

Кислотно-основні нанокаталізатори гідролізу компонентів біомаси у водному середовищі

Д.В. Молодий, О.В. Мельничук, В.А. Поважний

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1, тел. 558-53-88*

Синтезовано кислотно-основні нанокаталізатори на основі фосфорно-вольфрамової та фосфорно-молібденової гетерополікислот з привитими α -амінокислотами для процесу кислотного гідролізу біомаси у водному середовищі. Вивчено їх фізико-хімічні, структурно-адсорбційні характеристики та каталітичні властивості при гідролізі компонентів біомаси в гідротермальних умовах. Методами ІЧ-спектроскопії встановлено наявність гетерополікислот та амінокислот в структурі новостворених гібридних матеріалів. Методом рентгенофлуоресцентного енергодисперсійного аналізу підтверджено наявність гетерополікислот в структурі отриманих кислотно-основних нанокаталізаторів. Визначено структурно-адсорбційні характеристики синтезованих каталізаторів за допомогою адсорбції парів азоту при температурі рідкого азоту. Питома поверхня зразків на основі фосфорно-вольфрамової кислоти була в межах $600 \text{ м}^2/\text{г}$, а для зразків з фосфорно-молібденовою гетерополікислотою – $200 \text{ м}^2/\text{г}$. Ізотерми адсорбції–десорбції азоту синтезованих зразків відповідають матеріалам з мезопоруватою структурою з порами розміром 5–6 нм. Синтезовані кислотно-основні нанокаталізатори протестовані на прикладі гідролізу фруктози. Показано, що прививка α -амінокислот до гетерополікислотних каталізаторів впливає на вихід цільового продукту – 5-гідроксиметилфурфурулу. Його найкращий вихід (28,3 %) було отримано для каталізатора $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /лізин. Крім того, при використанні каталізаторів з фосфорно-молібденовою гетерополікислотою з'являється велика кількість побічних продуктів реакції.

Ключові слова: гетерополікислоти, структури Кеггіна, золь–гель синтез, нанокаталізатор, амінокислота, біомаса

Вступ

В сучасній хімічній промисловості до половини важливих процесів реалізується за технологіями, які є незмінними вже півстоліття. В якості каталізаторів в багатьох процесах широко використовуються мінеральні кислоти [1]. Головними недоліками їх використання є корозія обладнання і складність утилізації відпрацьованих каталізаторів, що негативно впливає на екологію виробництва [2]. Перехід до гетерогенних каталізаторів є найефективнішим шляхом розв'язання цієї проблеми. Проте ще не знайдено ефективних гетерогенних каталізаторів з високою селективністю за м'яких умов перебігу процесів конверсії біомаси.

Перспективним напрямком “зеленої хімії” є використання твердих кислот Бренстеда в якості каталізаторів, зокрема, для кислотного гідролізу цукрів до похідних фурану [3], целюлози до молочної кислоти [4] та глюкози [5]. В роботі [6] з успіхом була використана тверда кислота Бренстеда, яка була введена в структуру мезопоруватого силікагелю золь–гель методом. Останнім часом для реалізації економічно вигідних одностадійних процесів переробки компонентів біомаси стали використовувати біфункціональні кислотно-основні нанокаталізатори на основі гетерополікислот

(ГПК) [7]. Присутність в гетерогенному каталізаторі як сильних кислотних, так і основних центрів, дозволяє одночасне проведення реакцій гідролізу, ізомеризації, дегідратації та навіть етерифікації, що суттєво підвищує ефективність проведення переробки біомаси [8]. Зазвичай біфункціональні кислотно-основні каталізатори для переробки продуктів біомаси синтезують на основі ГПК та амінокислот [9]. Не дивлячись на те, що прямими методами титрування практично неможливо оцінити силу і визначити вміст кислотних та основних центрів в біфункціональних гетерогенних каталізаторах через реакції нейтралізації, їх висока ефективність в одностадійних процесах переробки продуктів біомаси не викликає сумнівів.

Метою роботи є синтез і дослідження характеристик гетерогенних кислотно-основних нанокаталізаторів на основі гетерополікислот та основних α -амінокислот, а також виявлення впливу різних модифікуючих α -амінокислот на ефективність процесу гідролізу компонентів біомаси у водному середовищі.

1. Матеріали та методи

1.1 Вихідні реактиви

В якості реагентів були використані: фруктоза 98 %, “харч” (Україна); фосфорновольфрамова кислота

($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) 99%, “чда” (Росія); фосфорномолібденова кислота ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) 92 %, “ч” (Росія); тетраетоксисилан (TEOS) 98 %, (Aldrich); полі(етиленоксид)-полі(пропіленоксид)-полі(етиленоксид) (Pluronic P-123) MW 5800 (Aldrich); соляна кислота 10 М (Росія); лізин гідрохлорид “чда” (Росія); аргінін “чда”; гістидин гідрохлорид моногідрат “чда”.

1.2 Синтез кислотно-основних нанокатализаторів

Фосфорномолібденосилікатний композит ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$) отримували наступним чином. Наважку Pluronic P-123 (18 г) розчиняли в 64 см^3 етилового спирту при кімнатній температурі, а наважку TEOS (26 г) розчиняли в 21 см^3 етилового спирту. В іншій ємності розчиняли $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (2,106 г) у 28 см^3 води. Спиртовий розчин TEOS/EtOH і водний розчин $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ по краплях додавали до спиртового розчину Pluronic P-123/EtOH за кімнатної температури при постійному перемішуванні.

Кислотність суміші підтримували при $\text{pH} = 1,2 \pm 0,2$ за допомогою HCl (12 моль/л). Після гомогенізації суміші протягом 3-х год прозорий розчин піддавали гідротермальній обробці при $110 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 48 год; швидкість підйому температури $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$. Отриманий прозорий водний гель (гідрогель) повільно дегідратували при $45 \text{ }^\circ\text{C}$ у вакуумі протягом 24–48 год до повного формування частинок гелю. Висушений гель послідовно прожарювали по 2 год у вакуумі при 80, 100 і $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Продукт відмивали розведеною HCl (0,5 моль/л) при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ тричі. Висушений порошок прожарювали при $560 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 3 год, підіймаючи температуру зі швидкістю $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$.

