

EDN: XVMZZV

УДК 544.478; 547.458

ZrO₂-containing Catalysts Based on SBA-15 for the Hydrolysis of Siberian Larch Arabinogalactan. The Influence of Synthesis Method and Zirconia Content

Andrey M. Skripnikov^{*a, b}, Anna O. Eremina^a,
Svetlana A. Novikova^a, Yulia N. Zaitseva^a,
Valentin V. Sychev^{a, b}, Yuriy A. Trotsky^a,
Vladimir A. Parfenov^a, Sergey D. Kirik^{a, b},
Tatyana S. Glazneva^c and Oxana P. Taran^{a, b}

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC «Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS»*

Krasnoyarsk, Russian Federation

^b*Siberian Federal University*

Krasnoyarsk, Russian Federation

^c*Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis
Novosibirsk, Russian Federation*

Received 17.10.2023, received in revised form 01.11.2023, accepted 02.11.2023

Abstract. Two series of ZrO₂-containing catalysts based on mesoporous mesostructured silicate SBA-15 were prepared by co-precipitation and impregnation methods. The catalysts were characterized using a complex of physico-chemical methods. The catalytic properties were tested in the process of hydrolysis of larch arabinogalactan. For a series of catalysts obtained by the co-precipitation method, the parameters to determine the catalytic activity are ZrO₂ content and the catalyst acidity. A decrease in the zirconia content leads to an increase of the catalyst acidity, which leads to an increase in the total yield of products. Catalysts obtained by co-precipitation showed greater catalytic activity in the hydrolysis of arabinogalactan compared to catalysts obtained by impregnation. Maximum yield of target monosaccharides (arabinose and galactose) is 55 wt.% 130 °C, 4 h and was achieved on the catalyst containing 5 wt.% of ZrO₂ prepared by co-precipitation method.

Keywords: catalysis, arabinogalactan, hydrolysis, SBA-15, ZrO₂

Acknowledgments. This study was conducted using the equipment of the Krasnoyarsk Regional Centre for Collective Use, Krasnoyarsk Scientific Center, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences and using facilities of the shared research center “National center of investigation of catalysts” at the Boreskov Institute of Catalysis.

This study was supported by the Russian Science Foundation, project no. 21–73–20269, <https://rscf.ru/project/21–73–20269/> (Accessed November 01, 2023).

Citation: Skripnikov A. M., Eremina A. O., Novikova S. A., Zaitseva Yu. N., Sychev V. V., Trotsky Yu. A., Parfenov V. A., Kirik S. D., Glazneva T. S., Taran O. P. ZrO₂-containing catalysts based on SBA-15 for the hydrolysis of Siberian larch arabinogalactan. The Influence of Synthesis Method and Zirconia Content. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2023, 16(4), 631–642. EDN: XVMZZV



ZrO₂-содержащие катализаторы на основе SBA-15 для гидролиза арабиногалактана лиственницы сибирской. Влияние метода синтеза и содержания Zr

А. М. Скрипников^{а, б}, А. О. Еремина^а,
С. А. Новикова^а, Ю. Н. Зайцева^а,
В. В. Сычев^{а, б}, Ю. А. Троцкий^а, В. А. Парфенов^а,
С. Д. Кирик^{а, б}, Т. С. Глазнева^в, О. П. Таран^{а, б}
^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск
^бСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск
^вИнститут катализа им. Г. К. Борескова СО РАН
Российская Федерация, Новосибирск

Аннотация. Синтезированы две серии ZrO₂-содержащих катализаторов (методами соконденсации и пропитки) на мезопористом мезоструктурированном силикате SBA-15. Катализаторы исследованы комплексом физико-химических методов. Каталитические свойства испытаны в процессе гидролиза арабиногалактана лиственницы. Для серии катализаторов, полученных методом совместной конденсации, параметрами, определяющими каталитические свойства, являются содержание ZrO₂ и кислотность катализатора. Уменьшение содержания оксида циркония приводит к повышению кислотности катализатора, что в свою очередь приводит к увеличению суммарного выхода продуктов. Катализаторы, полученные соконденсацией, показали большую каталитическую активность в гидролизе арабиногалактана по сравнению с катализаторами, полученными методом пропитки. Максимальный выход целевых моносахаридов (арабинозы и галактозы) 55 масс.% достигнут на катализаторе, содержащем 5 масс.% ZrO₂, полученного методом соконденсации (130 °С, 4 ч).

Ключевые слова: катализ, арабиногалактан, гидролиз, SBA-15, ZrO₂.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 21–73–20269.

В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН и оборудование Новосибирского коллективного научного центра «НЦИК» ИК СО РАН.

