

## **ХІМІЧНІ НАУКИ**

**Патриляк Л.К.**

*доктор хімічних наук;*

**Пертко О.П.**

*здобувач, молодший науковий співробітник;*

**Коновалов С.В.**

*кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;*

**Поважний В.А.**

*кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;*

**Яковенко А.В.**

*кандидат хімічних наук, науковий співробітник,*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії імені В.П. Кухаря  
Національної академії наук України*

### **ДЕГІДРАТАЦІЯ ГЛЮКОЗИ НА ПОЛІКАТІОННИХ ФОЖАЗИТАХ<sup>1</sup>**

Вичерпність викопних ресурсів та погіршення стану навколишнього середовища сприяють інтенсивному розвитку екологічно дружніх процесів «зеленої» хімії та активному використанню відновлювальних біоресурсів. Вуглеводи біомаси є значним джерелом вуглецю, однак, основна їх частина представлена мало розчинною та мало реакційноздатною целюлозою. Остання може бути гідролізована до простих вуглеводів, на основі яких шляхом дегідратації отримують гідроксиметилфурфурол (ГМФ) або інші речовини-платформи, що можуть служити сировиною для ряду нових синтезів із одержанням нового покоління біополімерних матеріалів, палив, фармацевтичних препаратів, пестицидів, харчових добавок та ряду інших важливих хімічних речовин [1–3].

Полікатіонні форми цеолітів типу фожазиту, що вміщують у своєму складі кислотні центри Бренстеда та Льюїса, добре зарекомендували

---

<sup>1</sup> Публікація містить результати досліджень, проведених за грантом НФД України за конкурсним проектом 2020.01/0042.

себе як каталізатори алкілування ароматичних вуглеводнів та ізобутану алкенами, як каталізатори крекінгу [4; 5].

Тому метою даної роботи була оцінка активності полікатионних цеолітів типу жожазиту у перетворенні водних розчинів глюкози.

Основою для каталізаторів був цеоліт типу Y ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4,7$ , ТУ 38.102168-85, АТ «Сорбент», РФ). Натрієву форму цеоліту переводили у полікатионну ( $\text{LaCaNH}_4\text{NaY}$ ) шляхом йонного обміну на кальцій, лантан та амоній з використанням розчинів нітратів відповідних металів (1 моль/дм<sup>3</sup>). Обміни на кальцій та амоній проводили за 85 °С, а на лантан – за 150 °С. Катионний склад отриманого зразка: 50%  $\text{La}^{3+}$ , 30%  $\text{Ca}^{2+}$ , 17%  $\text{NH}_4^+$ , 3%  $\text{Na}^+$ .

Одержаний зразок характеризувався питомою поверхнею за БЕТ, що склала 930 м<sup>2</sup>/г, та поверхнею мікропор – 840 м<sup>2</sup>/г, визначеними за низькотемпературною адсорбцією/десорбцією азоту. Тобто частка мікропористості у ньому склала близько 90 %. Деяка кількість мезопор із середнім розміром у 55 А, розрахованим за теорією ВЈН, з'являється у результаті часткового руйнування зразка в процесі йонного обміну.

Сумарну кислотність каталізатора визначали за термопрограмованою десорбцією аміаку. Загальний вміст кислотних центрів у 1 г зразка склав  $9,9 \times 10^{18}$ , з яких 42 % – слабкі кислотні центри, що десорбують аміак в інтервалі температур 200-350 °С, 35 % – середньої сили (десорбція аміаку при 350-450 °С) та 23 % – сильні кислотні центри (температура десорбції 450-550 °С).

Перетворення 10 % водного розчину глюкози проводили в скляних ампулах. Для цього 0,75 г зразка поміщали в ампулу та заливали 5 мл розчину глюкози, після чого ампули запаювали і витримували при 160 °С одну, дві або три години. Рідку фазу відфільтровували та проводили газово-хроматографічний аналіз продуктів реакції (Agilent GC 7890A, полум'яно-іонізаційний детектор, колонка HP-5 (30 м, 0,32 мм внутрішній діаметр, 0,25 мкм товщина плівки).

В таблиці 1 наведено результати випробувань.

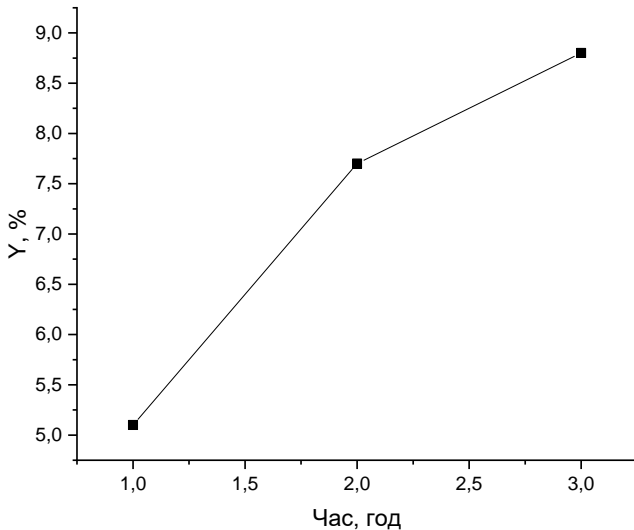
Таблиця 1

**Концентрація ГМФ в продуктах реакції**

Тривалість реакції, год	Концентрація	
	% мас.	мг/см <sup>3</sup>
1	0,5	5,0
2	0,8	8,4
3	0,9	9,4

Як видно концентрація ГМФ зростає у часі, а отже рівноважного стану досягти, очевидно, не вдалося.

На рисунку показано зміну виходу ГМФ. Як видно швидкість зростання виходу після другої години проведення процесу суттєво знижується, що може бути викликано частковою дезактивацією каталізатора.



**Рис. 1. Залежність виходу ГМФ (Y) від тривалості процесу**

Як було встановлено раніше, вихід ГМФ на каталізаторі фожазитової природи, що вміщував нікель (5NiHY), склав 8,5 % за 4 год при тих же 160 °С [6]. На полікатіонній формі вдалося вийти на близькі показники між 2 та 3 год проведення процесу, тобто вона є більш ефективним каталізатором.

Таким чином, кислотна полікатіонна форма цеоліту типу фожазиту каталізує перетворення глюкози до ГМФ у водному розчині без додавання органічних розчинників для екстракції останнього.

**Список використаних джерел:**

1. Esteban J., Yustos P., Ladero M.: *Catalysts*, 2018, 8, 637.
2. Chernyshev V.M., Kravchenko O.A., Ananikov V.P.: *Russ. Chem. Rev.*, 2017, 86(5), 357.
3. Teong S.P., Yi G., Zhang Yu.: *Green Chem.*, 2014, 16, 2015.
4. Патриляк К.И., Сидоренко Ю.Н., Бортышевский В.А. Алкилирование на цеолитах. Киев: Наукова думка, 1991. – 176 с.
5. Patrylak K.I., Patrylak L.K., Repetskyi I.A.: *Theoret. Exper. Chem.*, 2013, 49(3), 143.
6. Patrylak L., Pertko O., Povazhnyi V. et al. Abstract Book «Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2020)», 26-29 Aug. 2020, Lviv, Ukraine, p. 387.