Фосфорновольфрамосилікатний композит ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$) отримували наступним чином. Наважку Pluronic P-123 (18 г) розчиняли в 64 см^3 етилового спирту при кімнатній температурі, а наважку TEOS (26 г) розчиняли в 21 см^3 етилового спирту. В іншій ємності розчиняли $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (1,918 г) у 28 см^3 води. Спиртовий розчин TEOS/EtOH і водний розчин $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ по краплях додавали до спиртового розчину Pluronic P-123/EtOH за кімнатної температури при постійному перемішуванні.

Кислотність суміші підтримували при $\text{pH} = 1,2 \pm 0,2$ за допомогою HCl (12 моль/л). Після гомогенізації суміші протягом 3-х год прозорий розчин піддавали гідротермальній обробці при $110 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 48 год; швидкість підйому температури $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$. Отриманий прозорий водний гель (гідрогель) повільно дегідратували при $45 \text{ }^\circ\text{C}$ у вакуумі протягом 24–48 год до повного формування частинок гелю. Висушений гель послідовно прожарювали по 2 год у вакуумі при 80, 100 і $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Продукт тричі відмивали розведеною HCl (0,5 моль/л) при $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Висушений порошок прожарювали при $560 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 3 год, підіймаючи температуру зі швидкістю $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$.

Синтез кислотно-основних катализаторів на основі амінокислот та ГПК здійснювали на основі методик [10, 11] з невеликими змінами. В якості амінокислот

використовували амінокислоти, що містили надлишок аміногруп та проявляли основні властивості – аргінін, гістидин та лізин.

Синтез катализатора $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ /лізин. 1 ммоль гідрохлорид лізину (0,183 г) розчиняли в 15 см^3 одномолярної HCl. Окремо розчиняли 1 ммоль $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (1,825 г) в 15 см^3 одномолярної HCl. До розчину лізину по краплях додавали розчин ГПК при перемішуванні на магнітній мішалці при 800 об/хв. Реакцію проводили за кімнатної температури протягом 4 год. Отриманий розчин сушили 12 год при $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Після висушування осад сформувався у вигляді тонких пластинок.

Синтез катализатора $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ /гістидин. 1 ммоль гідрохлорид гістидину (0,209 г) розчиняли в 10 см^3 одномолярної HCl. Окремо розчиняли 1 ммоль $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (1,825 г) в 15 см^3 одномолярної HCl. До розчину гістидину по краплях додавали розчин ГПК при перемішуванні на магнітній мішалці при 800 об/хв. Реакцію проводили за кімнатної температури протягом 4 год. Отриманий розчин сушили 12 год при $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Після висушування осад сформувався у вигляді тонких пластинок.

Синтез катализатора $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ /аргінін. 1 ммоль аргініну (0,174 г) розчиняли в 10 см^3 одномолярної HCl. Окремо розчиняли 1 ммоль $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (1,825 г) в 15 см^3 одномолярної HCl. До розчину аргініну по краплях додавали розчин ГПК при перемішуванні на магнітній мішалці при 800 об/хв. Реакцію проводили за кімнатної температури протягом 4 год. Отриманий розчин сушили 12 год при $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Після висушування осад сформувався у вигляді тонких пластинок.

Синтез катализатора 25 % $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ /лізин. 0,342 ммоль гідрохлорид лізину (0,062 г) розчиняли в $5,0 \text{ см}^3$ одномолярної HCl. Окремо розмішували 0,342 ммоль 25 % $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ (2,5 г) в 15 см^3 одномолярної HCl. До розчину ГПК по краплях додавали розчин лізину при перемішуванні на магнітній мішалці при 400 об/хв. Реакцію проводили за кімнатної температури протягом 4 год. Отриману суміш центрифугували при 6000 об/хв. Осад жовтого кольору відокремлювали та висушували за температури $60 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 12 год.

Синтез катализатора 25 % $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ /гістидин. 0,342 ммоль гідрохлорид гістидину (0,072 г) розчиняли в $5,0 \text{ см}^3$ одномолярної HCl. Окремо розмішували 0,342 ммоль 25 % $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ (2,5 г) в 15 см^3 одномолярної HCl. До розчину ГПК по краплях додавали розчин гістидину, при перемішуванні на магнітній мішалці при 400 об/хв. Реакцію проводили за кімнатної температури протягом 4 год. Отриману суміш центрифугували при 6000 об/хв. Осад жовтого кольору відокремлювали та висушували за температури $60 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 12 год.

Синтез катализатора 25 % $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ /аргінін. 0,342 ммоль аргініну (0,060 г) розчиняли в $5,0 \text{ см}^3$ одномолярної HCl. Окремо розмішували 0,342 ммоль 25 % $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ (2,5 г) в 15 см^3 одномолярної HCl.

До розчину ГПК по краплях додавали розчин аргініну при перемішуванні на магнітній мішалці при 400 об/хв. Реакцію проводили за кімнатної температури протягом 4 год. Отриману суміш центрифугували при 6000 об/хв. Осад жовтого кольору відокремлювали та висушували за температури 60 °C протягом 12 год.

Синтез каталізатора $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /лізин. 1 ммоль гідрохлорид лізину (0,183 г) розчиняли в 15 см³ одномолярної HCl. Окремо розчиняли 1 ммоль $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (2,934 г) в 15 см³ одномолярної HCl. До розчину лізину по краплях додавали розчин ГПК при перемішуванні на магнітній мішалці при 800 об/хв. Реакцію проводили за кімнатної температури протягом 4 год. Отриманий розчин сушили 12 год при 60 °C. Після висушування осад сформувався у вигляді тонких пластинок.

Синтез каталізатора $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /гістидин. 1 ммоль гідрохлорид гістидину (0,209 г) розчиняли в 10 см³ одномолярної HCl. Окремо розчиняли 1 ммоль $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (2,934 г) в 15 см³ одномолярної HCl. До розчину гістидину по краплях додавали розчин ГПК при перемішуванні на магнітній мішалці при 800 об/хв. Реакцію проводили за кімнатної температури протягом 4 год. Отриманий розчин сушили 12 год при 60 °C. Після висушування осад сформувався у вигляді тонких пластинок.

Синтез каталізатора $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /аргінін. 1 ммоль аргініну (0,174 г) розчиняли в 10 см³ одномолярної HCl. Окремо розчиняли 1 ммоль $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (2,934 г) в 15 см³ одномолярної HCl. До розчину аргініну по краплях додавали розчин ГПК при перемішуванні на магнітній мішалці при 800 об/хв. Реакцію проводили за кімнатної температури протягом 4 год. Отриманий розчин сушили 12 год при 60 °C. Після висушування осад сформувався у вигляді тонких пластинок.

