by Sn-Beta: Effects of substrate masking and of water. *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. P. 2137–2145. https://doi.org/10.1039/C8CY00335A

47. Zhang L.X., Xi G.Y., Chen Z., Jiang D., Yu H.B., Wang X.C. Highly selective conversion of glucose into furfural over modified zeolites. *Chem. Eng. J.* 2017. V. 307. P. 868–876. http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.001

48. Moreno-Recio M., Santamaría-González J., Maireles-Torres P. Brönsted and Lewis acid ZSM-5 zeolites for the catalytic dehydration of glucose into 5-

hydroxymethylfurfural. *Chemical Engineering Journal*. 2016. V. 303. P. 22–30. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.120

49. Jang G-W., Wong J-J., Huang Y-T., Li C-L. Synthesis of HMF in ionic liquids: biomass-derived products. *Ionic liquids in the biorefinery concept: challenges and perspectives. Cambridge: Royal Society of Chemistry* / Ed. R. Bogel-Lukasik. 2016. P. 202–226.

50. Zakrzewska M.E., Bogel-Lukasik E., Bogel-Lukasik R. Ionic liquid-mediated formation of 5-hydroxymethylfurfural—A promising biomass-derived building block. *Chem. Rev*. 2011. V. 111. P. 397–417. https://doi.org/10.1021/cr100171a

51. Wrigstedt P., Keskiväli J., Leskelä M., Repo T. The role of salts and Brønsted acids in Lewis acid catalyzed aqueous phase glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural. *Chem. Cat. Chem.* 2015. V. 7. P. 501–597. https://doi.org/10.1002/cctc.201402941

52. Sangregorio A., Guigo N., van der Waal J.C., Sbirrazzuoli N. All 'green' composites comprising flax fibres and humins' resins. *Composites Science and Technology*. 2019. V. 171. P. 70–77. doi:10.1016/j.compscitech.2018.12.008

53. Tosi P., van Klink G.P., Celzard A., Fierro V., Vincent L., de Jong E., Mija A. Auto-crosslinked rigid foams derived from biorefinery byproducts. *Chem. Sus. Chem*. 2018. V. 11. P. 2797–2809. https://doi.org/10.1002/cssc.201800778

54. Introduction to Zeolite Molecular Sieves. V. 168. / J. Cejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schueth. 3rd ed. Elsevier, 2007. 1094 p.

55. Characterization and Design of Zeolite Catalysts. Solid Acidity, Shape Selectivity and Loading Properties. V. 141. / M. Niwa, N. Katada, K.Okumura. th ed. Springer, 2010. 196 p.

56. Zeolite synthesis from low-cost materials and environmental applications: A review / Khaleque A., Alam M., Hoque M. et al. *Elsevier. Environmental Advances*. 2020. V. 2. P. 100019. https://doi.org/10.1016/j.envadv.2020.100019

57. Deneyer A., Ke Q., Devos J., Dusselier M. Zeolite Synthesis under Nonconventional Conditions: Reagents, Reactors, and Modi Operandi. *Chem. Mater*. 2020. V. 32, №12. P. 4884–4919. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04741

58. Shevlin S. Looking deeper into zeolites. *Nat. Mater*. 2020. V. 19, P. 1038–1039. https://doi.org/10.1038/s41563-020-0787-4

59. Chester A.W., Derouane E.G. Zeolite Characterization and Catalysis: A. Tutorial. Netherlands: Springer, 2009. 360 p. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9678-5

60. Feng-Shou X., Xiangju M. Zeolites in Sustainable Chemistry. Synthesis, Characterization and Catalytic Applications. Berlin:Springer, 2016. 485 p. https://doi.org/10.1007/978-3-662-47395-5

61. Feliczak-Guzik A. Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties. *Micropor. Mesopor. Materials*. 2018. V. 259. P. 33–45. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.09.030

62. Жданов С. П., Хвощев С. С., Самулевич Н.Н. Синтетические цеолиты. Москва: Химия, 1981. 260 с.

