

DOI: 10.17516/1998-2836-0279

УДК 544.472.2; 547.458.8

Levulinic Acid Conversion to γ -Valerolactone Via Transfer Hydrogenation Over ZrO_2 -Containing Catalysts in Isopropanol

Valentin V. Sychev^a, Yulia N. Zaitseva^a,
Anna O. Eremina^a, Olga V. Shabanova^b, Sergei D. Kirik^{a, c},
Valentina N. Panchenko^c and Oxana P. Taran^{a, c, d}

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

^b*Special Designing and Technological Bureau «Nauka»
FRC «Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS»
Krasnoyarsk, Russian Federation*

^c*Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

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

Received 10.05.2021, received in revised form 09.07.2021, accepted 08.09.2021

Abstract. Two series of ZrO_2 -containing catalyst varied in textural and acidic properties were synthesized: 1) mesoporous composites on SBA-15 (fabricated by co-precipitation and layer-by-layer deposition of Zr); 2) bulk ZrO_2 (prepared by precipitation (monoclinic) and template method (inverse opals)). The catalysts were characterized by (TEM, SEM, UV and IR spectroscopy, XRF, N_2 adsorption, pH_{pzc}) and tested in levulinic acid to gamma-valerolactone conversion in a hydrogen-donor solvent – isopropanol, via hydrogen transfer by the Meerwein-Ponndorff-Werley mechanism. For ZrO_2 -containing catalysts based on SBA-15, zirconium content and catalyst acidity turned out to be activity-determining properties. An increase in the catalyst acidity with a zirconium content reduction leads to a rise in the substrate conversion rate and a decrease in the GVL selectivity. The maximum GVL yield was 94 mol.% (190 °C, 120 min.) on the Zr/SBA-15(2) catalyst fabricated by double layering of zirconia onto a mesoporous silica matrix. The activity of bulk ZrO_2 turned out to be significantly lower, providing the maximum GVL yield 50 mol.% (190 °C, 195 min.) in the presence of monoclinic ZrO_2 .

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: sychev.vv@icct.krasn.ru

Keywords: heterogeneous catalysis, gamma-valerolactone, levulinic acid, ZrO_2 , SBA-15, catalytic transfer hydrogenation, hydrogen donor, isopropanol.

Acknowledgements. This work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 20–03–00636) and state assignment project 0287–2021–0012 of the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. The equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of the FRC KSC SB RAS was used in the work.

Citation: 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 Zr-containing catalysts in isopropanol. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(1), 137–155. DOI: 10.17516/1998-2836-0279

Конверсия левулиновой кислоты в γ -валеролактон в изопропаноле по реакции переноса водорода на ZrO_2 -содержащих катализаторах

**В. В. Сычев^а, Ю. Н. Зайцева^а,
А. О. Еремина^а, О. В. Шабанова^б,
С. Д. Кирик^{а, в}, В. Н. Панченко^г, О. П. Таран^{а, в, г}**
*^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск*

*^бСпециальное конструкторско-технологическое бюро «Наука»
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск*

*^вСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск*

*^гИнститут катализа им. Г. К. Борескова СО РАН
Российская Федерация, Новосибирск*

Аннотация. Синтезированы две серии ZrO_2 -содержащих катализаторов, различающиеся текстурными характеристиками и кислотными свойствами: 1) мезопористые композиты на SBA-15, полученные методом соосаждения и методом послойного нанесения Zr; 2) массивные ZrO_2 , полученные осаждением (моноклинный) и темплатным синтезом (инверсные опалы). Катализаторы исследованы физико-химическими методами (ПЭМ, СЭМ, УФ и ИК-спектроскопия, РФА, адсорбции N_2 , определение $pH_{ТНЗ}$) и испытаны в конверсии левулиновой кислоты до гамма-валеролактона в водородно-донорном растворителе – изопропаноле, протекающей с переносом водорода по механизму Меервейна-Понндорфа-Верлея. Для ZrO_2 -содержащих каталитических

систем на основе SBA-15 параметрами, определяющими каталитические свойства, являются содержание циркония и кислотность катализатора. Повышение кислотности катализатора наблюдается при уменьшении содержания циркония, что приводит к увеличению скорости конверсии субстрата и понижению селективности процесса образования ГВЛ. Максимальный выход ГВЛ составил 94 мол.% (190 °С, 120 мин.) на катализаторе Zr/SBA-15(2), полученном методом двукратного послойного нанесения циркония на мезопористую матрицу. Активность массивных ZrO₂ оказалась значительно ниже, максимальный выход ГВЛ составил 50 мол.% (190 °С, 195 мин.) для ZrO₂ моноклинной модификации.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, гамма-валеролактон, левулиновая кислота, ZrO₂, SBA-15, каталитический перенос водорода, донор водорода, изопропанол.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20–03–00636) и проекта госзадания 0287–2021–0012 Института химии и химической технологии СО РАН. В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Сычев, В. В. Конверсия левулиновой кислоты в γ -валеролактон в изопропанол по реакции переноса водорода на ZrO₂-содержащих катализаторах / В. В. Сычев, Ю. Н. Зайцева, А. О. Еремина, О. В. Шабанова, С. Д. Кирик, В. Н. Панченко, О. П. Таран // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(1). С. 137–155. DOI: 10.17516/1998-2836-0279

Введение

В последние годы наблюдается значительный рост исследований в направлении переработки растительной биомассы каталитическими методами [1, 2]. Среди большого числа химических соединений, получаемых из растительной биомассы, можно выделить молекулу-платформу, обладающую огромным потенциалом, – гамма-валеролактон (ГВЛ).

Гамма-валеролактон характеризуется низкой температурой плавления (минус 31 °С), высокими температурами кипения (207 °С) и вспышки (96 °С), низкой токсичностью и низким давлением паров (0.65 кПа). ГВЛ стабилен, смешивается с водой в любых соотношениях, не формирует азеотропов [3] и поэтому рассматривается как перспективный растворитель, сырье для производства биотоплив, биополимеров, а также находит применение как в пищевой, так и в фармацевтической отраслях промышленности. ГВЛ привлекает к себе все больше внимания, а число публикаций, посвященных методам его получения и возможным областям применения, неуклонно растет [1].

В процессах прямого гидрирования левулиновой кислоты (ЛК) до ГВЛ перспективны гетерогенные катализаторы благодаря их экологичности, легкости регенерации и использования по сравнению с гомогенными катализаторами. В качестве активного компонента катализаторов прямого гидрирования с использованием молекулярного водорода в основном используются металлы платиновой группы, такие как Pt, Pd, Ru [4], к недостаткам которых можно отнести высокую стоимость.

Альтернативой прямому гидрированию ЛК до ГВЛ является использование спиртов в качестве растворителя и источника водорода. В этом случае реализуется механизм каталитиче-

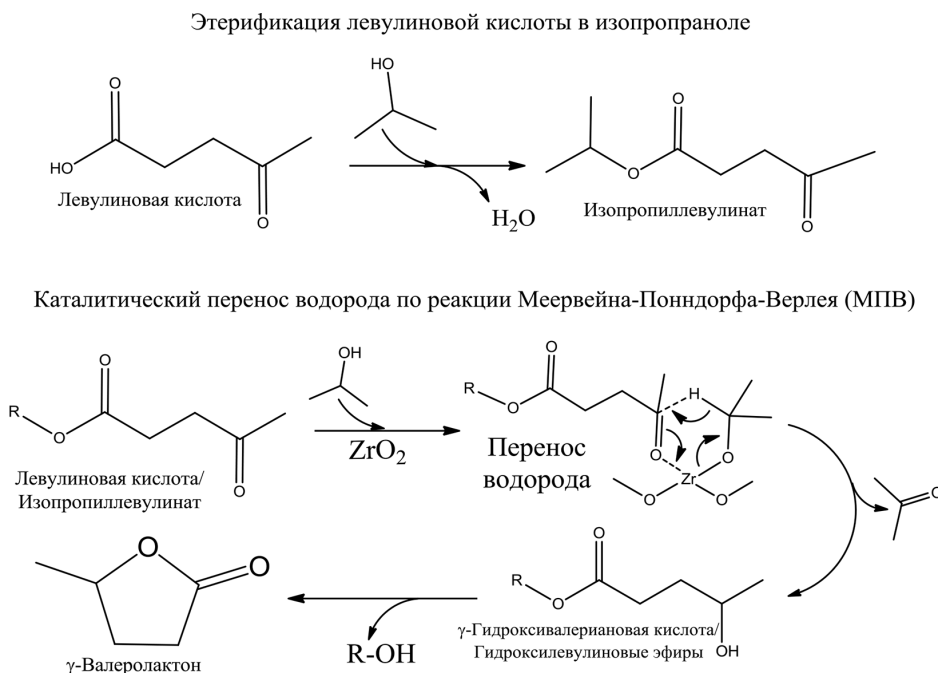


Рис. 1. Механизм РПВ-гидрирования ЛК до ГВЛ в присутствии катализаторов на основе ZrO_2 при использовании изопропанола в качестве растворителя и источника водорода ($R = -H, -C_3H_7$) [5]