Синтез каталізатора 25 % $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ /лізин. 0,217 ммоль гідрохлорид лізину (0,039 г) розчиняли в 5,0 см³ одномолярної HCl. Окремо розчиняли 0,217 ммоль 25 % $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ (3,0 г) в 15 см³ одномолярної HCl. До розчину ГПК по краплях додавали розчин лізину при перемішуванні на магнітній мішалці при 400 об/хв. Реакцію проводили за кімнатної температури протягом 4 год. Отриманий розчин ставили на центрифугу при 6000 об/хв. Осад білого кольору висушували за температури 60 °C протягом 12 год.

Синтез каталізатора 25 % $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ /гістидин. 0,260 ммоль гідрохлорид гістидину (0,055 г) розчиняли в 5,0 см³ одномолярної HCl. Окремо розмішували 0,260 ммоль 25 % $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ (3,0 г) в 15 см³ одномолярної HCl. До розчину ГПК по краплях додавали розчин гістидину при перемішуванні на магнітній мішалці при 400 об/хв. Реакцію проводили за кімнатної температури протягом 4 год. Отриману суміш центрифугували при 6000 об/хв. Осад білого кольору відокремлювали та висушували за температури 60 °C протягом 12 год.

Синтез каталізатора 25 % $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ /аргінін.

0,260 ммоль аргініну (0,045 г) розчиняли в 5,0 см³ одномолярної HCl. Окремо розмішували 0,260 ммоль 25 % $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ (3,0 г) в 15 см³ одномолярної HCl. До розчину ГПК по краплях додавали розчин аргініну при перемішуванні на магнітній мішалці при 400 об/хв. Реакцію проводили за кімнатної температури протягом 4 год. Отриману суміш центрифугували при 6000 об/хв. Осад білого кольору відокремлювали та висушували за температури 60 °C протягом 12 год.

3. Методи дослідження

Елементний склад синтезованих каталізаторів досліджений на рентгенофлуоресцентному енергодисперсійному аналізаторі Oxford Instruments X-Supreme 8000 (Oxford, Great Britain).

Структурно-адсорбційні характеристики синтезованих каталізаторів вимірювали на порозиметрі Quantachrome Nova 1200e (Boynton Beach, FL, USA). Перед вимірюванням зразки дегазували при 300 °C у вакуумі протягом 2 год. Ізотерми адсорбції/десорбції реєстрували при -196 °C з використанням N_2 в якості адсорбату. Питомі поверхні по BET (метод Brunauer Emmette Teller) розраховувалися з області адсорбції ізотерм в діапазоні $P/P_0 = 0,2-0,4$. Загальний об'єм та середній діаметр пор, їх розподіл за розмірами були отримані з використанням методу Density Functional Theory (DFT). Об'єми і середні діаметри мікропор були розраховані методом Saito-Foley (SF). Всі розрахунки виконувалися з використанням програмного забезпечення NovaWin v.11.02.

Зразки синтезованих каталізаторів досліджували методом ІЧ-спектроскопії. Спектри знімали на приладі Shimadzu IRAffinity-1S (Tokyo, Japan) з АТР приставкою Specac GS 10801-B.

4. Каталітичні дослідження

Тестування каталітичної активності новостворених кислотно-основних нанокаталізаторів проводили в реакції гідротермальної конверсії фруктози. В товстінні скляні ампули ємністю 7 см³ вносили наважки фруктози (0,202 г), додавали 10 % (мольних) нанокаталізаторів та 4,0 см³ дистильованої води. Ампули герметично запаювали і поміщали в захищену від випадкового руйнування скляних ампул піч з електричним нагрівом. Перед цим суміш ретельно перемішували. Нагрів зразків здійснювали шляхом поступового підйому температури зі швидкістю 2 °C /хв. Реакцію проводили за температури 120 °C. Зразки витримували при заданій температурі протягом 3 год.

Продукти реакції аналізували на рідинному хроматографі Agilent 1100 LC/MSD SL з ультрафіолетовим детектором і маспектрометричним контролем. Розділення проводили на колонці Rapid Resolution HT Cartige 4,6x30 мм, 1,8-Micron, Zorbx SB-C18. Перед аналізом з реакційної суміші відбирали по 0,5 см³ аліквоти. До кожної відібраної порції аліквоти додавали 1 см³ метанолу. Суміш обробляли ультразвуком 5 хв.

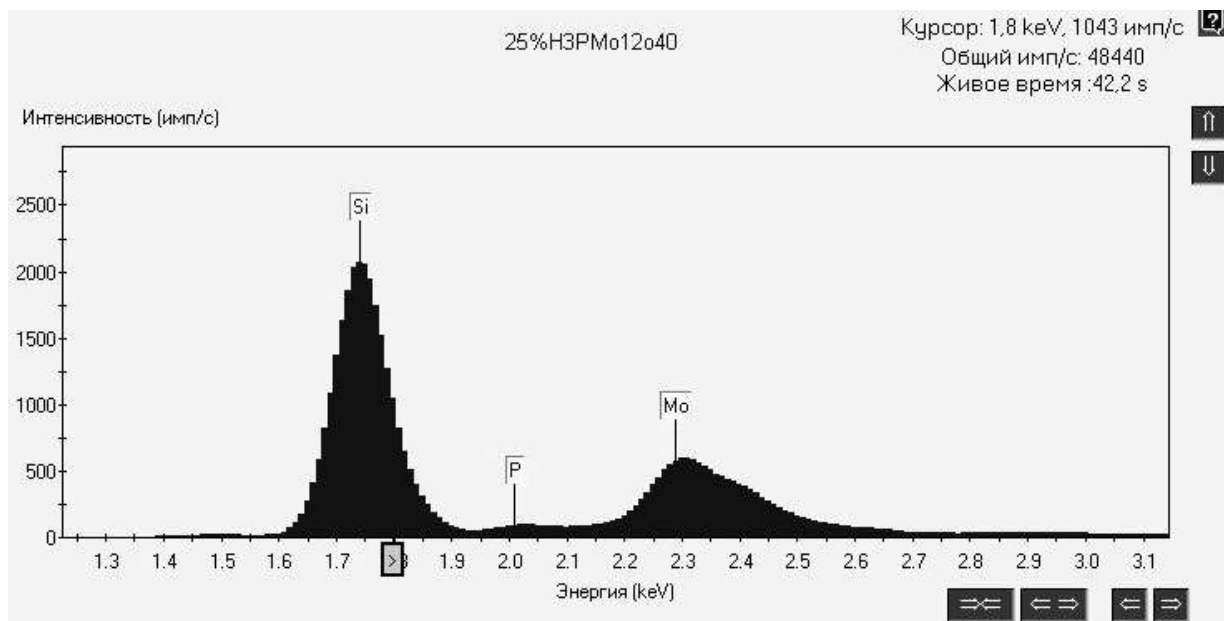


Рис. 1. Елементний аналіз 25 % $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$