63. Method for producing faujasite type zeolite (in Japanese): пат. JP 4897202B2: МПК C01B 39/20, B01Д 53/28, B01J 20/18. № JP 20044207326A; заявл. 14.07.2004; опубл. 14.03.2012.

64. Physicochemical and catalytic properties of a new type of as-synthesized aluminium-deficient Y zeolite / M. I. Levinbuk, M. L Pavlov, L. M. Kustov et al. *Appl. Catal. A: General*. 1998. Vol. 172, № 1. P. 177–191. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00115-X

65. Димитров Д. Гидротермальний синтез искусственных цеолитов на основе клиноптилолита. *Укр. хим. журнал*. 1989. Т. 55, № 12. С. 1254–1257.

66. Padilla J., Guzman A., Molina D., Poveda-Jaramillo J.C. Structural transformation of kaolin as an active matrix for the in situ synthesis of zeolite Y. *Clay Minerals*. 2020. V. 55, N 4. P. 293–302. DOI 10.1180/clm.2020.40

67. Gopalakrishnan G., Krshnasamy V. Syntesis of zeolite - Y using benzyltreietylammonium chloride as template. *Indian J. Chem. A*. 1990. Vol. 29, № 11. P. 1111–1114. http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/46531

68. Impact of Organic Templates on the Selective Formation of Zeolite Oligomers / M.Ciantar et al. *Angewandte Chemie*. 2021. V 133, № 13. P. 7187–7192. https://doi.org/10.1002/ange.202014027

69. Wilson S. T. Templating in molecular sieve synthesis. *Verified Syntheses of Zeolitic Material* / Sec. Rev. Ed. H. Robson, K. Lillerud. Elsevier. 2001. P. 27–31. https://doi.org/10.1016/B978-044450703-7/50102-2

70. The Role of Template Structure and Synergism between Inorganic and Organic Structure Directing Agents in the Synthesis of UTL Zeolite / O. V. Shvets et al. *Chem. Mater*. 2010. V. 22, № 11. P. 3482–3495. . https://doi.org/10.1021/cm1006108

71. Effect of Template Structure and Synthesis Conditions on the Adsorption and Acid Properties of Hierarchical Titanosilicate MTW Zeolites / M. M. Kurmach et al. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2015. V. 51, № 4. P. 216–223. https://doi.org/10.1007/s11237-015-9419-5

72. Тарасевич Ю. И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов: монография. Киев: Наукова думка, 1988. 248 с.

73. Глина: Экологический, медико-биологический и культурный аспекты: монография / Чекман И.С. и др., Киев, Харьков, 2017. 173 с.

74. Process for the isomerization of limonene to terpinolene : pat. application 4551570A US : МПК C07C5/2525, № 4551570A; заявл. 14.01.1985 ; опубл. 05.11.1985.

75. Antitumor activity of monoterpenes found in essential oils / M. V. Sobral et al. *Sci. World J*. 2014. ID 953451 (P. 1–35). https://doi.org/10.1155/2014/953451

76. Ito K., Ito M. The sedative effect of inhaled terpinolene in mice and its structure–activity relationships. *J. Nat. Med*. 2013. V. 67, № 4. P. 833–837. https://doi.org/10.1007/s11418-012-0732-1

77. Addition of H2S to terpenes for producing novel molar mass regulators for radical polymerisations : pat. application WO2008046801A2 US : МПК C07C319/04, № WO2008/046801A2 ; заявл. 17.10.2006 ; опубл. 14.05.2009.

78. Terpinolene, a component of herbal sage, downregulates AKT1 expression in K562 cells. / N.Okumura et al. *Oncol. Lett*. 2012. Vol. 3, № 2. P. 321–324 https://doi.org/10.3892/ol.2011.491

79. Ma Y., Marston G. Formation of organic acids from the gas-phase ozonolysis of terpinolene. *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2009. Vol. 11, № 21. P. 4198–4209.

https://doi.org/10.1039/b818789d

80. Raw-material for pregellation, method for preparation of pregel, pregel, method for production of molded material, and molded material: pat EP0376662A2: МПК C08F290/14, C08F283/01, C08F299/02, № EP0376662B1; заявл. 22.12.1989 ; опубл. 04.07.1990.