Fig. 1. The reaction mechanism of the catalytic transfer hydrogenation (CTH) of LA to GVL using isopropanol as a solvent and hydrogen source ($R = -H, -C_3H_7$) [5]

ского переноса водорода по реакции Меервейна-Понндорфа-Верлея (МПВ), этот процесс также называют трансферным гидрированием, или РПВ (реакция переноса водорода)-гидрированием (рис. 1). Одними из наиболее перспективных катализаторов переноса водорода считаются оксиды Zr, которые используются в разнообразных формах (как нанесенными на оксиды алюминия, кремния и ряд других носителей, так и в виде массивных катализаторов) [2]. Тем не менее к настоящему времени в литературе отсутствуют работы, направленные на изучение влияния текстурных и кислотных характеристик на каталитические свойства ZrO_2 -содержащих систем в РПВ-гидрировании ЛК до ГВЛ.

В данной работе поставлена задача сравнения каталитических свойств двух принципиально разных типов систем на основе оксида циркония, различающихся по текстурным и кислотным характеристикам, в процессе РПВ-гидрирования леулиновой кислоты до гамма-валеролактона. Первый тип – это композитные катализаторы на мезопористом силикате SBA-15, представленные образцами, приготовленными послойным нанесением ZrO_2 на SBA-15, и полученные методом соосаждения. Второй тип – массивные макропористые катализаторы ZrO_2 с упорядоченной структурой инверсных опалов, а также ZrO_2 моноклинной модификации, приготовленный осаждением.

Экспериментальная часть

В данной работе без предварительной очистки использовались следующие реактивы: γ -валеролактон 98 % (Sigma-Aldrich); леулиновая кислота 98 % (Sigma-Aldrich); изопропанол

х.ч. (Химреактивснаб); этанол 96 % (Химреактивснаб); HCl (х.ч.) (Химреактивснаб); Pluronic P123 $(C_2H_4O)_{20}(C_3H_6O)_{70}(C_2H_4O)_{20}$ (М.м.~5860, >98 %) (Sigma-Aldrich); TEOS – $Si(C_2H_5O)_4$, х.ч. (Химреактивснаб); NH_4F , ч.д.а. (Химреактивснаб); 70 %-ный раствор пропоксид циркония $Zr(C_3H_7O)_4$ в 1-пропанол (Sigma-Aldrich); гексан, х.ч.; $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ х.ч. (Химреактивснаб); 25 %-ный водный аммиак, х.ч. (Химреактивснаб). Для приготовления всех катализаторов и растворов использовали воду, очищенную на установке Milli-Q (Millipore, Франция).

Получение катализаторов

Синтез SBA-15

Получение SBA-15 осуществляли согласно методике, описанной в [6]. Фторид аммония в количестве $Si:F$ (моль)=0.1 добавляли за 5 мин до окончания стадии первичного осаждения [7]. Гидротермальную обработку (ГТО) проводили при 80 °С в течение 24 ч. По окончании ГТО материал отфильтровывали и промывали водой до нейтральной реакции промывных вод. Фильтрат сушили на воздухе в условиях, близких к нормальным (около 2 дней), далее – при 80 °С в течение 12 ч. Структурирующий агент из материала удаляли прокаливанием на воздухе при 550 °С (скорость подъема температуры 3 °С/мин).

Синтез композитных катализаторов Zr-SBA-15

соосаждением

Синтез соосаждением проводили согласно методике [6]. После введения TEOS покапельно был введен раствор $Zr(OPr)_4$ в количестве 3 мл при получении 1 г SBA-15. За 5 мин до окончания стадии первичного осаждения добавляли фторид аммония в количестве $Si:F$ (моль)=0.1. ГТО, сушка и удаление структурирующего агента аналогично SBA-15.

Получение катализаторов $ZrO_2/SBA-15$

методом послойного нанесения

Образцы $ZrO_2/SBA-15(1,2)$ были получены кипячением в безводном гексане согласно методике [8]. Смесь из предварительно высушенного SBA-15 (1г), раствора $Zr(OPr)_4$ (2 мл на 1 г SBA-15) и 30 мл безводного гексана кипятили с обратным холодильником в течение 12 ч. После охлаждения твердую часть отфильтровывали, трехкратно промывали гексаном для удаления непрореагировавшего $Zr(C_3H_7O)_4$. Далее образцы подвергали гидратации при перемешивании в 30 мл дистиллированной воды в течение 4 ч. Образцы отфильтровывали и сушили в условиях, близких к нормальным (около 2 дней), и при 80 °С в течение 12 ч. Окончательно образцы прокалывали при 550 °С в стационарных условиях в течение 3 ч (скорость подъема температуры 3 °С/мин). Для получения второго слоя процедуру покрытия повторяли.

Синтез массивного $ZrO_2(m)$

Получение массивного катализатора ZrO_2 осуществляли в соответствии с методикой, описанной в [9]. 10 г $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ растворяли в 200 мл дистиллированной воды, далее при перемешивании по каплям добавляли водный аммиак (25 %) до тех пор, пока pH раствора не достигнет 8.0. Перемешивание завершали, оставляли на 3 ч для созревания осадка. Затем водную часть декантировали, добавляли порцию дистиллированной воды, перемешивали, отстаивали

и вновь декантировали водную часть. Процедуру повторяли не менее 3 раз. Полученный осадок сушили сначала на воздухе, а затем при температуре 100 °С в течение 24 ч. Далее прокаливали на воздухе при 600 °С в течение 3 ч (скорость подъема температуры 3 °С/мин).

Получение инверсного опала ZrO_2

Осажденные в регулярные структуры сферические частицы полиметилметакрилата использовались в качестве матриц для получения инверсных опалов. Матрицы (темплаты) пропитывались водно-спиртовым раствором оксихлорида циркония (25 г ОХЦ на 5 мл воды и 50 мл 96 %-ного спирта) и затем после отверждения пропитки при комнатной температуре и сушки при 75 °С в течение 12 ч подвергались многоступенчатому обжигу для удаления органических компонентов. Обжиг: нагрев до 180 °С со скоростью 4 град/ч, выдержка 2 ч, нагрев до 250 °С со скоростью 2 град/ч, выдержка 2 ч, нагрев до 450–550 °С со скоростью 1 град/ч, выдержка 4 часа, остывание с печью [10].

Физико-химические исследования катализаторов

Порошковые дифракционные данные получены с использованием $CuK\alpha$ -излучения на дифрактометре X'PertPRO с детектором PIXcel (PANalytical), снабженным графитовым монохроматором. Образец растирали в агатовой ступке и подготавливали методом присыпки. Съемки проводили при комнатной температуре в малоугловом диапазоне от 0.5 до 5° по шкале 2θ , шагом 0.026°, Δt – 200 с. А в области дальних углов от 3 до 80° по шкале 2θ , шагом 0.026°, Δt – 50 с.

Количественный элементный анализ полученных композитных материалов проводился на рентгенофлуоресцентном спектрометре AxiosAdvanced (PANalytical, Нидерланды). Для анализа исследуемый материал прессовали вместе с борной кислотой H_3BO_3 в качестве связующего вещества в таблетку диаметром 32 мм.