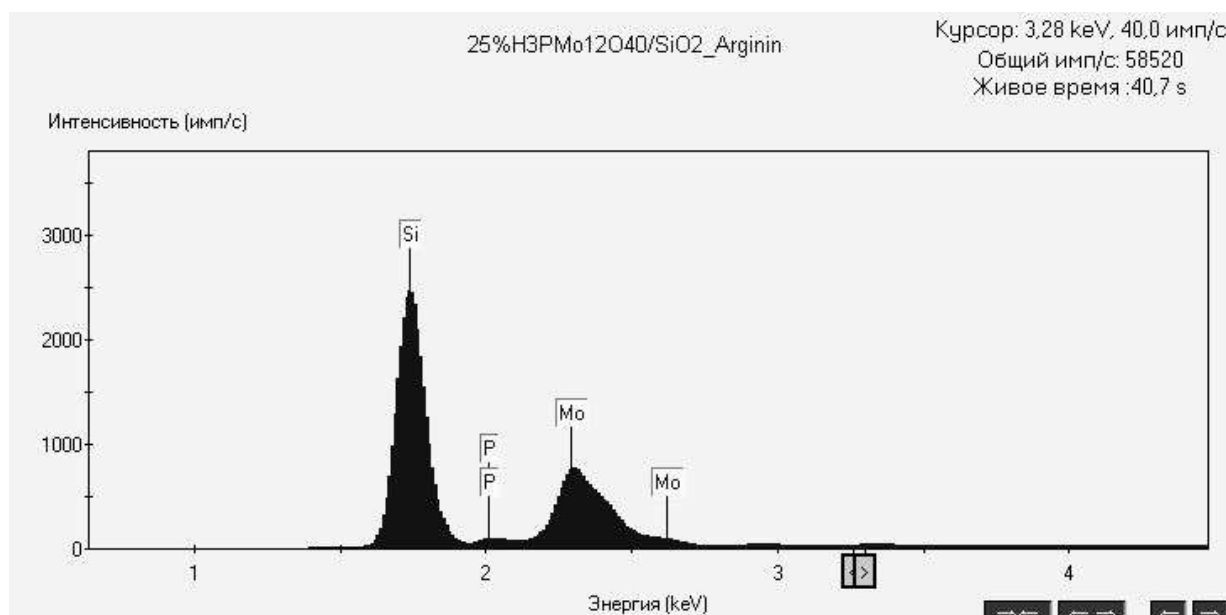


Рис. 2. Елементний аналіз 25 % $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ /аргінін

Після цього проби центрифугували 15 хв при 4000 об/хв. Аналізували верхній шар центрифугату.

Кількісне визначення вмісту 5-гідроксиметилфурфурулу (5-ГМФ) в реакційних сумішах проводили за методом абсолютного стандарту, в якості якого використовували 5-гідроксиметил-2-фуральдегід (99 %, Aldrich) в кожній серії аналізованих продуктів реакції.

5. Результати та обговорення

На рис. 1 та 2 для прикладу наведено рентгенофлюоресцентні спектри відповідно $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ силіка-

тного композиту та каталізатора з привитою амінокислотою.

З наведених даних було видно, що в структурі синтезованих каталізаторів присутня гетерополікислота ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$). Про це свідчила наявність в зразках поряд з Si таких елементів як Mo та P. Але даний метод не давав змоги виявити наявність амінокислоти.

ІЧ-спектри ГПК-модифікованих силікатних матеріалів мали всі специфічні смуги поглинання силікагелю. На рис. 3 наведено ІЧ-спектри гібридного каталізатора

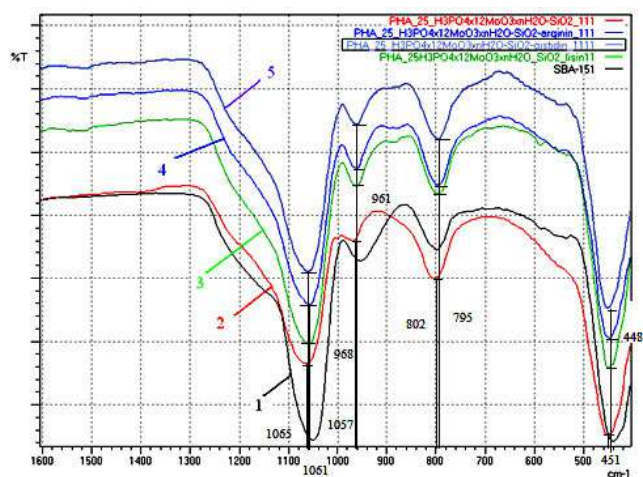


Рис. 3. ІЧ-спектри: SiO₂ (SBA-15) (1), 25% H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂ (2), 25% H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂/лізин (3), 25% H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂/аргінін (4), 25% H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂/гістидин (5)

25 % H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂ (крива 2) у порівнянні з чистим силікатним каркасом (типу SBA-15, крива 1). На цьому рисунку спостерігалось суттєве зміщення всіх смуг поглинання. Так, смуги при 440 см⁻¹ (Si–O), 798 см⁻¹ (Si–O), 953 см⁻¹ (Si–OH), 1049 см⁻¹ (Si–O–Si) були зміщені в ГПК-модифікованих зразках до 451 см⁻¹, 802 см⁻¹, 968 см⁻¹, 1065 см⁻¹ відповідно. А для гібридного нанокатализатора 25 % H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ (рис. 4, криві 1, 2), зміщення смуги спостерігалось до 436 см⁻¹, а смуга при 1049 см⁻¹ (Si–O–Si) спостерігалась при 1041 см⁻¹. Але смуга при 953 см⁻¹ (Si–OH) була відсутня у гібридного нанокатализатора 25 % H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂. Наведені дані можуть свідчити про те, що відбулася взаємодія ГПК з силікатною основою.