81. Immobilised photosensitisers for continuous flow reactions of singlet oxygen in supercritical carbon dioxide / X. Han et al. *Chem. Sci*. 2011. Vol. 2, № 6. P. 1059–1067. https://doi.org/10.1039/C0SC00641F

82. Pape M. Industrial Applications of photochemistry. *Lecture Conference on Photochemistry* : 10-12 september 2018. Garching/Munich, 2018. P. 535–558. https://old.iupac.org/publications/pac/1975/pdf/4104x0535.pdf

83. Dembitsky V., Shkrobb I., Hanusa, L.O. Ascaridole and related peroxides from the genus chenopodium. *Biomed Pap Med Fac Univ Palacky Olomouc Czech Repub*. 2008. Vol. 152, № 2. P. 209–215.

84. Kerns T. Environmentally Induced illnesses: Ethics, Risk, Assessment and Human Rights. 1 st edition. USA, London, UK : Mc Farland, 2001.

85. Retajczyk M., Wróblewska A. Isomerization of limonene over natural zeolite- clinoptilolite. *Zeolite 2018*: Book of Abstracts, 10th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, 24 – 29 June 2018. Cracow, Poland. 2018. P. 161.

86. Sustainable p-cymene and hydrogen from limonene / M.A. Martin-Luengo et al. *Applied Catalysis A: General*. 2010. V. 387, № 1-2. P. 141–146. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.016

87. Influence of exchange cations on the catalytic conversion of limonene over Serra de Dentro (SD) and SAz-1 clays: Correlations between acidity and catalytic activity/selectivity / C. Catrinescu et al. *Applied Catalysis A: General*. 2006. V. 311, № 1. P. 172–184. http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2006.06.023

88. Patrylak L., Likhnyovskyi R., Vypyraylenko V., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Patrylak K. Adsorption Properties of Zeolite-Containing Microspheres and FCC Catalysts Based on Ukrainian Kaolin. *Adsorp. Sci Technol.* 2001. V. 19, N7. P. 525–540.

https://doi.org/10.1260/0263617011494376

89. Derouane E.G., Védrine J.C., Ramos Pinto R., Borges P.M., Costa L., Lemos M.A.N.D.A., Lemos F., Ramôa Ribeiro F. The Acidity of zeolites: concepts, measurements and relation to catalysis: a review on experimental and theoretical methods for the study of zeolite acidity. *Catal. Rev: Sci. Eng.* 2013. V. 55 (4). P. 454–515. https://doi.org/10.1080/01614940.2013.822266

90. Evaluation of nickel-containing zeolites in the catalytic transformation of glucose in an aqueous medium. L.K. Patrylak et al. *Appl. Nanosci*. 2021. https://doi.org/10.1007/s13204-021-01771-1

91. Konysheva K.M., Yaremov P.S., Chernenko Zh.V., Filonenko S.M., Shvets O.V. Effect of nature of heteroelement (Ba, Ga, Al) on adsorption an d acid characteristics of hierarchical porous zeolites of MOR, BEA and MTW structural types. *Theor. Exp. Chem.* 2018. V. 53. P. 410–416. https://doi.org/10.1007/s11237-018-9539-9

92. Jacobs W.P.J.H., de Haan J.W., van de Ven L.J.M., van Santen R.A. Interaction of NH_3 with Brønsted acid sites in different cages of zeolite Y as studied by ^1H MAS NMR. *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97 (40). P. 10394–10402. https://doi.org/10.1021/j

93. Hoang P.H., Dat N.M., Cuong T.D., Tung D.T. Production of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from rice-straw biomass using a HSO_3-ZSM-5 zeolite catalyst under assistance of sonication. *RSC Adv*. 2020. V. 10. P. 13489–13495. https://doi.org/10.1039/D0RA02037K