Цитирование: Скрипников А.М., Еремина А.О., Новикова С.А., Зайцева Ю.Н., Сычев В.В., Троцкий Ю.А., Парфенов В.А., Кирик С.Д., Глазнева Т.С., Таран О.П. ZrO₂-содержащие катализаторы на основе SBA-15 для гидролиза арабиногалактана лиственницы сибирской. Влияние метода синтеза и содержания Zr. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2023, 16(4). С. 631–642. EDN: XVMZZV

Введение

Эффективная и целенаправленная деполимеризация лигноцеллюлозной биомассы с получением базовых химических веществ: сахаров, фенольных соединений, фуранов, кетонов, органических кислот и т.д., в значительной степени зависит от разработки новых или модификации существующих химико-каталитических процессов, которые учитывают особенности биомассы в качестве сырья.

Арабиногалактан (АГ) – водорастворимый полисахарид, основной компонент гемицеллюлоз. Полученные в процессе гидролиза АГ мономеры D-галактоза и L-арабиноза широко используются в пищевой, фармацевтической, косметической промышленности и медицине [1, 2]. Поиск экологически безопасных способов химической переработки растительных полимеров стимулирует применение твёрдых кислотных катализаторов вместо токсичных и коррозионно-активных минеральных кислот. Твёрдые кислотные катализаторы являются отличной альтернативой минеральным кислотам в гидролизе полисахаридов при условии их достаточно высокой активности, устойчивости к воздействию водной среды при повышенной температуре. Для гетерогенного гидролиза арабиногалактана в литературе описываются катализаторы на основе Сибунита-4 и SBA-15, содержащего SO₃H-группы [3], рутений-содержащие катализаторы Ru/Cs₃HSiW₁₂O₄₀ [4]; функционализированные углеродные материалы [5], Ru/USY цеолиты [6].

Возникающие диффузионные затруднения в микропористых материалах ограничивают их применение. Для гидролиза АГ предпочтительны катализаторы на основе мезопористых материалов типа SBA-15, обладающие высокой удельной поверхностью (~800 м²/г), большим объёмом пор (~90 Å), прочной высокоупорядоченной 2D гексагональной пористой структурой [7, 8]. Мезопористые силикатные материалы широко применяются в катализе различных типов реакций, таких как окисление, дегидратация, гидрирование и пр. [9, 10].

Существуют следующие способы введения циркония: соконденсация, пропитка по влагеёмкости и нанесение на поверхность подложки. В [11] в качестве прекурсора циркония использован ZrO(NO₃)₂·2H₂O. Образцы с содержанием Zr: 6–30 масс.% получены методом пропитки. В [12] катализаторы Zr-SBA-15 получены методом соконденсации в среде HCl с использованием Cr₂ZrCl₂ в качестве прекурсора циркония, содержание Zr в образцах варьировалось 3,9–11,0 масс.%. Катализаторы протестированы в процессе каталитической этерификации низкокаче-

ственного сырья (растительного масла и жиров) при температурах от 150 до 230 °С в среде метанола. $Zr(OPr)_4$ в изопропанолу также используется в качестве источника циркония [13]. В [14] в качестве прекурсора ZrO_2 использован ацетилацетонат циркония. Катализаторы с содержанием ZrO_2 5, 15, 25, 30 масс.% испытаны в процессе получения ГВЛ из левулиновой кислоты при температуре 250 °С в среде изопропанола.

В данной работе цирконий-содержащие катализаторы на SBA-15 применялись в процессе гидролиза АГ в водной среде. Целью работы стало определение влияния метода синтеза и содержания циркония на каталитические свойства. Содержание ZrO_2 в катализаторах, полученных методами соконденсации и пропитки с использованием $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в качестве источника циркония, варьировали от 5 до 20 масс.%. Сопоставление каталитических и физико-химических свойств проводили с использованием широкого набора физико-химических методов.

Экспериментальная часть

Синтез SBA-15

Получение SBA-15 осуществляли по модифицированной методике [8]. Фторид аммония в количестве Si: F (моль)=0,1 добавляли за 5 мин до окончания стадии первичного осаждения.

Синтез катализаторов ZrO_2 -SBA-15 методом соконденсации

Синтез методом соконденсации проводили по методике [15]. Раствор $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в количестве, необходимом для получения катализаторов с содержанием ZrO_2 5, 10, 15 и 20 масс.%, по капельно вносили до введения TEOS. ГТО, сушка и удаление структурирующего агента проводилось аналогично SBA-15. В дальнейшем Zr-содержащие материалы SBA-15 обозначили как $xZrO_2$ -SBA-15, где x – содержание ZrO_2 в исходном геле.