Зміщення смуг поглинання, пов'язаних зі сполученням з амінокислотами (рис. 3, криві 3, 4, 5) у порівнянні з гібридним нанокатализатором 25 % H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂ (рис. 3, крива 2), бачили на смузі 1065 см⁻¹, яка

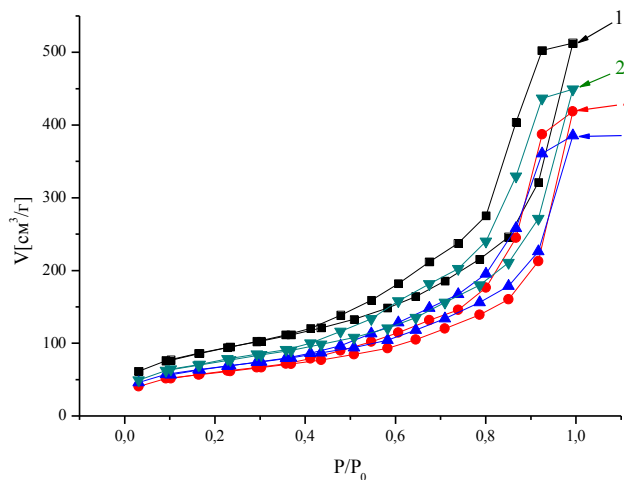


Рис. 5. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту новостворених катализаторів: 1 – 25 % H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂, 2 – 25 % H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂/лізин, 3 – 25 % H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂/гістидин, 4 – 25 % H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂/аргінін, 5 – SiO₂ (SBA-15)

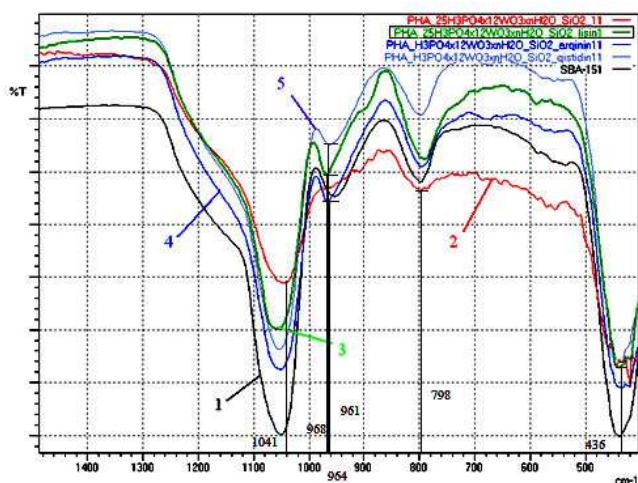


Рис. 4. ІЧ-спектри: SiO₂ (SBA-15) (1), 25% H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ (2), 25% H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂/лізин (3), 25% H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂/аргінін (4), 25% H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂/гістидин (5)

змістилась до 1061 см⁻¹ (криві 3,5) та до 1057 см⁻¹ (крива 4). Також смуга при 968 см⁻¹ ν_{as}(Mo–O_{2c}–Mo) змістилась до 961 см⁻¹ (криві 3, 4, 5), смуга при 802 см⁻¹ – до 795 см⁻¹ (криві 3, 4, 5), а смуга при 451 см⁻¹ – до 448 см⁻¹ (криві 4, 5).

На рис. 4 (криві 2–5) видно суттєве зміщення на двох смугах. Це зміщення смуги поглинання валентних асиметричних коливань зв'язків P–O 1041 см⁻¹ в широкохвильовий бік спектру приблизно на 16 см⁻¹ для лізину (крива 3) і на 12 см⁻¹ для аргініну і гістидину (криві 4, 5), а також зміщення смуги поглинання валентних асиметричних коливань зв'язків (W–O–W) 798 см⁻¹ (рис. 4, крива 2) приблизно на 4 см⁻¹ та зміщення смуги δ (O–P–O) 436 см⁻¹ на 4 см⁻¹ (крива 3). Причому, на ІЧ-спектрах кислотно-основних нанокатализаторів з'являється нова смуга W=O 968 см⁻¹, 964 см⁻¹, 961 см⁻¹ (рис. 4, криві 3, 4), відповідно. Це могло свідчити про деформацію Кеггінівського аніону в структурі кислот-

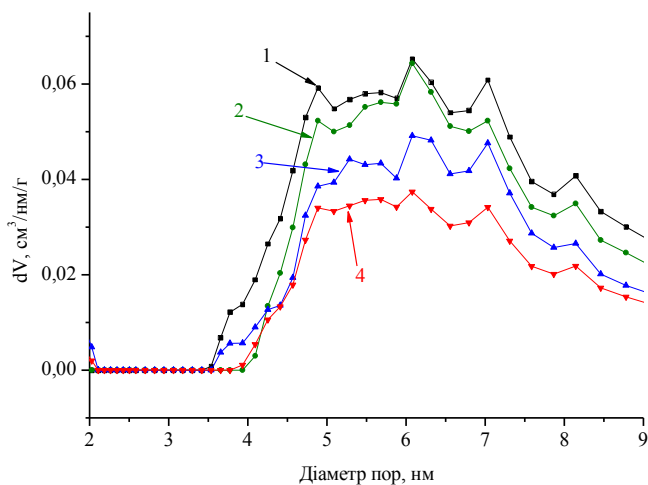


Рис. 6. Розподіл пор за розмірами, розрахований методом DFT новостворених катализаторів: 1 – 25 % H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂, 2 – 25 % H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂/лізин (1:1), 3 – 25 % H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂/гістидин (1:1), 4 – 25 % H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂/аргінін (1:1)

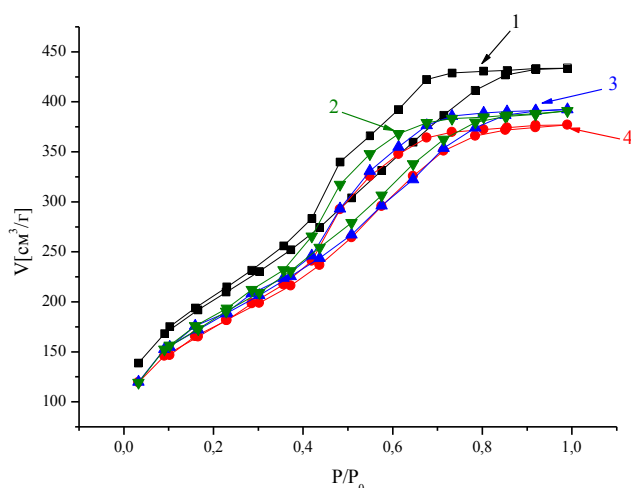


Рис. 7. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту новостворених каталізаторів: 1 – 25 % $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$, 2 – 25 % $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2/\text{лізин}$, 3 – 25 % $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2/\text{гістидин}$, 4 – 25 % $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2/\text{аргінин}$, 5 – SiO_2 (SBA-15)

но-основних нанокаталізаторів при сполученні з різними амінокислотами.