94. Rabo J.A. Zeolite chemistry and catalysis. Washington: American Chemical Society, 1976. 171 p.

95. Patrylak L.K., Ionin V.A., Voloshina Y.G. Correlation of catalytic efficiency of faujasites in the alkylation of isobutane by butenes and their IR spectral characteristics. *Theor. Exp. Chem.* 2005. V. 41. P. 192–197. https://doi.org/10.1007

96. Weitkamp J., Hunger M. Diffusion and separation in molecular sieves Acid and base catalysis on zeolites. *Introduction to Zeolite Molecular Sieves. Elsevier* / Eds. J. Cejka, H. Van Bekkum, A. Corma, F. Schueth. 2007. P. 787–836.

97. Patrylak L.K. Chemisorption of the Lewis bases on zeolites – a new interpretation of the results. *Ads. Sci. Technol.* 1999. V. 17 (2). P. 115–123. https://doi.org/10.1177/026361749901700205

98. Patrylak L.K., Voloshyna Yu.G., Pertko O.P., Yakovenko A.V., Povazhnyi V.A., Melnychuk O.V. Investigation of the features of nickel-modified mordenite zeolites // *Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News*. 2021. V. 30, N 2. P. 59–66. https://doi.org/10.20535/2218-930022021241332

99. Erdogdu Y., Sertbakan T.R., Güllüoğlu M.T., Yurdakula S., Güvenir A. FTIR and Raman spectroscopy and computation of 5-methylfurfural. *J. Appl. Spectroscopy*. 2018. V. 85, N 3. P. 517–525. https://doi.org/10.1007/s10812-018-0682-9

100. Maruani V., Narayanin-Richenapin S., Framery E., Andrioletti B. Acidic hydrothermal dehydration of D-Glucose into humins: identification and characterization of new intermediates. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018. V. 6, N 10. P. 13487–13493. https:// doi.org/10. 1021/acssuschemeng.8b03479

101. Shi N., Liu Q., Cen H., Ju R., He X., Ma L. Formation of humins during degradation of carbohydrates and furfural derivatives in various solvents. *Biomass Conv. Bioref.* 2020. V. 10. P. 277–287. https:// doi.org/ 10. 1007/ s13399- 019- 00414-4

102. Патриляк Л.К., Поважний В.А., Коновалов С.В., Пертко О.П., Яковенко А.В. Термогравіметричне дослідження дезактивованих у перетворенні глюкози нікельвмісних цеолітів. *Каталіз та нафтохімія*. 2020. № 30. С. 90–96. https://doi.org/10.15407/kataliz2020.30.090

103. Afzal M., Yasmeen G., Saleem M., Butt P.K., Khattak A.K., Afzal J. TG and DTA study of the thermal dehydration of metal-exchanged zeolite-4A samples. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2000. V. 62. P. 721–727. https://doi.org/10.1023/A:1026725509732

104. Mansouri N., Rikhtegar N., Panahi H.A., Atabi F., Shahraki B.K. Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite – clinoptilolite – as a sorbent. *Env. Protec. Eng.* 2013. V. 39. P. 149–152. DOI: 10.5277/EPE130111

105. Василечко В., Грищук Г., Рубай Г., Каличак Я., Ломницька Я. Закарпатський клиноптилоліт як сорбент для вилучення слідових кількостей

кобальту (II) методом твердофазової екстракції. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна.* 2017. Випуск 58, Ч. 1. С. 198–208.

106. Мільович С.С. Клиноптилоліт сокирницького родовища: модифікація, властивості, оптимізація параметрів, практичне використання: дис....канд. хім. наук: 02.00.01 / Ужгородський національний ун-т. Ужгород, 2020. 232 с.

