УДК 544.47
https://doi.org/

SnO_2-вмісні каталізатори для перетворення моноцукрів на хімічні продукти з доданою вартістю

Світлана В. Прудіус

Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Олега Мудрака, 13, Київ, 03164, Україна, e-mail: svitprud@gmail.com

У статті розглянуто сучасний стан і перспективи заміни викопної сировини у хімічній промисловості відновлюваними джерелами вуглецю, зокрема біомасою. Проаналізовано напрями каталітичної конверсії вуглеводів, одержаних із біомаси, до цінних хімічних сполук, таких як левулінова кислота, естери молочної та гліколевої кислот. Особливу увагу приділено розробці для таких процесів твердих кислотних і біфункціональних оксидних каталізаторів, що містять діоксид олова. Розглядається також вплив умов синтезу на формування активних центрів Льюїса та Бренстеда. Наведено результати власних досліджень фізико-хімічних властивостей змішаних оксидних систем ZrO_2–SiO_2–SnO_2, SnO_2/Al_2O_3, ZnO–SnO_2/Al_2O_3 та CeO_2–SnO_2/Al_2O_3. Показано можливість досягнення високих показників конверсії та селективності при перетворенні фруктози й ксилози на розроблених олововмісних каталізаторах до левулінової та мурашиної кислот, а також до алкіллактатів і метилгліколяту. Наприклад, на суперкислотному оксиді ZrO_2–SiO_2–SnO_2 відбувається повне перетворення фруктози до левулінової та мурашиної кислот з високими виходами (80÷90 мол. %). Каталізатор SnO_2/Al_2O_3 (5 мас. % діоксиду олова) у проточному режимі з 96 % конверсією перетворює дигідроксиацетон, найпростіший моноцукор, до метиллактату (селективність 90 мол. %). Каталізатор ZnO–SnO_2/Al_2O_3 з основними та кислотними центрами сприяє повному перетворенню фруктози до алкіллактатів (вихід етил- та метиллактатів 56 та 70 % відповідно). Біфункціональний CeO_2–SnO_2/Al_2O_3 каталізує пряме перетворення ксилози (конверсія 100 %) з виходом метиллактату та метилгліколяту 42 % та 24 % відповідно. Доведено стабільність каталізаторів після регенерації. Отримані результати підтверджують перспективність застосування олововмісних оксидних систем у процесах екологічно безпечної хімічної трансформації біомаси.

Ключові слова: діоксид олова, змішані оксиди, каталізатор, фруктоза, ксилоза, метиллактат, метилгліколат, левулінова кислота

В наш час викопна сировина (нафта, природний газ і вугілля) застосовуються не лише для забезпечення транспортних потреб, опалення будівель та освітлення, але й відіграє ключову роль у функціонуванні сучасного суспільства, будучи інтегрованою практично в усі сфери життєдіяльності [1]. Ще на початку 2000-х років приблизно 85 % сирої нафти перероблялось на рідке паливо, тоді як решта 15 % використовувалась для виробництва нафтохімічної продукції [2]. На той час світова хімічна промисловість майже повністю залежала від викопних ресурсів у виробництві хімічних сполук [3]. Так, у США щорічно випускалося понад 70 000 найменувань продукції на основі «нафтохімічних речовин», одержаних із викопної сировини, з яких близько 24 % використовувалося як проміжна сировина для інших галузей [4]. В Україні у 2019 році обсяг виробництва хімічної продукції становив 2.8 млрд дол. США; при цьому органічний синтез у промисловості здійснювався виключно на основі переробки викопних ресурсів [5]. Такий спосіб виробництва супроводжується викидами значних обсягів вуглекислого газу та інших парникових газів, що має негативні наслідки як для здоров’я людей, так і для глобальної екосистеми.

Разом із тим у світовій практиці спостерігається поступовий перехід від традиційних методів, заснованих на викопній сировині, до більш стійких альтернатив, серед яких конверсія біомаси та переробка відходів. Так, у 2008 році в Європейському Союзі 11 % вуглецю,

необхідного для застосування в органічній хімії, надходило з біомаси, а вже у 2015 році частка відновлюваного вуглецю сягнула 14 % [6]. За прогнозами експертів, до 2050 року цей показник може збільшитися вдвічі або навіть утричі [6]. Перехід від використання викопної сировини до біомаси передбачає заміну вуглеводнів на вуглеводи як базові хімічні сполуки, що зумовлює необхідність радикальної трансформації технологічних процесів.

Серед різних видів відновлюваної сировини найбільш перспективними для виробництва хімічних продуктів з високою доданою вартістю розглядаються крохмальні, цукрові та лігноцелюлозні культури. Огляд того, як різноманітну біомасу можна перетворити на проміжні продукти та продукти з доданою вартістю наведено на рис. 1.