Анализ морфологической структуры образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии на электронных микроскопах Hitachi TM-3000, HT7700 и S5500 (Hitachi Ltd., Япония).

Текстурные свойства образцов изучали с помощью анализатора удельной поверхности ASAP 2420 (Micromeritics, США). Дегазацию проводили при температуре 350 °С; глубина вакуума $7 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст., продолжительность стадии 8 ч. Регистрацию изотермы сорбции азота при температуре 77 К. Изотермы анализировали для расчета следующих текстурных характеристик: удельной поверхности образца (S_{BET}) методом BET [11], общего объема пор, определенного по методу SinglePoint (V_{SP}), удельного объема пор (V_{μ}) и площади (S_{μ}) микропор. Кривые распределения пор по размеру рассчитывали методом ВЈН [12]. Расчеты производили с использованием программного обеспечения фирмы Micromeritics.

Регистрация ИК-спектров диффузного отражения выполнена на приборе FTIR-8400S Shimadzu, с использованием приставки DRS-8400S в области 400–6000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} , 100 сканов. Для тестирования Бренстедовских кислотных центров (БКЦ) и Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) использовали адсорбцию пиридина. Концентрацию БКЦ оценивали по интегральной интенсивности п. п. иона пиридиния с максимумом в области 1535–1550 cm^{-1} (A_0 –3 $cm/mкмоль$), ЛКЦ по п. п. 1450 cm^{-1} (A_0 –3.5 $cm/mкмоль$). Для регистрации электронных

спектров образцы прокаливали на воздухе 400 °С, затем быстро пересыпали в кварцевую кювету (оптический путь 0.1 см) в инертной атмосфере.

Кислотность катализаторов была исследована методом определения точки нулевого заряда (ТНЗ) способом Зеренсена де Брюина [13]. В потенциометрическую ячейку вносили 10 мл дистиллированной воды. Затем при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой через определенные промежутки времени (5–10 мин) последовательно добавляли малыми порциями (по 0.01 г) исследуемый образец до достижения неизменяющихся значений потенциала стеклянного электрода [13].

Каталитические испытания

Каталитическое гидрирование левулиновой кислоты проводили в автоклаве Autoclave Engineers (USA) объемом 100 мл, изготовленном из материала Хастеллой С276, в диапазоне температур 130–190 °С, автогенном давлении, при постоянном перемешивании (1200 об/мин) механической мешалкой пропеллерного типа с магнитным приводом. В автоклав помещали необходимое количество субстрата в растворителе, навеску катализатора, реакционную смесь продували трижды аргоном при перемешивании, включали нагрев (время нагрева 35–40 мин). В ходе экспериментов отбирали пробы для определения концентраций левулиновой кислоты и γ -валеролактона.

Анализ реакционной смеси

Концентрации субстрата и целевого продукта определяли методом ВЭЖХ на приборе Милхром А-02 («ЭкоНова», Россия), оснащенный УФ-детектором (регистрация при $\lambda = 210$ нм) и хроматографической колонкой «Диасфер-250-ПА», 5 мкм, 2×75 мм («ЭкоНова», Россия), элюент (85 % 0.075M LiClO₄, 15 % АСН), Н₂O.

Конверсию левулиновой кислоты, выход и селективность по отношению к ГВЛ рассчитывали согласно уравнениям (1)–(3):

$$X_{\text{ЛК}} = \frac{C_{\text{ЛК},0} - C_{\text{ЛК}}}{C_{\text{ЛК},0}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$Y_{\text{ГВЛ}} = \frac{C_{\text{ГВЛ}}}{C_{\text{ЛК},0}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

$$S_{\text{ГВЛ}} = \frac{Y_{\text{ГВЛ}}}{X_{\text{ЛК}}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где $X_{\text{ЛК}}$ – конверсия ЛК (мол.%); $C_{\text{ЛК},0}$ – начальная концентрация ЛК (моль/л); $C_{\text{ЛК}}$ – текущая концентрация ЛК (моль/л); $Y_{\text{ГВЛ}}$ – выход ГВЛ (мол.%); $S_{\text{ГВЛ}}$ – селективность по отношению к ГВЛ.

Качественный анализ компонентов реакционной смеси проводили на газовом хроматографе Agilent 7890А с квадрупольным масс-детектором Agilent 7000А с использованием капиллярной колонки HP-5ms 30 м × 0.25 мм × 0.25 мм. Температурная программа: начальная температура колонки 400 °С, изотерма в течение 3 мин, со скоростью подъема 3 °С/мин до 70 °С, до 200 °С со скоростью подъема 5 °С/мин, изотерма при 200 °С 30 мин. Газ-носитель гелий, расход газа-носителя через колонку 1 см³/мин. Температура испарителя 250 °С, температура интерфейса 280 °С. Регистрацию хроматограмм проводили в следующем режиме. Сканирова-

ния в диапазоне m/z от 40 до 400, время регистрации данных 0.1 с, энергия ионизации электронов 70 эВ, температура квадруполя 150 °С, ионного источника 230 °С.

Результаты и обсуждение

Синтез и физико-химические исследования катализаторов

Для реакций, протекающих в жидкой фазе на твердом катализаторе, важным фактором является пористая структура катализатора, поскольку узкие поры могут затруднять транспорт реагентов к активным центрам и отвод продуктов из зерна катализатора, что в конечном итоге приводит к диффузионным затруднениям [14]. Кроме процессов диффузии важную роль в реакции дегидрирования играют кислотные свойства применяемого катализатора [15], повышение которых может приводить к образованию нежелательного продукта диизопропилового эфира [16].

В настоящей работе для выявления влияния пористой структуры и кислотных свойств по методикам, описанным в экспериментальной части, приготовлены две серии катализаторов (табл. 1). Первая серия – это композитные катализаторы на мезопористом силикате SBA-15 (табл. 1, № 1), синтезированные двумя разными методами: соосаждением и послойным нанесением. Образец, приготовленный соосаждением, обозначен Zr/SBA-15, с нанесенным одним

Таблица 1. Состав, структурные и текстурные характеристики синтезированных катализаторов

Table 1. Composition, structural and textural properties of fabricated catalysts

№	Образец	ω^1 (Zr), wt. %	S^2 , m^2/g	$S^3_{\mu o}$, m^2/g	V^4 , cm^3/g	V^5_{μ} , cm^3/g	d^6 , nm	a_0^7 , nm	t^8 , nm	$pH^9_{ТНЗ}$
1	SBA-15	0.0	901	326	1.1	0.13	9.7	11.4	1.7	5.20
2	Zr-SBA-15 ¹⁰	5.3	834	110	0.9	0.04	6.9	11.0	4.1	2.65
3	ZrO ₂ /SBA-15(1) ¹¹	13	562	97	1.1	0.04	8.4	10.9	2.5	3.30
4	ZrO ₂ /SBA-15(2) ¹²	24	362	45	0.7	0.02	7.0	10.4	3.4	4.62
5	ZrO ₂ (m) ¹³	74	85	6	0.09	-	4.3	-	-	3.88
6	ZrO ₂ (450) ¹⁴	74	84	-	-	-	-	-	-	3.33
7	ZrO ₂ (550) ¹⁵	74	47	-	-	-	-	-	-	3.57

¹ – Содержание циркония, значения получены на основе рентгенофлуоресцентных данных.

² – Площадь поверхности, вычислено методом БЭТ.

³ – Поверхность микропор, методом t-plot.

⁴ – Объем пор, методом SinglePoint.

⁵ – Объем микропор, методом t-plot.

⁶ – Максимум распределения пор по размерам, методом ВЖН.

⁷ – Параметр эл. ячейки, из данных малоугловой рентгеновской дифракции.

⁸ – Толщина стенки, разность кристаллографического параметра (a_0) и диаметра пор адсорбционного (d).

⁹ – pH точки нулевого заряда.

¹⁰ – Композитный катализатор, полученный соосаждением.

¹¹ – Нанесение ZrO₂ на SBA-15 в один слой.

¹² – Нанесение ZrO₂ на SBA-15 в два слоя.

¹³ – Массивный ZrO₂.

¹⁴ – Инверсные опалы ZrO₂, прокаленные при 450 °С.

¹⁵ – Инверсные опалы ZrO₂, прокаленные при 550 °С.