107. Gonçalves M.L.A., Vieira M.D., Mota D.A.P., Cerqueira W.V. Differential thermal analysis of a zeolite Y crystalline structure in a catalyst. *J. Thermal Anal Calorimetry*. 2010. V. 101 (3). P. 965–971. https://doi.org/10.1007/s10973-009-0631-1

108. Середа Б.П., Бєлоконь К.В., Бєлоконь Ю.О., Кругляк І.В. Модель механізму каталітичних реакцій глибокого окислення оксиду вуглецю. *Математичне моделювання*. 2018. Т. 38, № 1. С. 62–68.

109. Пертко О.П. Модифікування зовнішньої поверхні цеолітів як фактор впливу на дезактивацію основного каталізатора та селективність у перетвореннях вуглеводнів. дис.... канд. хім. наук: 02.00.13 / ІБОНХ ім. В.П. Кухаря НАН України. Київ, 2020. 216 с.

110. Guisnet M., Magnoux P. Organic chemistry of coke formation. *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. V. 212. P. 83–96. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00845-0

111. Яковенко А.В. Гідротермальна і термопарова модифікація цеолітних каталізаторів алкілування ізобутану бутенами та особливості перебігу реакції: дис....канд. хім. наук: 02.00.13 / ІБОНХ НАН України. Київ, 2001. 166 с.

112. Obtaining glucose-based 5-hydroxymethylfurfural on large-pore zeolites / L. Patrylak et al. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2021. V. 2, N 6 (110). P. 38–44.

113. Tsilomelekis G., Orella M.J., Lin Zh., Cheng Z., Zheng W., Nikolakis V., Vlachos D.V. Molecular structure, morphology and growth mechanisms and rates of 5-hydroxymethyl furfural (HMF) derived humins. *Green Chem.* 2016. V. 18. P. 1983–1993. DOI: 10.1039/C5GC01938A

114. Гречановська О.Є. Мінералогія та умови утворення родовищ породоутворюючих цеолітів Закарпаття: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня кан-та геол. наук: 04.00.20. Київ, 2011. 23 с.

115. Patrylak L., Konovalov S., Yakovenko A., Pertko O., Povazhnyi V., Kurmach M., Voloshyna Yu., Filonenko M., Zubenko S. Fructose Transformation into 5-Hydroxymethylfurfural over Natural Transcarpathian Zeolites // *Chemistry and Chemical Technology* (accepted).

116. Isomerization of linear hexane over acid-modified nanosized nickel-containing natural Ukrainian zeolites / L.K. Patrylak et al. *Appl. Nanosci*. 2021. https://doi.org/10.1007/s13204-021-01682-1

117. Природные цеолиты / Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филозова Л.Д.: монография. Москва: Химия, 1985. 396 с.

118. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессе очистки вод. Київ: Наукова думка, 1981. 208 с.

119. Челищев Н.Ф. Беренштейн Б.Г. Клиноптилолит: монография. Москва: ВИЭМС, 1974. 40 с.

120. Патриляк Л.К., Яковенко А.В. Алкілування ізобутану бутенами у мікрокаталітичних умовах в імпульсному режимі. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2021. N 1. P. 55–61. http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2021-134-1-55-61

121. Yakovenko A.V., Patrylak L.K., Manza I.A., Patrylak K.I. Study of the acidity of zeolite alkylation catalysts by temperature programmed ammonia desorption. *Theor. Exp. Chem.* 2000. V. 36, N 4. P. 228–230. https://doi.org/10.1007/BF02522757

122. Ахназарова С., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. Москва: Высшая школа, 1978. 319 с.