Синтез катализаторов ZrO_2 /SBA-15 методом пропитки

Носители с различным содержанием ZrO_2 (5, 10, 15 и 20 масс.%) приготовлены методом пропитки по влажёмкости раствором $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ матрицы SBA-15. Влажёмкость носителя SBA-15 (для данной серии) составила 2,1 г/г. Полученные продукты сушили (100 °С, 24 ч) и прокаливали при 550 °С в течение 3 ч (скорость подъёма температуры 1 °С/мин). Zr-содержащие материалы SBA-15 обозначили как $xZrO_2$ /SBA-15, где x – содержание ZrO_2 в образце.

Физико-химические методы исследования катализаторов

Регистрацию рентгенограмм проводили с использованием рентгеновского дифрактометра X'Pert PRO (PANalytical), с $CuK\alpha$ излучением. Съёмки проводили в малоугловом диапазоне от 0,5 до 5°, шагом 0,026°, Δt – 200 с. В области дальних углов от 3 до 80°, шагом 0,026°, Δt – 50 с. Текстульные свойства образцов изучены методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на анализаторе ASAP 2420 (Micromeritics).

Кислотные свойства образцов изучены с помощью ИК-спектроскопии с использованием пиридина в качестве молекулы-зонда. Спектры записывались на ИК-Фурье спектрометре IRTTracer-100 (Shimadzu, Япония) в диапазоне 1350–4000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} . Суммарная кислотность всех полученных катализаторов исследована методом кислотно-основного титрования с определением $pH_{тнз}$. Регистрация фотоэлектронных спектров проводилась на фото-

электронном спектрометре SPECS Surface Nano Analysis GmbH (Германия) с использованием излучения MgK_{α} ($h\nu = 1253,6$ eV).

Каталитические испытания

Гидролиз арабиногалактана лиственницы сибирской (АГ) проводили в реакторе автоклавного типа Autoclave Engineers (USA) объемом 100 мл, при 130 °С и постоянном перемешивании (800 об/мин). В автоклав помещали 0,3 г гемицеллюлозы и 0,3 г катализатора и приливали 30 мл дистиллированной воды. Полученные гидролизаты анализировали методом ВЭЖХ на Agilent 1260 Infinity II (USA). Выход продуктов гидролиза АГ рассчитывали по формуле:

$$Y(\text{масс. \%}) = \frac{m_{\text{product}}}{m_{\text{arabinogalactan}}} \times 100 \%,$$

где $Y(\text{масс. \%})$ – выход продуктов, $m_{\text{product}}(\text{г})$ – масса продукта в конце реакции, $m_{\text{arabinogalactan}}(\text{г})$ – начальная загрузка арабиногалактана.

Результаты и обсуждение

Образцы $xZrO_2$ -SBA-15 имеют меньшую площадь поверхности, объем и диаметр пор по сравнению с SBA-15, что объясняется осаждением циркония на пористую поверхность силиката (табл. 1). Так, удельная поверхность снижается почти в два раза (с 814 до 464 $\text{м}^2/\text{г}$) после

Таблица 1. Состав, структурные и текстурные характеристики полученных катализаторов

Table 1. Composition and textural properties of prepared catalysts

Образец	Содержание ZrO_2 ¹ , масс.%	Удельная поверхность (S _{ВЕТ}) ² , $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор V(SP) ⁴ , $\text{см}^3/\text{г}$	Диаметр пор D (PSD _{max}) ⁵ , Å	Параметр ячейки (a) ⁶ , Å	pH _{тнз} ⁷
SBA-15	0,0	814	0,97	92,4	114,5	5,20
5ZrO ₂ -SBA-15	4,5	634	0,60	74,0	104,0	2,65
10ZrO ₂ -SBA-15	9,9	571	0,51	67,5	101,9	2,85
15ZrO ₂ -SBA-15	13,3	565	0,43	58,8	98,0	3,00
20ZrO ₂ -SBA-15	18,1	464	0,39	57,8	82,9	6,95
5ZrO ₂ /SBA-15	4,9	667	0,86	89,4	108,4	3,20
10ZrO ₂ /SBA-15	9,8	599	0,83	87,9	108,4	3,30
15ZrO ₂ /SBA-15	14,7	583	0,78	89,1	107,3	3,32
20ZrO ₂ /SBA-15	19,6	503	0,69	87,0	107,3	3,80

¹ – Содержание оксида циркония (метод РФС).

² – Удельная площадь поверхности (метод ВЕТ).

³ – Удельная площадь микропор (метод t-plot).

⁴ – Объем пор (метод Single Point).

⁵ – Величина диаметра пор из максимума распределения пор по размерам для адсорбционной области изотермы (метод ВДН).

⁶ – Параметр элементарной ячейки (рентгеновская дифракция).

⁷ – pH точки нулевого заряда.