слоем циркония – $ZrO_2/SBA-15(1)$, с двухслойным покрытием – $ZrO_2/SBA-15(2)$. Вторая серия – массивные катализаторы: ZrO_2 моноклинной модификации, приготовленный осаждением ($ZrO_2(m)$), и образцы ZrO_2 с упорядоченной структурой инверсных опалов, прокаленные при 450 и 550 °C ($ZrO_2(450)$ и $ZrO_2(550)$ соответственно).

Рентгенограммы SBA-15 и композитных катализаторов (рис. 2) показали наличие основных пиков (100), (110) и (200), свидетельствующее об успешном формировании мезоструктуры. Сдвиг линий в область больших углов у образцов, содержащих цирконий, по сравнению с образцом SBA-15 без циркония свидетельствует о локализации микрочастиц циркония на стенках матрицы, это подтверждает инверсия интенсивности 2-го и 3-го пиков [17]. В образцах, содержащих большее количество циркония, пики (110) и (200) уменьшаются или исчезают. Это связано с нарушением укладки пор. Поры сохраняются, и об этом свидетельствует линия (100), однако дальний порядок под действием внедренного циркония искажается. На рентгенограммах, снятых в области дальних углов, наблюдался только широкий пик аморфного SiO_2 в области 21° ; для образцов с небольшим содержанием циркония и аморфных SiO_2 и ZrO_2 в области $21\text{--}25^\circ$ (для образца $ZrO_2/SBA-15(2)$) линий, соответствующих кристаллическим фазам циркония, не наблюдалось, следовательно, цирконий не находится в агрегированном или кристаллическом состоянии.

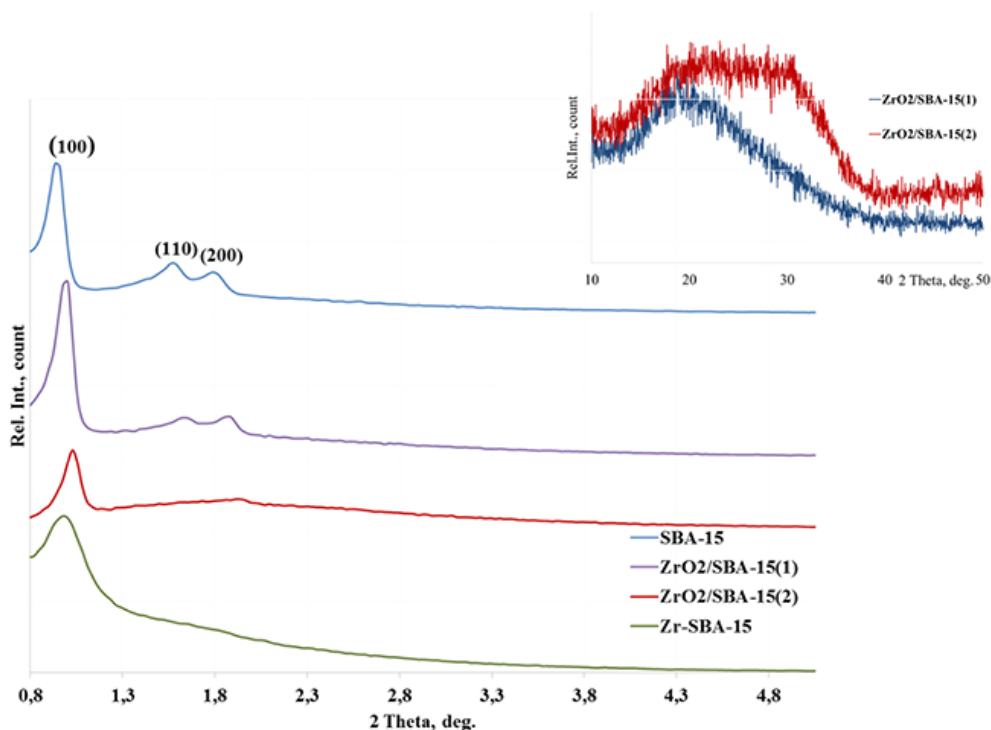


Рис. 2. Рентгенограммы образцов SBA-15, $ZrO_2/SBA-15(1)$, $ZrO_2/SBA-15(2)$, Zr-SBA-15 (малоугловая область). На вставке представлена дальняя область

Fig. 2. Low-angle X-ray diffraction patterns of samples SBA-15, $ZrO_2/SBA-15(1)$, $ZrO_2/SBA-15(2)$, Zr-SBA-15. Wide-angle inserted.

Содержание циркония, по данным рентгенофлуоресцентного анализа, для композитных катализаторов Zr-SBA-15, ZrO₂/SBA-15(1) и ZrO₂/SBA-15(2) составило: 5,3, 13, 24 мас.% (табл. 1). Для массивных катализаторов оно соответствует расчетному (74 мас.%).

Микрофотографии композитов ZrO₂/SBA-15(1) и ZrO₂/SBA-15(2), полученные просвечивающей электронной микроскопией (рис. 3), свидетельствуют о сохранении сотообразной канальной структуры, характерной для материалов типа SBA-15. Микроанализ показал, что мелкодисперсные частицы циркония распределены внутри пор.

Исследование полученных инверсных циркониевых опалов методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 4) показало наличие упорядоченной макропористой структуры. Причем для образца, термообработанного при 450 °С, характерен больший размер ячейки по сравнению с обработанным при 550 °С.

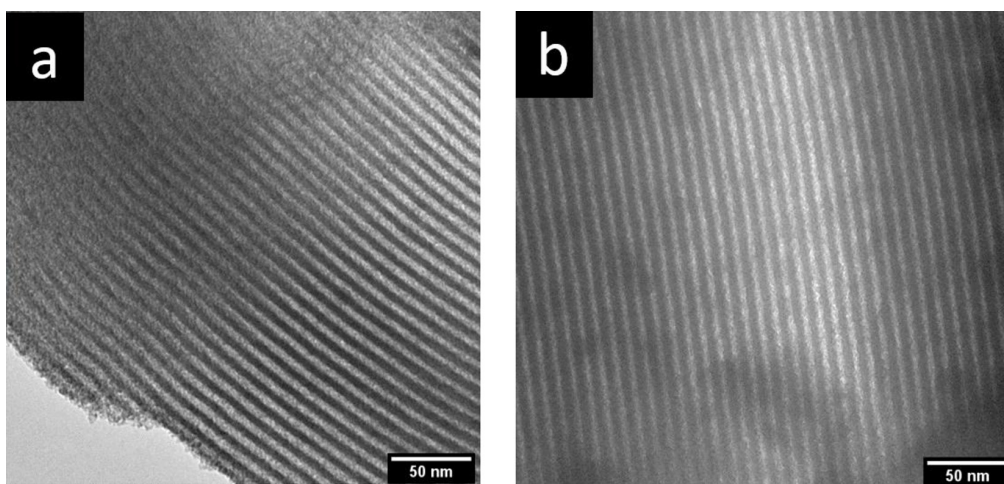


Рис. 3. Изображения, полученные просвечивающей электронной микроскопией образцов: ZrO₂/SBA-15(1) (a), ZrO₂/SBA-15(2) (b)

Fig. 3. Images obtained by transmission electron microscopy of: ZrO₂/SBA-15(1) (a), ZrO₂/SBA-15(2) (b)

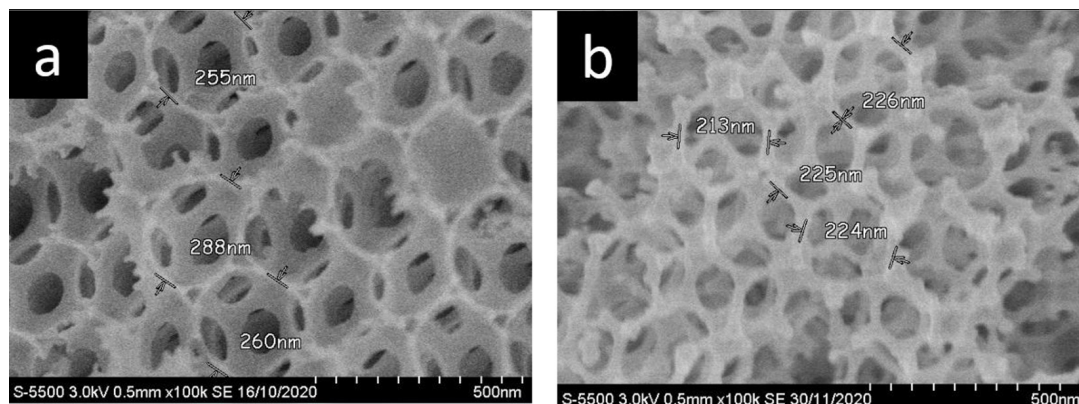


Рис. 4. СЭМ-изображения инверсных циркониевых опалов: а – термообработка 450 °С, б – 550 °С