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту кислотно-основних нанокаталізаторів в порівнянні з чистим силікагелем типу SBA-15 наведено на рис. 5 та 7.

Такий тип ізотерм з вираженою петлею гістерезису, притаманний речовинам з мезопоруватою структурою. При обробці силікатної основи (SBA-15) фосфорно-молібденовою гетерополікислотою тип ізотерми змінювався (рис. 5), а при додаванні фосфорно-вольфрамової гетерополікислоти (рис. 7) вигляд ізотерми практично залишався незмінним. Всі ізотерми відносяться до IV типу з гістерезисними петлями, які характерні для циліндричних пор. Також видно, що при додаванні різних амінокислот до гібридних нанокаталізаторів (25 % $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$, 25 % $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$) ізотерми не змінили свій тип. Проте питома поверхня кислотно-основних нанокаталізаторів, що була розрахована виходячи з ізотерм адсорбції методом ДФТ, знизилася. Розподіл пор за розмірами для каталізаторів з фосфорно-вольфрамовою гетерополікислотою пока-

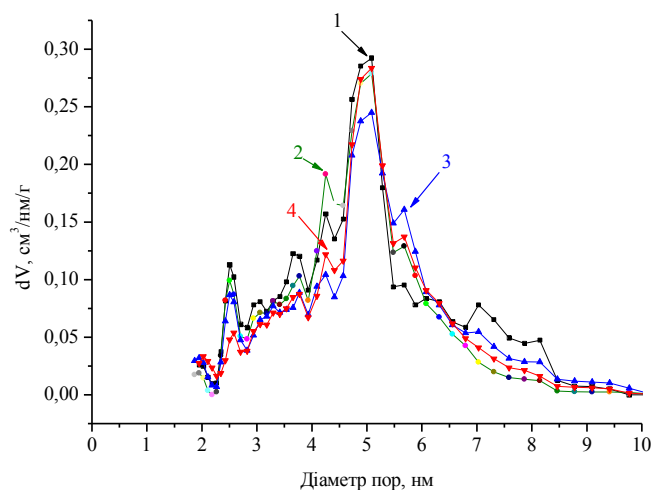


Рис. 8. Розподіл пор за розмірами, розрахований методом DFT новостворених каталізаторів: 1 – 25 % $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$, 2 – 25 % $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2/\text{лізин}$ (1:1), 3 – 25 % $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2/\text{гістидин}$ (1:1), 4 – 25 % $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2/\text{аргінин}$ (1:1)

зав наявність мезопор з розміром близько 5 нм, тобто отримано каталізатори з нанопоруватою структурою (рис. 8). Для фосфорно-молібденової гетерополікислоти та каталізаторів на її основі з'являються пори з розміром близько 6 нм, що теж свідчить про наявність нанопоруватої структури (рис. 6). Дані розрахунків параметрів поруватої структури отриманих каталізаторів наведено у табл. 1.

З наведених даних видно (табл. 1), що питома поверхня для гібридного нанокаталізатора з фосфорно-вольфрамовою гетерополікислотою в 2,5 рази більша, ніж для фосфорно-молібденової, і близька до поверхні носія (SBA-15). Це може свідчити про те, що фосфорно-молібденова гетерополікислота увійшла в структуру силікатного носія SBA-15 і заповнила структуру гібридного нанокаталізатора.

Дані з конверсії фруктози в 5-ГМФ за участю кислотно-основних ГПК нанокаталізаторів наведено в табл. 2.

З табл. 2 видно, що кислотно-основні нанокаталізатори з чистою фосфорно-вольфрамовою гетерополіки-

Таблиця 1. Структурно-адсорбційні характеристики кислотно-основних каталізаторів

Зразок	Питома поверхня BET, $\text{m}^2/\text{г}$	Загальний об'єм пор, $\text{cm}^3/\text{г}$	Середній діаметр пор, нм	Об'єм мікропор, $\text{cm}^3/\text{г}$	Середній діаметр мікропор, нм
25% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$	668	0,65	5,1	0,32	0,45
25% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2/\text{лізин}$	619	0,58	5,1	0,29	0,45
25% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2/\text{гістидин}$	596	0,58	5,1	0,28	0,45
25% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2/\text{аргінин}$	578	0,56	5,1	0,27	0,45
25% $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$	294	0,75	6,1	0,14	0,45
25% $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2/\text{лізин}$	239	0,65	6,1	0,12	0,45
25% $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2/\text{гістидин}$	208	0,53	6,1	0,1	0,45
25% $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2/\text{аргінин}$	186	0,57	6,1	0,09	0,45

Таблиця 2. Конверсія фруктози з використанням кислотно-основних нанокаталізаторів за температури 120 °С

№ п/п	Каталізатор	Вихід 5-ГМФ, %	
		Мольний	Ваговий
1	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ /аргінін	8,1	5,7
2	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /аргінін	12,2	8,6
3	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ /гістидин	9,2	6,5
4	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /гістидин	12,2	8,6
5	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ /лізин	18,6	13,0
6	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /лізин	28,3	19,8
7	25% H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	17,3	12,1
8	25% H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂ /лізин	14,7	10,3
9	25% H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂ /аргінін	9,0	6,3
10	25% H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂ /гістидин	14,1	9,9
11	25% H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	23,5	16,4
12	25% H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂ /лізин	6,6	4,6
13	25% H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂ /аргінін	6,2	4,3
14	25% H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂ /гістидин	5,5	3,9

словою у сполученні з амінокислотами мають у 1,5 рази вищу активність, ніж для фосфорно-молібденової гетерополікислоти. Найвищі показники мольного виходу 5-ГМФ показав каталізатор H₃PW₁₂O₄₀/лізин, де вихід складав 28,3 %. Теж саме бачимо і для гібридного нанокаталізатора 25 % H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂, в порівнянні з 25 % H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂. Але при додаванні до гібридного нанокаталізатора 25 % H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ різних видів амінокислот вихід 5-ГМФ спадав утричі. Це може свідчити про те, що ці кислотно-основні нанокаталізатори за даних умов проведення реакції не ефективні для отримання 5-ГМФ у якості кінцевого продукту. При додаванні до гібридного нанокаталізатора 25 % H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂ різних амінокислот вихід 5-ГМФ суттєво впав тільки при сполученні з аргініном (25 % H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂/аргінін), а при сполученні з лізином (25 % H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂/лізин) та гістидином (25 % H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂/гістидин) мольний вихід практично не змінився. Проте, для всіх каталізаторів з фосфорно-

молібденовою гетерополікислотою в реакції гідролізу фруктози у великій кількості з'явилися побічні продукти, які можна спостерігати на хроматограмах продуктів реакції. Це може свідчити, що реакція проходила з перетворенням не тільки в один з головних продуктів гідролізу (5-ГМФ), а також в інші корисні сполуки, чи йшли побічні перетворення.