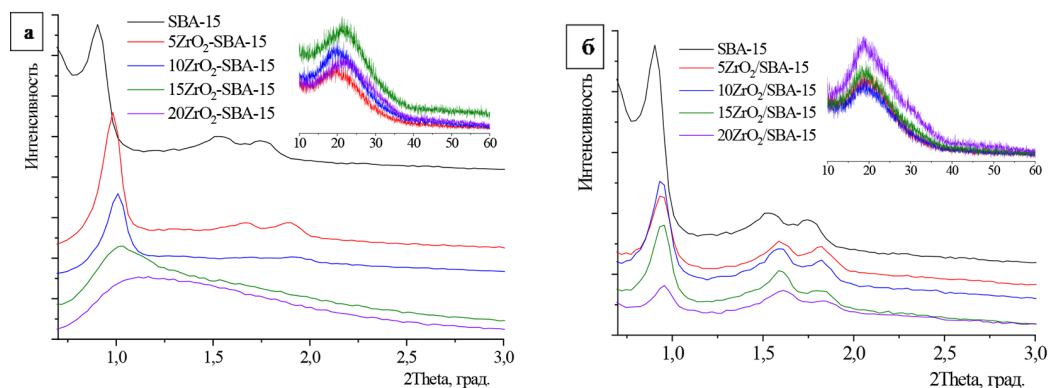


Рис. 1. Рентгенограммы SBA-15 и катализаторов (а) ZrO_2 -SBA-15 и (б) ZrO_2 /SBA-15 (ближняя область). На вставках представлена дальняя область (10–60 град.)

Fig. 1. X-ray diffractograms of SBA-15 and catalysts (a) ZrO_2 -SBA-15 and (b) ZrO_2 /SBA-15 (low-angle). Wide-angle inserted (10–60 deg.)

добавления 20 % ZrO_2 , объём пор – с 0,97 до 0,39 см³/г, диаметр пор – с 92,4 до 57,8 Å. Для образцов $xZrO_2$ /SBA-15 характерно уменьшение удельной поверхности и объёма пор за счёт их заполнения, параметр ячейки при этом практически не изменяется. С ростом содержания ZrO_2 в образцах с 5 до 15 масс.% $pH_{ТНЗ}$ увеличивается с 2,65 до 3,00 для образцов $xZrO_2$ -SBA-15. Для образцов $xZrO_2$ /SBA-15 $pH_{ТНЗ}$ находится в интервале 3,20–3,80.

Структурные характеристики изучали методом рентгеновской дифракции. На рис. 1а представлены рентгенограммы образцов SBA-15 и катализаторов ZrO_2 -SBA-15. На вкладке представлена дальняя область. Наличие явных максимумов в малоугловой области на дифрактограммах образцов указывает на образование мезоструктуры гексагонального типа. Предельным случаем является катализатор $20ZrO_2$ -SBA-15, который сложно отнести к какому-либо типу структуры из-за наличия единственного недостаточно выраженного пика. Положение первого пика с увеличением содержания циркония смещается в сторону больших углов, что указывает на уменьшение параметра элементарной ячейки.

На рис. 1б представлены рентгенограммы образцов SBA-15 и катализаторов ZrO_2 /SBA-15. Все образцы имеют чётко выраженную гексагональную структуру, слабо меняющуюся даже при введении значительного количества циркония. Положение первого пика с увеличением содержания циркония, так же как и в случае соконденсированных катализаторов, смещается в сторону больших углов, что указывает на сжатие структуры.

Кислотные свойства образцов изучены с помощью ИК-спектроскопии с использованием пиридина в качестве молекулы-зонда. Концентрации кислотных центров, рассчитанные из интегральных интенсивностей характеристических полос поглощения с использованием коэффициентов интегрального поглощения, приведены в табл. 2.

По данным РФЭС значение энергии связи $Zr3d_{5/2}$ составляет $183,4 \pm 0,1$ эВ, что характерно для состояния Zr^{4+} , и близко к значениям, характерным для циркония в структуре ZrO_2 , нанесенного на SBA-15 [16]. Однако в работе [17] такое значение энергии связи относят к цирконрию в составе $ZrSiO_4$. Значение энергии связи линии O1s составляет $\sim 532,9$ эВ для всех образцов, что является характерным значением для Si^{4+} в составе SiO_2 . Следует отметить, что для образ-

Таблица 2. Концентрация кислотных центров образцов

Table 2. Samples acid sites concentrations

Образец	T _{дес}	C _{БКЦ} , мкмоль/г	C _{ЛКЦ} , мкмоль/г
5ZrO ₂ -SBA-15	150	76	223
	350	-	31
10ZrO ₂ -SBA-15	150	105	353
	350	-	57
15ZrO ₂ -SBA-15	150	146	374
	350	-	85
20ZrO ₂ -SBA-15	150	47	181
	350	-	19
5ZrO ₂ /SBA-15	150	56	277
	350	-	46
10ZrO ₂ /SBA-15	150	61	215
	350	-	37
15ZrO ₂ /SBA-15	150	56	203
	350	-	35
20ZrO ₂ /SBA-15	150	66	238
	350	-	40