Fig. 4. SEM-images of inverse zirconia opals: a – calcined at 450 °С, b – 550 °С

В таблице 1 приведены текстурные и структурные характеристики исходного образца SBA-15, композитов и массивных диоксидов циркония, полученные из данных газовой адсорбции и рентгеновской дифракции. Площадь удельной поверхности для образцов, полученных соконденсацией, сопоставима с площадью для SBA-15, не содержащего цирконий, диаметр пор у всех образцов находится в интервале 6–8 нм. Объем пор от 0.7 до 1.1 см³/г. Для образцов ZrO₂/SBA-15 (1,2) наблюдается уменьшение площади поверхности практически в два раза. Повторное кипячение в гексане привело к перестройке системы микропор: шероховатая поверхность разглаживается и выпрямляется, микропоры схлопываются и образуются «окна» [7].

Для инверсных опалов ZrO₂ (450), ZrO₂ (550) наблюдается снижение величины удельной поверхности по мере повышения температуры прокаливания оксида, величина $S_{\text{ВЕТ}}$ составляет 84 и 47 м²/г соответственно.

Спектроскопия в УФ-диапазоне может быть использована для характеристики природы и координации Zr²⁺ в композитных материалах, однако выделение (назначение) диапазонов поглощения все еще является предметом обсуждения [18]. Силикатный материал без циркония не поглощает в ультрафиолетовом излучении (рис. 5a). Композиты показывают широкое и довольно слабое поглощение в области 240–290 нм. Эти сигналы могут быть отнесены к многокоординированным частицам Zr⁴⁺ [18], демонстрирующим различные формы координации диоксида циркония. Частицы циркония в материале Zr-SBA-15 присутствуют в основном в виде олигомеров, имеющих связи Zr-O-Zr [18].

ИК-спектры диффузного отражения SBA-15 и композитных материалов показывают сходные характеристики, свойственные силикатному материалу (рис. 5b). Основная полоса в области около 1080 см⁻¹, а также маленькое плечо примерно 1220 см⁻¹ можно отнести к асимметричным валентным модам Si-O-Si. Для композитных материалов наблюдается сдвиг основной полосы в сторону меньших волновых чисел (примерно 1066 см⁻¹), что можно рассматривать как указание на включение катионов в каркас кремнистого мезопористого материала [19]. Полоса в области около 960 см⁻¹ относится к валентным колебаниям Si-O групп Si-O-R, где R = H в случае чистых силикатных материалов [19]. В результате постсинтетического включения ча-

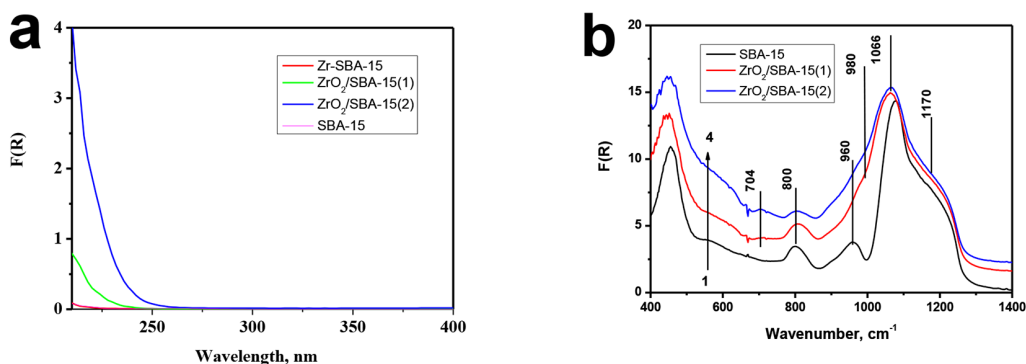


Рис. 5. УФ (a) и ИКДО(b) спектры SBA-15 и композитных катализаторов. (Образцы смешаны с KBr (5мг/100мг))

Fig. 5. UV (a) and DRIFT (b) spectra of SBA-15 and composites (samples mixed with KBr (5mg/100mg))

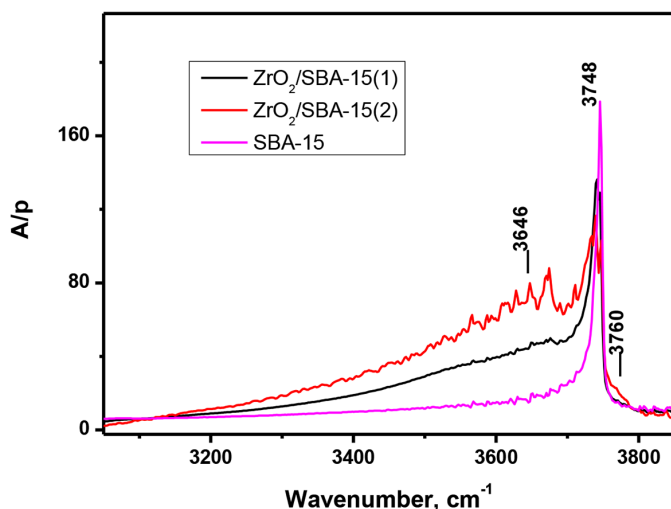


Рис. 6. ИК-спектры образцов SBA-15, $ZrO_2/SBA-15(1)$, $ZrO_2/SBA-15(2)$ в области валентных колебаний OH-групп (температура дегидроксилирования образцов $450\text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 6. IR spectra of SBA-15, $ZrO_2/SBA-15(1)$, $ZrO_2/SBA-15(2)$ in the region of stretching vibrations of OH groups (sample dehydroxylation temperature $450\text{ }^\circ\text{C}$)

стиц циркония, которое происходит через процесс конденсации пропоксида циркония с концевыми группами Si–OH, полоса 960 cm^{-1} претерпевает некоторые изменения в интенсивности и положении, в спектрах композитных материалов она пропадает. В спектрах композитов основная линия (1080 cm^{-1}) валентных колебаний Si–O–Si претерпевает уширение из-за наложения связей Si–O–Zr, что дает сигнал с диапазоном частот около 984 cm^{-1} [19]. Сильная полоса появляется при 458 cm^{-1} из-за колебания связей Si–O–Si.

В ИК-спектрах (рис. 6) исходного материала SBA-15 и композитов на его основе наблюдается основная полоса поглощения 3748 cm^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям терминальных Si–OH-групп. Полоса поглощения 3760 cm^{-1} относится к валентным колебаниям терминальных Zr–OH групп, полосы поглощения в области $3200\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ – валентные колебания водородно-связанных OH-групп или мостиковых Zr–OH- групп. Концентрация полос поглощения в области $3200\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ растет с увеличением количества введенного циркония. То есть введение циркония в состав SBA-15 приводит к формированию «кислых» OH-групп, количество которых растет с увеличением концентрации введенного циркония [20].

Суммарная кислотность всех полученных катализаторов исследована методом кислотно-основного титрования с определением pH точки нулевого заряда (табл. 1). Конечно, на поверхности оксидных катализаторов, тем более композитных, имеются кислотные центры Льюиса и Бренстеда, различающиеся по силе. Тем не менее для процессов, проводимых в необезвоженных протонных растворителях, в которых может происходить трансформация льюисовских центров в бренстедовские, такой простой метод позволяет находить взаимосвязи между кислотными и каталитическими свойствами [21]. Композитный катализатор Zr-SBA-15 характеризуется более выраженными кислотными свойствами по сравнению с системами, полученными послойным нанесением ZrO_2 . Значения $pH_{ТНЗ}$ катализаторов уменьшаются в ряду $ZrO_2/SBA-15(2) > ZrO_2/SBA-15(1) > Zr-SBA-15$ и составляют: $4.62 > 3.30 > 2.65$. Значения $pH_{ТНЗ}$ массив-

ных катализаторов варьируются в более узком интервале: $3.88 > 3.57 > 3.33$ для $ZrO_2(m)$, $ZrO_2(550)$, ZrO_2 соответственно.