На рис. 9 та 10 наведено хроматограми продуктів гідролізу фруктози ГПК силікатного композиту та композиту з привитою амінокислотою відповідно, де пік з масою 126 відповідає наявності 5-ГМФ у продуктах реакції, а інші піки відповідають побічним продуктам.

Висновки

Синтезовано нанокаталізатори з кислотно-основними центрами в структурі на основі ГПК-силікатних каталізаторів та основних α -амінокислот.

Рентгенофлуоресцентним енергодисперсійним аналізом досліджено елементний склад створених наноката-

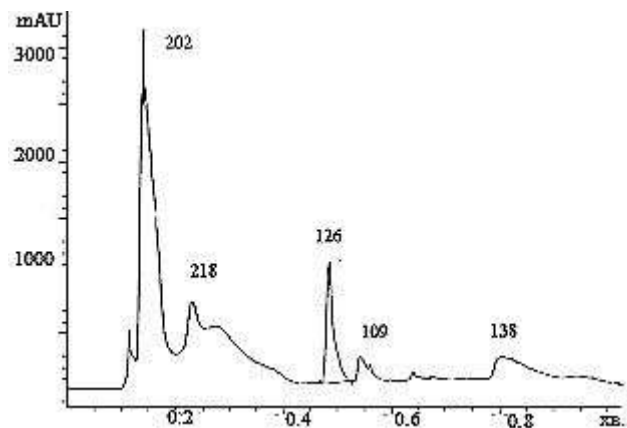


Рис. 9. Хроматограма продуктів гідролізу фруктози при 120 °С з використанням каталізатора 25 % H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂

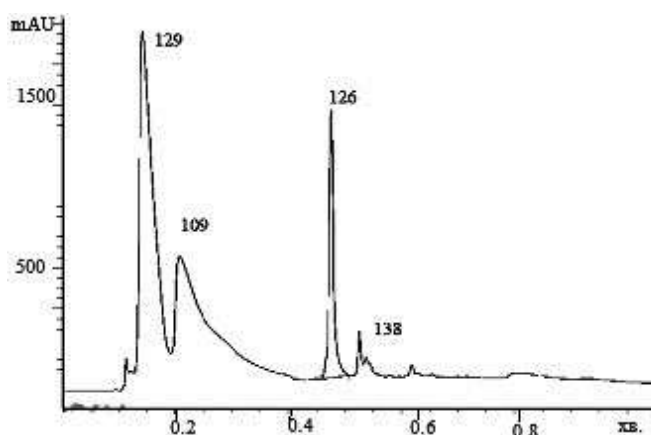


Рис. 10. Хроматограма продуктів гідролізу фруктози при 120 °С з використанням каталізатора 25 % H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂/лізин

талізаторів. Показано наявність гетерополікислот в структурі отриманих каталізаторів.

Структурно-адсорбційні дослідження показали, що всі отримані каталізатори мали мезопорувату структуру. Виявлено, що при додаванні різних амінокислот до гібридних нанокаталізаторів (25 % $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$, 25 % $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$) ізотерми адсорбції не змінювали свій характер і зразки залишалися мезопоруватими.

Дані ІЧ-спектрометричних досліджень свідчать про взаємодію ГПК з силікатною основою. Виявлено, що в структурі кислотно-основних нанокаталізаторів при сполученні з різними амінокислотами проходила деформація Кетгінівського аніону. Це також може свідчити про взаємодію гібридних нанокаталізаторів з привитими α -амінокислотами.

Показано, що прививка різних α -амінокислот до ГПК-каталізаторів по-різному впливає на вихід цільового продукту (5-ГМФ) в реакції гідролізу фруктози. Найкращий вихід 5-ГМФ (28,3 %) було отримано для каталізатора $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /лізин. Крім того, при використанні каталізаторів з фосфорно-молібденовою гетерополікислотою з'являлася велика кількість побічних продуктів.

Робота виконана на основі відомчої тематики ІБОНХ НАН України 2.1.10-35 "Нові кислотно-основні нанокаталізатори для процесів гідролізу біомаси у водному середовищі".

Література

- Somerville C.R., Bonetta D. *Plants as Factories for Technical Materials // Plant Physiol.* – 2001. – V. 125 – P. 168–171.
- Balat M. *Global Bio-fuel Processing and Production Trends. // Energy Exploration and Exploitation.* – 2009. – V. 29, 4. – P. 153–203.
- <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/756.html>.
- Elliott D.C. *Encyclopedia of Energy. Chemicals from Biomass // Battelle Pacific Northwest Division.* – 2003. – P. 177 – 138.
- Talja R.A. *Preparation and characterization of potato starch films plasticized with polyols. // Academic dissertation.* 2007. – P. 65.
- Andrew M.A. *Determining the Cost of Producing Ethanol from Corn Starch and Lignocellulosic Feedstocks / M.A Andrew, T. Frank, and Y. Winnie etc. // Technical report.* – 2000. – P. 44.
- Wettstein S.G. *A roadmap for conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuels / S.G. Wettstein, D.M. Alonso, E.I. Gurbuz, J.A Dumesic // Current Opinion in Chem. Eng.* – 2012. – V. 1. – P. 1–7.
- http://www.epc.com/fileadmin/inhalt/downloads/pd f2011/Lebensmitteltechnologien_Flyer_ru.pdf.
- Werpy T., Petersen G. *Top. Value Added Chemicals From Biomass // Pacific Northwest National Laboratory. National Renewable Energy Laboratory.* – 2004. – Vol. 1. – P. 3 – 38.
- Zhao Q., Wang H., Zheng H. *Acid–base bifunctional HPA nanocatalysts promoting heterogeneous transesterification and esterification reactions// Catal. Sci. Technol.* – 2013. – V. 3. – P.2204–2209.
- Li H., Govind K., Kotni R. *Direct catalytic transformation of carbohydrates into 5-ethoxymethylfurfural with acid–base bifunctional hybrid nanospheres // Energy Conversion and Management.* – 2014. – V. 88. – P. 1245–1251.