ДОДАТОК А

ПЕРЕЛІК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗА РЕЗУЛЬТАТАМИ НДР

1. Patrylak L., Pertko O., Povazhnyi V., Yakovenko A., Konovalov S. Glucose conversion over nickel-containing zeolites in aqueous medium. International research and practice conference *"Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2020)*, 26-29 August 2020, Lviv, p. 387.
2. Патриляк Л.К., Пертко О.П., Коновалов С.В., Поважний В.А., Яковенко А.В. Дегідратація глюкози на полікатіонних фожазитах. Матеріали науково-практичної конференції «*Інноватика в сучасній освіті та науці: теорія і практика*» (25-26 вересня 2020 р., Ужгород). С. 100-103.
3. Патриляк Л.К., Поважний В.А., Коновалов С.В., Пертко О.П., Яковенко А.В. Термогравіметричне дослідження дезактивованих у перетворенні глюкози нікельвмісних цеолітів. *Каталіз та нафтохімія*. 2020. № 30. С. 90-96. https://doi.org/10.15407/kataliz2020.30.090 (фахове видання).
4. Патриляк Л.К., Яковенко А.В. Алкілування ізобутану бутенами у мікрокаталітичних умовах в імпульсному режимі. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2021. N 1. P.55-61. http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2021-134-1-55-61 Q3
5. Patrylak L., Konovalov S., Pertko O., Yakovenko A., Povazhnyi V., Melnychuk O. Obtaining glucose-based 5-hydroxymethylfurfural on large-pore zeolites / *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2021. V. 2, N 6 (110). P. 38–44. https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.226575 Q3

Патриляк Л. – формулювання мети та задач дослідження, написання статті; Коновалов С. – планування експерименту та проведення хроматографічного аналізу продуктів реакції; Пертко О. – ІЧ-спектроскопічні дослідження; Яковенко А. – проведення дегідратації глюкози; Поважний В. – дослідження дезактивованих каталізаторів методом ДТА/ТГ; Мельничук О. – дослідження адсобрційних характеристик каталізаторів.

6. Patrylak L.K., Pertko O.P., Povazhnyi V.A., Yakovenko A.V., Konovalov S.V. Evaluation of nickel-containing zeolites in the catalytic transformation of glucose in an aqueous medium. *Appl. Nanosci*. 2021. https://doi.org/10.1007/s13204-021-01771-1 Q2
7. Patrylak L.K., Pertko O.P., Yakovenko A.V., Voloshyna Yu.G., Povazhnyi V.A., Kurmach M.M. Isomerization of linear hexane over acid-modified nanosized nickel-containing natural Ukrainian zeolites *Appl. Nanosci*. 2021. https://doi.org/10.1007/s13204-021-01682-1 Q2

   Патриляк Л.К. – ідея дослідження, план дослідження, написання статті; Пертко О.П. – випробування зразків у ізомеризації, адсорбційні дослідження; Яковенко А.В. – нанесення нікелю на зразки, хімічний аналіз каталізаторів; Волошина Ю.Г. – синтез основи каталізаторів; Поважний В.А. – термогравіметричний аналіз; Курмач М.М. – допомога при дослідженні кислотності зразків методом ІЧ-спектроскопії.
8. Patrylak L., Konovalov S., Yakovenko A., Pertko O., Povazhnyi V. Glucose transformation into 5-hydroxymethylfurfural over polycationic nanostructured faujasite zeolite catalysts. International research and practice conference *"Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2021)*, 26-29 August 2021, Lviv, p. 332.
9. Voloshyna Yu.G., Pertko O.P., Povazhnyi V.A., Patrylak L.K., Yakovenko A.V. Dimethylbranched isomers in the products of *n*-hexane hydroisomerization on modified mordenite-containing rock. International research and practice conference *"Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2021)*, 26-29 August 2021, Lviv, p. 96.
10. Patrylak L.K., Voloshyna Yu.G., Pertko O.P., Yakovenko A.V., Povazhnyi V.A., Melnychuk O.V. Investigation of the features of nickel-modified mordenite zeolites // *Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News*. 2021. V. 30, N 2. P. 59-66. https://doi.org/10.20535/2218-930022021241332 (фахове видання).