Исследование каталитических свойств

Условия реакции играют ключевую роль, оказывая влияние как на скорость реакции, так и на селективность процесса. В большинстве исследований РВП-гидрирования ЛК до ГВЛ проводят в диапазоне температур 150–220 °С [4]. При сравнительно низких температурах (<150 °С) процесс в зависимости от каталитической системы может протекать с малой селективностью по отношению к ГВЛ [16, 22]. Более высокие температуры способны приводить к разрушению растворителя-донора водорода (в нашем случае – изопропанола) благодаря реакции дегидрирования, протекающей на оксидах титана, циркония и церия (>200 °С).

Исследование температурной зависимости процесса, активность композитов Zr-SBA-15

Первая серия экспериментов была направлена на определение влияния температуры проведения процесса на конверсию левулиновой кислоты и селективность по отношению к ГВЛ, в качестве катализатора был выбран композитный материал Zr-SBA-15 (табл. 2, рис. 7).

Проведение реакции при 190 °С позволило получить выход ГВЛ вплоть до 71 мол.% уже на 105-й минуте. Понижение температуры реакции до 170 °С при незначительном снижении скорости конверсии ЛК привело к значительному снижению скорости образования ГВЛ при сохранении селективности; на 375-й минуте выход ГВЛ составил 70 мол.%. Понижение тем-

Таблица 2. Результаты РВП-гидрирования ЛК до ГВЛ на Zr-содержащих катализаторах

Table 2. Results of LA to GVL CTN over Zr-containing catalysts

№	Катализатор	$pH_{\text{ТНЗ}}$	T, °С	Конверсия ЛК, мол.%	Выход ГВЛ, мол.%
1	Zr-SBA-15 ¹	2.65	190	100	71
2			170	100	63
3			150	100	21
4			130	72	0
5	$ZrO_2/SBA-15(1)$ ²	3.30	190	100	84
6	$ZrO_2/SBA-15(2)$ ³	4.62		100	94
7	$ZrO_2(m)$ ⁴	3.88		100	50
8	$ZrO_2(450)$ ⁵	3.33		100	31
9	$ZrO_2(550)$ ⁶	3.57		99	40

Условия проведения реакции: С (ЛК) = 18 г/л, С (кат) = 12 г/л, растворитель/донор водорода – изопропанол. $pH_{\text{ТНЗ}}$ – pH точки нулевого заряда.

¹ – Композитный катализатор, полученный соосаждением.

² – Нанесение ZrO_2 на SBA-15 в один слой.

³ – Нанесение ZrO_2 на SBA-15 в два слоя.

⁴ – Массивный ZrO_2 .

⁵ – Инверсные опалы ZrO_2 , прокаленные при 450 °С.

⁶ – Инверсные опалы ZrO_2 , прокаленные при 550 °С.

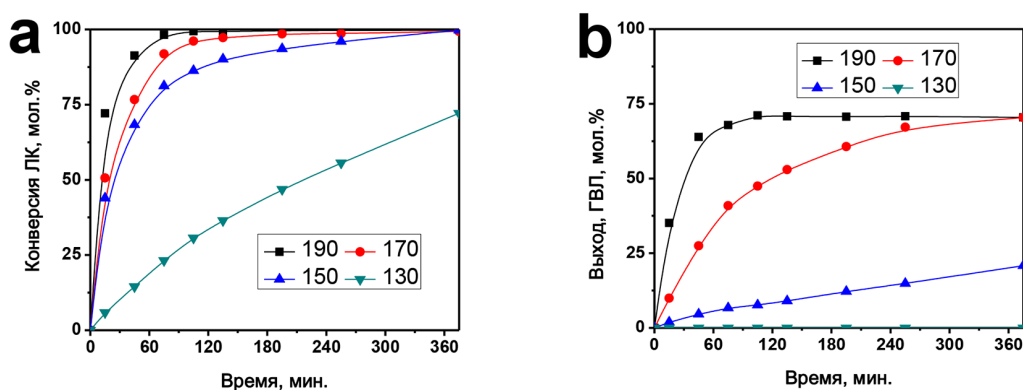


Рис. 7. Влияние температуры на РПВ-гидрирование ЛК до ГВЛ в присутствии Zr-SBA-15: а – конверсия ЛК, б – выход ГВЛ. Условия проведения реакции: С (ЛК) = 18 г/л, С(кат) = 12 г/л, растворитель/донор водорода – изопропанол

Fig. 7. Temperature influence on the LA to GVL CTH over Zr-SBA-15: a – LA conversion, b – GVL yield. Reaction conditions: C(LA) = 18 g·L⁻¹, C(cat) = 12 g·L⁻¹, solvent/hydrogen source – isopropanol

пературы до 150 °С привело к значительному снижению выхода ГВЛ до 21 мол.% в результате снижения селективности процесса по отношению к ГВЛ и образования изопропилового эфира левулиновой кислоты в качестве основного продукта реакции. Это ожидаемо, т. к. ЛК в присутствии кислотных катализаторов в спиртовых средах подвергается этерификации (рис. 1) и указанный эфир является промежуточным продуктом реакции образования ГВЛ. Во всем исследуемом диапазоне температур 190–130 °С, благодаря выраженным кислотным свойствам катализатора ($pH_{\text{ТНЗ}} = 2.65$), наблюдается быстрая этерификация левулиновой кислоты до изопропилового эфира. Для диапазона температур 190–150 °С характерна полная конверсия левулиновой кислоты. Температура реакции 130 °С не обеспечила конверсию ЛК выше 72 мол.% (после 6 ч), а образования ГВЛ не наблюдалось. Единственным детектируемым продуктом реакции при 130 °С являлся изопропиловый эфир ЛК.

Последующие эксперименты, направленные на изучение каталитических свойств нанесенных и массивных катализаторов, проводили при температуре 190 °С для максимальной селективности по отношению к ГВЛ. Более высокие температуры приводят к дегидрированию изопропанола и образованию диизопропилового эфира.

Сравнение каталитических свойств композитных катализаторов

Увеличение содержания Zr и, как следствие, активной фазы катализатора напрямую оказывает влияние на протекание процесса РПВ-гидрирования, такая модификация поверхности носителя может не только увеличивать количество активных центров катализатора, но и менять природу его кислотных свойств в результате изменения соотношения льюисовских и брэнстедовских кислотных центров [23].

Сравнительные испытания катализаторов Zr-SBA-15, ZrO₂/SBA-15(1) и ZrO₂/SBA-15(2) показали более высокую скорость конверсии ЛК для однослойного катализатора и катализатора, полученного соосаждением, по сравнению с двухслойным ZrO₂/SBA-15(2) (рис. 8а). Полная

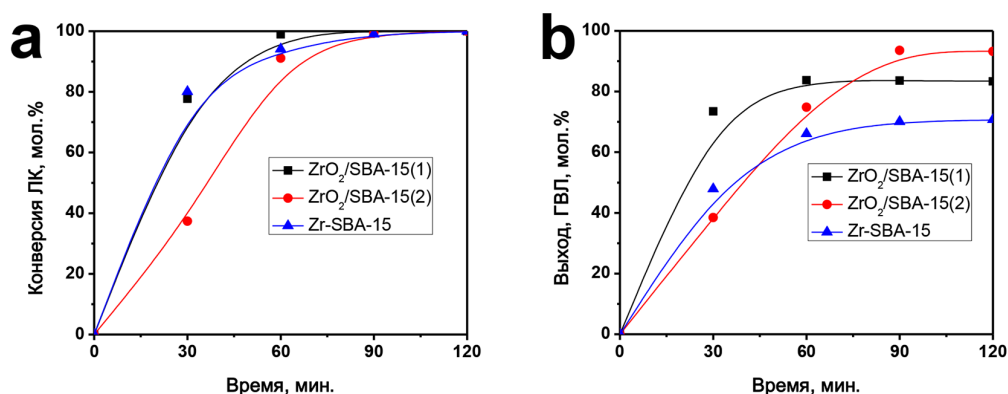


Рис. 8. Сравнение каталитической активности Zr-SBA-15, ZrO₂/SBA-15(1) и ZrO₂/SBA-15(2) в РПВ ЛК до ГВЛ: а – конверсия ЛК, б – выход ГВЛ. Условия проведения реакции: 190 °С, С (ЛК) = 18 г/л, С(кат) = 12 г/л, растворитель/донор водорода – изопропанол