Таблица 3. Состав поверхности образцов (ат.%) и атомные отношения элементов

Table 3. Catalyst surface chemical composition determined via XPS

Образец*	Si, ат.%	C, ат.%	O, ат.%	Zr, ат.%	O/Si	Zr/Si
SBA-15	30,3	9,4	60,2	0,0	1,99	0,00
5ZrO ₂ -SBA-15	29,1	12,0	57,9	1,0	2,00	0,03
10ZrO ₂ -SBA-15	26,9	14,7	56,1	2,3	2,08	0,09
20ZrO ₂ -SBA-15	28,5	6,1	60,7	3,5	2,12	0,12
5ZrO ₂ /SBA-15	30,5	10,6	58,4	0,5	1,92	0,02
10ZrO ₂ /SBA-15	29,4	11,9	57,7	1,0	1,96	0,03
15ZrO ₂ /SBA-15	29,6	10,5	58,5	1,4	1,97	0,05
20ZrO ₂ /SBA-15	29,7	9,9	58,6	1,8	1,98	0,06

цов 10ZrO₂-SBA-15 и 20ZrO₂-SBA-15 наблюдается плечо со стороны меньших значений энергии связи (~531,1 эВ), которое можно отнести к кислороду в составе оксида циркония. В табл. 3 приведены состав поверхности образцов (ат.%) и атомные отношения элементов.

Каталитическая активность катализаторов исследована в процессе гидролиза АГ лиственницы. Предварительные исследования [18] показали, что при температуре 130 °С достигается максимальный выход моносахаридов в процессе гидролиза АГ при минимальном количестве продуктов деструкции.

Испытания катализаторов xZrO₂-SBA-15 показали, что основными продуктами гидролиза АГ, при температуре 130 °С, являются моносахариды – арабиноза и галактоза (рис. 2). Катализатор 20ZrO₂-SBA-15 проявил наименьшую способность гидролизовать АГ, суммарный выход

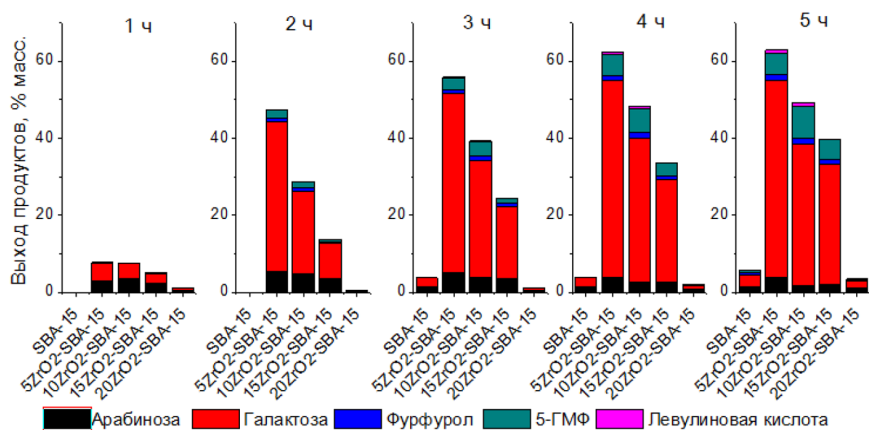


Рис. 2. Динамика накопления продуктов в процессе гидролиза арабиногалактана в присутствии катализаторов, полученных методом соконденсации (катализатор – 0,3 г, арабиногалактан – 0,3 г, H₂O – 30 мл, t – 130 °C)

Fig. 2. Products accumulation during arabinogalactan (AG) hydrolysis over catalysts prepared via co-precipitation (cat.– 0.3g, AG – 0.3g, H₂O – 30 ml, T – 130 °C)

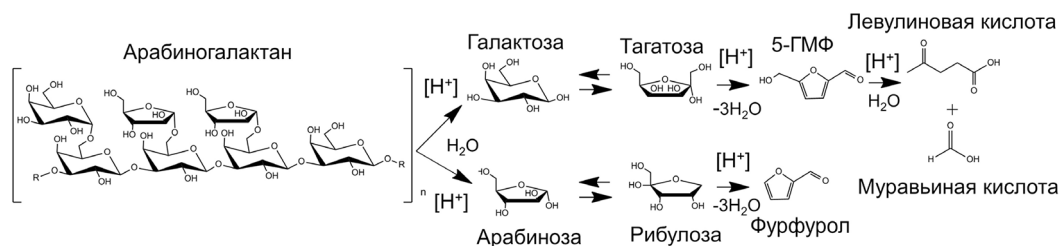


Рис. 3. Реакция гидролиза-дегидратации арабиногалактана в арабинозу, галактозу, фурфурол и 5-ГМФ