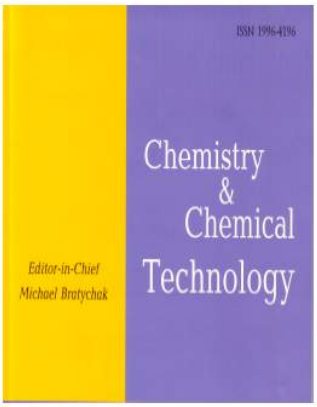
Патриляк Л.К. – ідея дослідження, узагальнення матеріалу, написання статті; Волошина Ю.Г. – обробка експериментального матеріалу, розклад ІЧ-спектрів, розрахунки; Пертко О.П. – побудова ізотерм, розрахунок текстурних характеристик зразків; Яковенко А.В. – синтез водневих форм та нанесення нікелю, хімічний аналіз; Поважний В.А. – ІЧ-спектральні дослідження; Мельничук В.О. – адсорбційні дослідження.

11. Патриляк Л.К., Яковенко А.В., Пертко О.П. Цеолітовмісні композитні матеріали на основі українського каоліну – перспективні кислотні каталізатори // II Міжнародна науково-практична конференція «MODERN SCIENCE: INNOVATIONS AND PROSPECTS», 7-9 листопада 2021, Стокгольм, Швеція. С. 222-226.
12. Patrylak L., Konovalov S., Yakovenko A., Pertko O., Povazhnyi V., Kurmach M., Voloshyna Yu., Filonenko M., Zubenko S. Fructose Transformation into 5-Hydroxymethylfurfural over Natural Transcarpathian Zeolites // *Chemistry and Chemical Technology* (accepted). Q3

    Патриляк Л. – ідея дослідження, узагальнення матеріалу, написання статті; Коновалов С. – проведення дегідратації фруктози, ГХ аналіз; Яковенко А. – синтез каталізаторів, деалюмінування ЕДТА, хімічний аналіз; Пертко О. – встановлення складу зразків методом оптико-емісійної спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою, адсорбційні дослідження; Поважний В. – рентгенофлуорисцентний аналіз; Курмач М. – дослідження адсорбції піридину; Волошина Ю. – синтез одного із каталізаторів; Філоненко М. – РФА дослідження; Зубенко С. – допомога при проведенні дегідратації.
13. Patrylak L., Konovalov S., Yakovenko A., Pertko O., Povazhnyi V. Polycationic Faujasite Zeolite Catalysts for Glucose Transformation into 5-Hydroxymethylfurfural. *Appl. Nanosci.* (submitted) Q2

ДОДАТОК Б

Лист-підтвердження про прийняття статті до публікації



Lviv Polytechnic National University

Scientific-Technical Journal
"Chemistry & Chemical Technology"

October 28, 2021

Dear authors,

This is to confirm your paper: **Fructose Transformation into 5-Hydroxymethylfurfural over Natural Transcarpathian Zeolites** by *Lyubov Patrylak, Serhiy Konovalov, Anzhela Yakovenko, Oleksandra Pertko, Volodymyr Povazhnyi, Mykhailo Kurmach, Yuliya Voloshyna, Myhkailo Filonenko, Stepan Zubenko* is accepted for the publication in the journal "Chemistry & Chemical Technology" and now is under editing process.

Registration number of the paper is 564/18.09.21.

Best regards,

Dr. Olena Shyshchak
Executive secretary

ДОДАТОК В

Лист-підтвердження про подачу статті до редакції

Submission Confirmation

28/11/2021, 14:53
Applied Nanoscience (APNA) *em@editorialmanager.com*
Кому:
Lyubov Patrylak *lkpg@ukr.net*

Dear Prof. Patrylak,

Thank you for submitting your manuscript,
"Polycationic Nanostructured Faujasite Zeolite Catalysts for Glucose Transformation into 5-Hydroxymethylfurfural", to Applied Nanoscience

The submission id is: APNA-D-21-02598
Please refer to this number in any future correspondence.

During the review process, you can keep track of the status of your manuscript by accessing the journal's web site.

If you forgot your password, you can click the 'Send Login Details' link on the EM Login page at https://www.editorialmanager.com/apna/.

With kind regards,

Journals Editorial Office APNA
Springer