Fig. 8. Catalytic activity comparison of Zr-SBA-15, ZrO₂/SBA-15(1) and ZrO₂/SBA-15(2) in the LA to GVL CTH: a – LA conversion b – GVL yield. Reaction conditions: T = 190 °C, C(LA) = 18 g·L⁻¹, C(cat) = 12 g·L⁻¹, solvent/hydrogen source – isopropanol

конверсия субстрата в присутствии ZrO₂/SBA-15(1) достигается уже на 60 минутах, вызвано это может быть более высокой кислотностью катализатора (pH_{ТНЗ} = 3.30), которая напрямую оказывает влияние на скорость образования изопропилового эфира ЛК [8].

Начальная скорость образования ГВЛ уменьшается в ряду ZrO₂/SBA-15(1) > Zr-SBA-15 > ZrO₂/SBA-15(2) (рис. 8b), что, по-видимому, обусловлено не только кислотностью катализаторов, но и диффузионными затруднениями для катализатора Zr-SBA-15, содержащего поры наименьшего размера (табл. 1). Максимальный выход ГВЛ для однослойного катализатора ZrO₂/SBA-15(1) был достигнут уже на 60 минутах и составил 84 мол.%. Повышение количества Zr и снижение кислотности катализатора ZrO₂/SBA-15(2) положительно сказалось на селективности по отношению к ГВЛ, максимальный выход целевого продукта, полученный на 120 минутах, составил 94 мол.%. В случае наиболее кислого катализатора Zr-SBA-15, полученного соосаждением, максимальный выход составил 71 мол.%.

Сравнение каталитических свойств массивных катализаторов ZrO₂

Применение в качестве катализатора инверсных опалоподобных систем на основе диоксида циркония может представлять особый интерес в гетерогенном катализе благодаря наличию развитой упорядоченной макропористой структуры. Особую роль, по-видимому, может сыграть использование подобных структур в качестве каталитически активной фазы вместо традиционного массивного ZrO₂[24]. Сравнение каталитической активности массивного оксида ZrO₂(m) и инверсных опалов ZrO₂(450), ZrO₂(550), характеризующихся различными текстурными и кислотными свойствами, проводилось при подобранном температурном режиме 190 °С. Для оксидов ZrO₂(450) и ZrO₂(m) наблюдалась полная конверсия ЛК, для ZrO₂(550) конверсия ЛК составила 99 %. В присутствии инверсных опалов скорость конверсии субстрата выше на катализаторе, характеризующемся более выраженными кислотными свойствами (pH_{ТНЗ} = 3.33; 3.57, для опалов

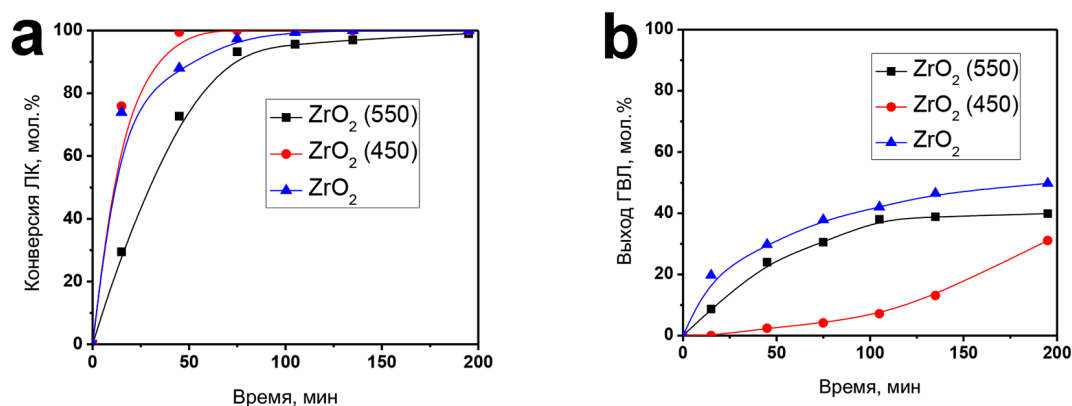


Рис. 9. Сравнение каталитической активности массивных катализаторов ZrO_2 и инверсных опалов ZrO_2 в РПВ-гидрировании ЛК до ГВЛ: а – конверсия ЛК, б – выход ГВЛ. Условия проведения реакции: 190 °С, С(ЛК) = 18 г/л, С(катализатор) = 12 г/л, растворитель/донор водорода – изопропанол

Fig. 9. Catalytic activity comparison of bulk ZrO_2 and inverse zirconia opals in the LA to GVL CTH: a – LA conversion b – GVL yield. Reaction conditions: T = 190 °С, C(LA) = 18 g·L⁻¹, C(cat) = 12 g·L⁻¹, solvent/hydrogen source – isopropanol

$ZrO_2(450)$ и $ZrO_2(550)$ соответственно), что согласуется с литературными данными [8] и результатами, описанными выше для композитных катализаторов. Для $ZrO_2(m)$ на начальном участке кинетической кривой скорость близка к скорости для опала $ZrO_2(450)$, несмотря на значительную разницу в кислотности ($pH_{ТНЗ}$ = 3.88; 3.33, для $ZrO_2(m)$ и инверсного опала $ZrO_2(450)$ соответственно). Умеренная скорость конверсии ЛК на инверсном опале $ZrO_2(550)$ может объясняться как менее выраженной кислотностью оксида, так и меньшим размером ячейки упорядоченной структуры и меньшей величиной удельной поверхности (рис. 4, табл. 1).

Селективность по отношению к ГВЛ растет по мере снижения кислотности оксидов циркония. Выход ГВЛ снижается в ряду: $ZrO_2(m) > ZrO_2(550) > ZrO_2(450)$ и составляет 50, 40, 31 мол.% соответственно. Для оксидов $ZrO_2(m)$, $ZrO_2(550)$ наблюдаются схожие кинетические кривые накопления ГВЛ, а различия в скорости образования ГВЛ незначительны по сравнению с инверсным опалом $ZrO_2(450)$ (рис. 9). Учитывая более развитую текстуру образца $ZrO_2(450)$ по сравнению с $ZrO_2(m)$, $ZrO_2(550)$ и большую скорость конверсии субстрата, можно сделать предположение, что высокая кислотность оксида в данном случае может либо оказывать негативное влияние на стадии процесса РВП-гидрирования, следующие за этерификацией ЛК до изопропилового эфира, приводящие к образованию ГВЛ, а именно перенос водорода от спирта с образованием изопропилового эфира γ -гидроксивалериановой кислоты и/или последующую интрамолекулярную деалкоголизацию, либо положительное влияние на побочные процессы. Среди продуктов реакции при проведении процесса РПВ-гидрирования в присутствии $ZrO_2(450)$ методом ГХ–МС были обнаружены побочные продукты – диизопропиловый эфир, а также изопропиловый эфир валериановой кислоты, образование которых свидетельствует о неэффективном расходовании донора водорода и наличии конкурирующей реакции в системе [16].

Таким образом, в результате проведенных исследований, несмотря на принципиальные различия в методах синтеза испытанных каталитических систем, можно сделать общий вывод о влиянии содержания циркония и кислотности на каталитические свойства. Повышение

содержания циркония в каталитической системе приводит к снижению ее кислотных свойств, увеличению конверсии ЛК и к повышению выходов ГВЛ.