Fig. 3. AG depolymerization to arabinose, galactose, furfural and 5-HMF

всех продуктов за 5 ч эксперимента не превысил 3,4 масс.%, что ниже, чем при использовании SBA-15. Катализатор 15Zr-SBA-15 приводит к интенсификации гидролиза арабиногалактана с образованием моносахаридов арабинозы и галактозы до 3,5 (3 ч) и 31,4 масс.% (5 ч) соответственно. Снижение содержания ZrO₂ до 10 масс.% (10ZrO₂-SBA-15) приводит к суммарному выходу моносахаридов до 40,1 масс.% за 4 ч эксперимента. Наибольший суммарный выход моносахаридов достигается с катализатором 5ZrO₂-SBA-15 и составляет 55 масс.% (130 °C, 4 ч). Дальнейшее увеличение продолжительности замедляет процесс накопления моносахаридов, и суммарный выход остается практически без изменения. Установлено, что выход моносахаридов увеличивается с уменьшением содержания ZrO₂ в катализаторе и рН_{тнз} и возрастает в ряду катализаторов: 20ZrO₂-SBA-15 < 15ZrO₂-SBA-15 < 10ZrO₂-SBA-15 < 5ZrO₂-SBA-15.

Методом ВЭЖХ помимо моносахаридов идентифицированы продукты их трансформации (фурфурол и 5-ГМФ). Фурфурол образуется из арабинозы путем изомеризации ее в рибулозу с последующей дегидратацией, а 5-ГМФ из галактозы через изомеризацию в тагатозу (рис. 3) [19]. При этом Льюисовские кислотные центры лучше способствуют изомеризации, а Бренстедовские – дегидратации [20–23]. Так, наличие большего количества Льюисовских

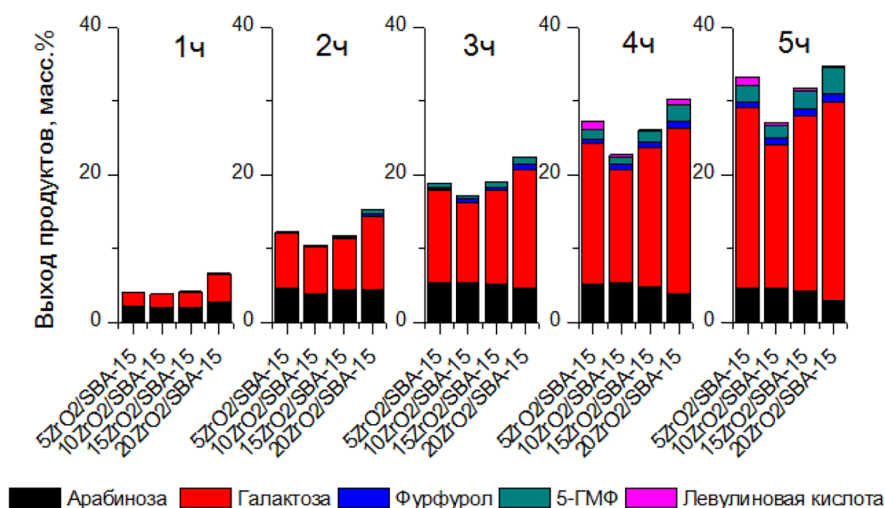


Рис. 4. Динамика накопления продуктов в процессе гидролиза арабиногалактана в присутствии катализаторов, полученных методом пропитки (катализатор – 0,3 г, арабиногалактан – 0,3 г, H₂O – 30 мл, t – 130 °C)

Fig. 4. Products accumulation during arabinogalactan (AG) hydrolysis over catalysts prepared via impregnation (cat.– 0.3g, AG – 0.3g, H₂O – 30 ml, T – 130 °C)

кислотных центров в катализаторе 10ZrO₂-SBA-15 (353 мкмоль/г) (табл. 2), чем в наиболее активном в образовании моносахаридов 5ZrO₂-SBA-15 (223 мкмоль/г), привело к более высокому выходу фурфурола и 5-ГМФ (суммарно 10,0 против 7,0 масс.%) за 5 ч эксперимента при температуре 130 °C. Меньшее количество производных фурана (6,4 масс.%) в присутствии 15ZrO₂-SBA-15, характеризующимся наибольшим количеством Льюисовских кислот (374 мкмоль/г) можно объяснить наличием меньшего количества соединений предшественников (арабинозы и галактозы).

В продуктах реакции с катализаторами 5–10ZrO₂-SBA-15 обнаружена левулиновая кислота, максимальное содержание которой не превышает 0,9 % масс.