References

- Somerville C.R., Bonetta D. *Plants as Factories for Technical Materials // Plant Physiol.* – 2001. – V. 125 – P. 168–171 [In English].
- Balat M. *Global Bio-fuel Processing and Production Trends. // Energy Exploration and Exploitation.* – 2009. – V. 29, 4. – P. 153–203 [In English].
- <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/756.html> [In Russian].
- Elliott D.C. *Encyclopedia of Energy. Chemicals from Biomass // Battelle Pacific Northwest Division.* – 2003. – P. 177 – 138 [In English].
- Talja R.A. *Preparation and characterization of potato starch films plasticized with polyols. // Academic dissertation.* 2007. – P. 65 [In English].
- Andrew M.A. *Determining the Cost of Producing Ethanol from Corn Starch and Lignocellulosic Feedstocks / M.A Andrew, T. Frank, and Y. Winnie etc. // Technical report.* – 2000. – P. 44 [In English].
- Wettstein S.G. *A roadmap for conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuels / S.G. Wettstein, D.M. Alonso, E.I. Gurbuz, J.A Dumesic // Current Opinion in Chem. Eng.* – 2012. – V. 1. – P. 1–7 [In English].
- http://www.epc.com/fileadmin/inhalt/downloads/pd f2011/Lebensmitteltechnologien_Flyer_ru.pdf [In Russian].
- Werpy T., Petersen G. *Top. Value Added Chemicals From Biomass // Pacific Northwest National Laboratory. National Renewable Energy Laboratory.* – 2004. – Vol. 1. – P. 3 – 38 [In English].
- Zhao Q., Wang H., Zheng H. *Acid–base bifunctional HPA nanocatalysts promoting heterogeneous transesterification and esterification reactions// Catal. Sci. Technol.* – 2013. – V. 3. – P.2204–2209 [In English].
- Li H., Govind K., Kotni R. *Direct catalytic transformation of carbohydrates into 5-ethoxymethylfurfural with acid–base bifunctional hybrid nanospheres // Energy Conversion and Management.* – 2014. – V. 88. – P. 1245–1251 [In English].

Кислотно-основные нанокатализаторы гидролиза компонентов биомассы в водной среде

Д.В. Молодой, А.В. Мельничук, В.А. Поважный

*Институт биоорганической химии и нефтехимии им. В.П. Кухаря НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; тел: (044) 573-25-52*

Синтезированы кислотно-основные нанокатализаторы на основе фосфорно-вольфрамовой и фосфорно-молибденовой гетерополикислот с привитыми α -аминокислотами для процесса кислотного гидролиза биомассы в водной среде. Изучены их физико-химические, структурно-адсорбционные характеристики и каталитические свойства при гидролизе компонентов биомассы в гидротермальных условиях. Методами ИК-спектроскопии установлено наличие гетерополикислот и аминокислот в структуре созданных гибридных материалов. Методом рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализа подтверждено наличие гетерополикислот в структуре полученных кислотно-основных нанокатализаторов. Определены структурно-адсорбционные характеристики синтезированных катализаторов с помощью адсорбции паров азота при температуре жидкого азота. Удельная поверхность образцов на основе фосфорно-вольфрамовой кислоты была в пределах $600 \text{ м}^2/\text{г}$, а для образцов с фосфорно-молибденовой гетерополикислотой – $200 \text{ м}^2/\text{г}$. Изотермы адсорбции-десорбции азота синтезированных образцов соответствуют материалам с мезопористой структурой с порами размером 5–6 нм. Синтезированные кислотно-основные нанокатализаторы протестированы на примере гидролиза фруктозы. Показано, что прививка α -аминокислот к гетерополикислотным катализаторам влияет на выход целевого продукта – 5-гидроксиметилфурфура. Его лучший выход (28,3 %) был получен для катализатора $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /лизин. Кроме того, при использовании катализаторов с фосфорно-молибденовой гетерополикислотой появляется большое количество побочных продуктов реакции.

Ключевые слова: гетерополикислоты, структуры Кеггина, золь-гель синтез, нанокатализатор, аминокислота, биомасса

Acid-base nanocatalysts for hydrolysis of biomass components in the aquatic environment

D.V. Molodyy, O.V. Melnichuk, V.A. Povazhnyi

*V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., 02094 Kyiv, Ukraine, Tel: (044) 573-25-52*

Acid-base nanocatalysts based on phosphorus-tungsten and phosphorus-molybdenum heteropolyacids with grafted α -amino acids for the process of acid hydrolysis of biomass in aqueous medium have been synthesized. Their physicochemical, structural-adsorption characteristics and catalytic properties during the hydrolysis of biomass components under hydrothermal conditions have been studied. Using IR spectroscopy, the presence of heteropolyacids and amino acids in the structure of the created hybrid materials has been established. By method of X-ray fluorescent energy dispersive analysis, the presence of heteropolyacids in the structure of the obtained acid-base nanocatalysts has been confirmed. The structural adsorption characteristics of the synthesized catalysts have been determined by adsorption of nitrogen vapors at liquid nitrogen temperature. The specific surface area of samples based on phosphorus-tungsten acid made up $600 \text{ m}^2/\text{g}$, and for samples with phosphorus-molybdenum heteropolyacid – $200 \text{ m}^2/\text{g}$. The adsorption-desorption isotherms of nitrogen of the synthesized samples correspond to materials with mesoporous structure with a pore size of 5–6 nm. The synthesized acid-base nanocatalysts have been tested using the example of fructose hydrolysis. It has been shown that grafting of α -amino acids to heteropolyacids catalysts influences the yield of the target product – 5-hydroxymethyl furfural. The best yield of 5-hydroxymethyl furfural (28.3 %) has been obtained for catalyst $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /lysine. In addition, when using catalysts with phosphorus-molybdenum heteropolyacid, a large amount of reaction by-products is formed.

Key words: heteropolyacids, Keggin structures, sol-gel synthesis, nanocatalysts, aminoacid, biomass