Заключение

Макро- и мезопористые Zr-содержащие оксидные системы являются перспективными катализаторами для производства γ -валеролактона, считающегося потенциальной молекулой-платформой для химического синтеза, получаемой из растительного сырья левулиновой кислоты по реакции гидрирования с переносом водорода. Для изучения влияния текстурных и кислотных характеристик на каталитические свойства синтезированы две серии ZrO_2 -содержащих катализаторов. Во-первых, мезопористые композиты на SBA-15 (полученные методом соосаждения и методом послойного нанесения Zr); во-вторых, массивные ZrO_2 (полученные осаждением (моноклинный) и темплатным синтезом (инверсные опалы)). Катализаторы испытаны в реакции получения γ -валеролактона из левулиновой кислоты в изопропанол, а их текстура, морфология и кислотные свойства изучены набором физико-химических методов.

Для мезопористых ZrO_2 -содержащих композитных систем на основе SBA-15 параметрами, определяющими каталитические свойства, являются содержание циркония и кислотность катализатора. Повышение содержания циркония приводит к уменьшению общей кислотности катализатора, что влечет за собой снижение скорости конверсии субстрата и увеличение селективности процесса по γ -валеролактону. Уменьшение размеров пор мезопористых катализаторов также отражается в уменьшении выходов целевого продукта. Максимальный выход ГВЛ составил 94 мол.% (190 °C, 120 мин) на катализаторе, полученном методом двукратного послойного нанесения циркония на мезопористую силикатную матрицу.

Активность массивных ZrO_2 оказалась несколько ниже, а выходы γ -валеролактона значительно ниже, чем для мезопористых композитных катализаторов. Максимальный выход ГВЛ составил 50 мол.% (190 °C, 195 мин) для ZrO_2 моноклинной модификации.

В присутствии катализаторов, характеризующихся максимальной кислотностью, наблюдаются побочные реакции образования диизопропилового эфира и др.

Список литературы / References

1. Venderbosch R. H. A Critical View on Catalytic Pyrolysis of Biomass. *ChemSusChem*. 2018. Vol. 8(8). P. 1306–1316.
2. Taran O. P., Gromov N. V., Parmon V. N., *Sustainable Catalysis for Biorefineries*, Frusteri F., Aranda, D. and Bonura, G., Eds., The Royal Society of Chemistry, 2018, p. 25–64.
3. Osatiashtiani A., Lee A. F., Wilson K. Recent advances in the production of γ -valerolactone from biomass-derived feedstocks via heterogeneous catalytic transfer hydrogenation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2018. Vol. 92(6). P. 1125–1135.
4. Taran O. P., Sychev V. V., Kuznetsov B. N. γ -Valerolactone as a Promising Solvent and Basic Chemical Product: Catalytic Synthesis from Plant Biomass Components. *Catalysis in Industry*. 2021. Vol. 13(3). P. 289–308.
5. Kuwahara Y., Kaburagi W., Osada Y., Fujitani T., Yamashita H. Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived levulinic acid and its esters to γ -valerolactone over ZrO_2 catalyst supported on SBA-15 silica. *Catal. Today*. 2017. Vol. 281. P. 418–428.

6. Zhao D. Y., Huo Q.S., Feng J.L., Chmelka B.F., Stucky G.D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J. Am. Chem. Soc.* 1998. Vol. 120(24). P. 6024–6036.
7. 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. Vol. 232. P. 193–199.
8. Iglesias J., Melero J. A., Morales G., Paniagua M., Hernandez B., Osatiashtiani A., Lee A. F., Wilson K. ZrO₂-SBA-15 catalysts for the one-pot cascade synthesis of GVL from furfural. *Catal. Sci. Technol.* 2018. Vol. 8(17). P. 4485–4493.
9. Arata K. Preparation of superacids by metal oxides for reactions of butanes and pentanes. *Applied Catalysis A: General*. 1996. Vol. 146(1). P. 3–32.
10. Немцев И. В., Шабанов А. В., Шабанова О. В. Исследование сферических частиц полиметилметакрилата и искусственных опалов на их основе методом растровой электронной микроскопии. *Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. академика М. Ф. Решетнева*. 2012. Т. 41(1). [Nemtsev I. V., Shabanov A. V., Shabanova O. V. Investigation of spherical particles of polymethyl methacrylate and artificial opals based on them by scanning electron microscopy. *Bulletin of the Siberian State Aerospace University. Academician M. F. Reshetnev*. 2012. Vol. 41(1). (In Russ.)]
11. Gregg S.J., K.S.W. S., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, New York, 1982.
12. Kruk M., Jaroniec M., Sayari A. Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements. *Langmuir*. 1997. Vol. 13(23). P. 6267–6273.
13. Tewari P. H., Campbell A.B. Temperature dependence of point of zero charge of cobalt and nickel oxides and hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1976. Vol. 55(3). P. 531–539.
14. Schneider D., Mehlhorn D., Zeigermann P., Kärger J., Valiullin R. Transport properties of hierarchical micro–mesoporous materials. *Chemical Society Reviews*. 2016. Vol. 45(12). P. 3439–3467.
15. Haffad D., Chambellan A., Lavalley J.C. Propan-2-ol transformation on simple metal oxides TiO₂, ZrO₂ and CeO₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2001. Vol. 168(1). P. 153–164.
16. Morales G., Melero J.A., Iglesias J., Paniagua M., López-Aguado C. From levulinic acid biorefineries to γ -valerolactone (GVL) using a bi-functional Zr-Al-Beta catalyst. *Reaction Chemistry & Engineering*. 2019. Vol. 4(10). P. 1834–1843.
17. Kirik S. D., Parfenov V.A., Zharkov S.M. Monitoring MCM-41 synthesis by X-ray mesostructure analysis. *Microporous Mesoporous Mat.* 2014. Vol. 195. P. 21–30.
18. Iglesias J., Melero J.A., Bautista L.F., Morales G., Sanchez-Vazquez R., Andreola M.T., Lizarraga-Fernandez A. Zr-SBA-15 as an efficient acid catalyst for FAME production from crude palm oil. *Catal. Today*. 2011. Vol. 167(1). P. 46–55.
19. Lizama L. Y., Klimova T.E. SBA-15 modified with Al, Ti, or Zr as supports for highly active NiW catalysts for HDS. *Journal of Materials Science*. 2009. Vol. 44(24). P. 6617–6628.
20. Chu X., Zhou D., Li D., Xia K., Gan N., Lu X.H., Nie R.F., Xia Q.H. Construction of Solely Lewis acidic sites on Zr-MCM-41 and the catalytic activity for the Prins condensation of beta-pinene and paraformaldehyde to nopol. *Microporous Mesoporous Mat.* 2016. Vol. 230. P. 166–176.

21. Сычев В. В., Барышников С. В., Иванов И. П., Волочаев М. Н., Таран О. П. Гидрирование левулиновой кислоты до γ -валеролактона в присутствии Ru-содержащих катализаторов на основе углеродного материала «Сибунит». *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 2021. Т. 14(1). [Sychev V. V., Baryshnikov S. V., Ivanov I. P., Volochaev M. N., Taran O. P. Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone in the presence of Ru-containing catalysts based on Sibunit carbon material. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2021. Vol. 14(1). P. 5-20.]
22. Melero J. A., Morales G., Iglesias J., Paniagua M., López-Aguado C. Rational Optimization of Reaction Conditions for the One-Pot Transformation of Furfural to γ -Valerolactone over Zr–Al-Beta Zeolite: Toward the Efficient Utilization of Biomass. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2018. Vol. 57(34). P. 11592–11599.
23. Lázaro N., Franco A., Ouyang W., Balu A. M., Romero A. A., Luque R., Pineda A. Continuous-Flow Hydrogenation of Methyl Levulinate Promoted by Zr-Based Mesoporous Materials. *Catalysts*. 2019. Vol. 9(2). P. 142
24. Wu C., Lin L., Liu J., Zhang J., Zhang F., Zhou T., Rui N., Yao S., Deng Y., Yang F., Xu W., Luo J., Zhao Y., Yan B., Wen X.-D., Rodriguez J. A., Ma D. Inverse ZrO₂/Cu as a highly efficient methanol synthesis catalyst from CO₂ hydrogenation. *Nature Communications*. 2020. Vol. 11(1). P. 5767.