Стоит отметить, что самое большое накопление моносахаридов в процессе гидролиза АГ при температуре 130 °C происходит в интервале времени от 1 до 2 ч с почти последующей остановкой после 4 часов эксперимента. Это может свидетельствовать о разрушении катализатора или его отравлении либо гуминовыми веществами [23], либо олигосахаридами. Так, олигосахариды богаты гидроксильными и эфирными функциональными группами, которые представляют собой основания Льюиса, а используемые катализаторы имеют преимущественно кислотные центры Льюиса, что создает возможность донорно-акцепторного связывания олигосахаридов с кислотными центрами. В результате чего молекула воды не может одновременно контактировать с активными центрами и глюкозидными связями хемосорбированных олигосахаридов. Подобное явление было описано в [24]. А наличие олигосахаридов подтверждено методом гельпроникающей хроматографии [18].

Испытания катализаторов xZrO₂/SBA-15 представлены на рис. 4. Установлено, что содержание ZrO₂ незначительно влияет на каталитические свойства в процессе гидролиза АГ. Максимальный суммарный выход всех идентифицированных продуктов не превышает

34,8 масс.% за 5 ч эксперимента при 130 °С, что ниже, чем для катализаторов, $x\text{ZrO}_2\text{-SBA-15}$. Выход продуктов деструкции АГ в присутствии катализаторов $x\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ не зависит от содержания ZrO_2 .

Заключение

Получены методами соконденсации и пропитки ZrO_2 -содержащие катализаторы на мезопористом мезоструктурированном силикате SBA-15. Катализаторы исследованы комплексом физико-химических методов и испытаны в реакции гидролиза арабиногалактана лиственницы. Катализаторы, полученные соконденсацией, показали большую каталитическую активность в гидролизе арабиногалактана по сравнению с катализаторами, полученными пропиткой.

Для ZrO_2 -содержащих катализаторов на основе SBA-15, полученных соконденсацией, параметрами, определяющими каталитические свойства, являются содержание циркония и, соответственно, кислотность. Повышение содержания ZrO_2 приводит к уменьшению общей кислотности катализатора и, как следствие, снижению суммарного выхода продуктов реакции. Активность катализаторов, полученных методом соконденсации, увеличивается в ряду $20\text{ZrO}_2\text{-SBA-15} < 15\text{ZrO}_2\text{-SBA-15} < 10\text{ZrO}_2\text{-SBA-15} < 5\text{ZrO}_2\text{-SBA-15}$ с увеличением кислотности и уменьшением $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$. Максимальный выход целевых продуктов арабинозы и галактозы составляет 55 масс.% в присутствии $5\text{ZrO}_2\text{-SBA-15}$ при продолжительности процесса 4 ч и температуре 130 °С. Наличие Льюисовских кислот способствует реакции дегидратации с образованием фурфурола и 5-гидроксиметилфурфурола.

Список литературы / References

- [1] Yang X., Li A., Li X., Sun L., Guo Y. An overview of classifications, properties of food polysaccharides and their links to applications in improving food textures. *Trends in Food Science & Technology*. 2020. 102, 1–15.
- [2] Dedhia N., Marathe S.J., Singhal R.S. Food polysaccharides: A review on emerging microbial sources, bioactivities, nanoformulations and safety considerations. *Carbohydrate Polymers*. 2022, 119355.
- [3] Yatsenkova O. V., Novikova S.A., Skripnikov A.M., Ivanov I.P., Kuznetsov B.N. The investigation of the stability of solid acid catalysts in the process of larch arabinogalactan hydrolysis in aqueous medium. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2019. 12(2), 282–295.
- [4] Gromov N. V., Medvedeva T.B., Panchenko V.N., Timofeeva M.N., Parmon V.N. The Hydrolysis-Reduction of Arabinogalactan in the Presence of Ru/Cs₃HSiW₁₂O₄₀ Catalyst. *Kataliz v promyshlennosti*. 2020. 20(4), 303–312.
- [5] Murzin D. Yu., Murzina E. V., Tokarev A., Shcherban N. D., Wärnå J., Salmi T. Arabinogalactan hydrolysis and hydrolytic hydrogenation using functionalized carbon materials. *Catalysis Today*. 2015. 257, 169–176.
- [6] Murzin D. Yu., Kusema B., Murzina E. V., Aho A., Tokarev A., Boymirzaev A. S., Wärnå J., Dapsens P. Yu., Mondelli C., Pérez-Ramírez J., Salmi T. Hemicellulose arabinogalactan hydrolytic hydrogenation over Ru-modified H-USY zeolites. *Journal of Catalysis*. 2015. 330, 93–105.
- [7] Kozlova S. A., Kirik S. D. Post-synthetic activation of silanol covering in the mesostructured silicate materials MCM-41 and SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. 133(1–3), 124–133.

- [8] Parfenov V. A., Ponomarenko I. V., Novikova S. A. Structural consequences of the fluorides using in the synthesis of SBA-15 mesostructured silica. *Materials Chemistry and Physics*. 2019. 232, 193–199.
- [9] Annuar N., Alexzman Z., Daud A., Alias A., Hairi H., Setiabudi H. A review on hydrogenolysis of sorbitol over heterogeneous catalysts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022. 10(2), 107229.
- [10] Grams J., Jankowska A., Goscianska J. Advances in design of heterogeneous catalysts for pyrolysis of lignocellulosic biomass and bio-oil upgrading. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2023, 112761.
- [11] Ogura M., Guillet-Nicolas R., Brouri D., Casale S., Blanchard J., Cychosz K. A., Thommes M., Thomas C. Insights into the accessibility of Zr in Zr/SBA-15 mesoporous silica supports with increasing Zr loadings. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016. 225, 440–449.
- [12] Melero J. A., Bautista L. F., Iglesias J., Morales G., Sánchez-Vázquez R. Zr-SBA-15 acid catalyst: Optimization of the synthesis and reaction conditions for biodiesel production from low-grade oils and fats. *Catalysis Today*. 2012. 195(1), 44–53.
- [13] Sychev V. V., Zaitseva Yu. N., Eremina A. O., Shabanova O. V., Kirik S. D., Panchenko V. N., Taran O. P. Levulinic Acid Conversion to γ -Valerolactone Via Transfer Hydrogenation Over ZrO₂-Containing Catalysts in Isopropanol. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2022. 15(1), 137–155.
- [14] Enumula S. S., Gurram V. R. B., Kondeboina M., Burri D. R., Kamaraju S. R. R. ZrO₂/SBA-15 as an efficient catalyst for the production of γ -valerolactone from biomass-derived levulinic acid in the vapour phase at atmospheric pressure. *RSC Advances*. 2016. 6(24), 20230–20239.
- [15] Thunyaratchatanon C., Luengnaruemitchai A., Chaisuwan T., Chollacoop N., Chen S.-Y., Yoshimura Y. Synthesis and characterization of Zr incorporation into highly ordered mesostructured SBA-15 material and its performance for CO₂ adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017. 253, 18–28.
- [16] Huo L., Wang T., Xuan K., Li L., Pu Y., Li C., Qiao C., Yang H., Bai Y. Synthesis of Dimethyl Carbonate from CO₂ and Methanol over Zr-Based Catalysts with Different Chemical Environments. *Catalysts*. 2021. 11(6), 710.
- [17] J. Jones D., Jiménez-Jiménez J., Jiménez-López A., Maireles-Torres P., Olivera-Pastor P., Rodríguez-Castellón E., Rozière J. Surface characterisation of zirconium-doped mesoporous silica. *Chemical Communications*. 1997(5), 431–432.
- [18] Sychev V. V., Malyar Yu. N., Skripnikov A. M., Trotsky Yu. A., Zaitseva Yu. N., Eremina A. O., Borovkova V. S., Taran O. P. Larix Sibirica Arabinogalactan Hydrolysis over Zr-SBA-15; Depolymerization Insight. *Molecules*. 2022. 27(24), 8756.
- [19] Tuteja J., Nishimura S., Ebitani K. ChemInform Abstract: One-Pot Synthesis of Furans from Various Saccharides Using a Combination of Solid Acid and Base Catalysts. *ChemInform*. 2012. 43(30).
- [20] Drabo P., Delidovich I. Catalytic isomerization of galactose into tagatose in the presence of bases and Lewis acids. *Catalysis Communications*. 2018. 107, 24–28.
- [21] Jiang Z., Hu D., Zhao Z., Yi Z., Chen Z., Yan K. Mini-Review on the Synthesis of Furfural and Levulinic Acid from Lignocellulosic Biomass. *Processes*. 2021. 9(7), 1234.

[22] Pagán-Torres Y. J., Wang T., Gallo J.M. R., Shanks B.H., Dumesic J.A. Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose Using a Combination of Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Water in a Biphasic Reactor with an Alkylphenol Solvent. *ACS Catalysis*. 2012. 2(6), 930–934.

[23] Choudhary V., Mushrif S. H., Ho C., Anderko A., Nikolakis V., Marinkovic N. S., Frenkel A. I., Sandler S. I., Vlachos D. G. Insights into the Interplay of Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Glucose and Fructose Conversion to 5-(Hydroxymethyl)furfural and Levulinic Acid in Aqueous Media. *Journal of the American Chemical Society*. 2013. 135(10), 3997–4006.

[24] Tarabanko N., Baryshnikov S., Kazachenko A., Miroshnikova A., Skripnikov A., Lavrenov A., Taran O., Kuznetsov B. Hydrothermal hydrolysis of microcrystalline cellulose from birch wood catalyzed by Al₂O₃-B₂O₃ mixed oxides. *Wood Science and Technology*. 2022. 56, 1–21.