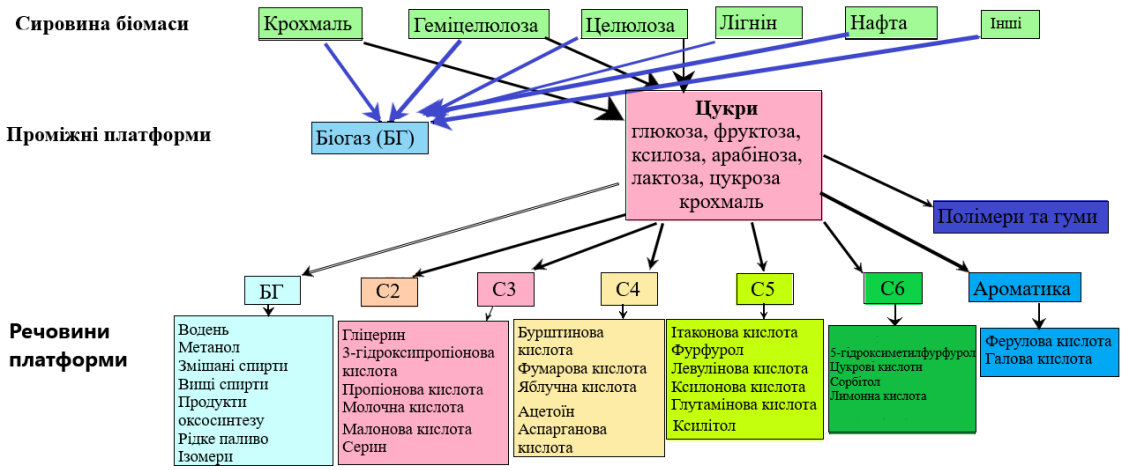

Рис. 1. Основні категорії біомаси та речовини-платформи, які можна з неї одержати

У 2004 році Міністерство енергетики США (USDOE) визначило 12 найпопулярніших хімічних речовин (на основі їх ринкового потенціалу), які можна отримувати з біомаси [7]:

- 1,4-дикарбонові кислоти (бурштинова, $C_4H_6O_4$, фумарова, $C_4H_4O_4$, та яблучна, $C_4H_6O_5$, кислоти);
- 2,5-фурандикарбонова кислота, $C_4H_6O_5$;
- левулінова кислота, $C_5H_8O_3$;
- 3-гідроксипропіонова кислота, $C_3H_6O_2$;
- аспарагінова кислота, $C_4H_7NO_4$;
- глюкарова кислота, $C_6H_{10}O_8$;
- глутамінова кислота, $C_5H_9NO_4$;
- ітаконова кислота, $C_5H_6O_4$;
- 3-гідроксибутиролактон, $C_4H_6O_3$;
- гліцерин, $C_3H_8O_3$;
- сорбіт, $C_6H_{14}O_6$;
- ксиліт, $C_5H_{12}O_5$.

У 2007 році список було оновлено, щоб включити похідні на основі лігніну [8]:

- ванілін, $C_8H_8O_3$;
- ванілінова кислота, $C_8H_8O_4$;
- сирінгальдегід, $C_9H_{10}O_4$;

• ароматичні дікарбонові кислоти (фталева, $C_8H_6O_4$, ізофталева, $C_8H_6O_4$/m-$C_6H_4(COOH)_2$, терефталева, $C_8H_6O_4$/p-$C_6H_4(COOH)_2$, кислоти);

• хінони, наприклад $C_6H_4O_2$.

У наступному оновленні за останніми інноваціями на ринку представлено ще 3-гідроксибутіролактон і 5-гідроксиметилфурфурол (5-ГМФ) [9].

З тих пір виробництво сполук-платформ на основі біомаси набуло значної уваги з боку наукової спільноти. Попри перспективність цього напряму, він має низку обмежень, серед яких ключовими є низькі показники конверсії та виходу продуктів. Ефективність і надійність відповідних процесів безпосередньо визначаються властивостями каталізатора, зокрема його природою, селективністю щодо цільових реакцій, тривалістю активного функціонування, а також здатністю до реактивації та повторного використання.

Порівняно з традиційними гомогенними кислотними каталізаторами, тверді кислоти вважаються особливо перспективними у сфері каталітичної конверсії біомаси завдяки їхнім перевагам: високій термічній стабільності, можливості багаторазового застосування, простоті відділення з реакційної суміші та зниженню рівня корозії обладнання [10]. У 2021 році застосування гетерогенних кислотних каталізаторів домінувало на світовому ринку, забезпечуючи близько 73 % його обсягу [11].

Ще одним перспективним напрямом прямого перетворення похідних біомаси у цінні хімічні продукти є розробка гетерогенно-каталітичних процесів із використанням біфункціональних каталізаторів, що поєднують кислотні або основні центри та атоми металів. Такий підхід відкриває можливості для підвищення ефективності й селективності процесів біоконверсії.

Серед різноманітних твердих кислот, що застосовуються в промисловому каталізі, понад 30 % становлять оксиди металів, які є незамінними завдяки широкому спектру практичного використання в різних галузях хімічної промисловості [12]. Оксиди, що містять два або більше різних катіонів металів, відомі як змішані оксиди металів. Залежно від кількості катіонів вони можуть бути подвійними, потрійними тощо [13]. Присутність металів із різними валентними станами зумовлює формування нових кислотних або основних центрів за Льюїсом чи Бренстедом у порівнянні з тими, які спостерігаються в простих оксидах металів. У деяких випадках на поверхні твердого каталізатора можуть одночасно існувати два типи активних центрів, які діють синергічно [12]. Особливу увагу привертають тверді кислоти Льюїса на основі змішаних оксидів завдяки їхній здатності активувати гідроксильні та карбонільні функціональні групи [10, 11]. Зокрема, оксидні каталізатори, що містять іони олова, виявилися високоефективними у низці реакцій, пов’язаних із перетворенням субстратів, які отримано з біомаси. Прикладами таких процесів є ізомеризація цукрів та конверсія гексоз до алкіллактатів [14-17].

У 2009 році Молінер та співавт. продемонстрували каталітичний потенціал Sn-Beta цеоліту для ізомеризації глюкози в фруктозу, а також показали, що реакція може відбуватися у водному середовищі [18]. Подальші дослідження, проведені Холмом та колегами, виявили здатність сахарози, глюкози та фруктози, розчинених у метанолі, перетворюватися на рацемічний метиллактат з виходом до 68 % [15]. Було встановлено, що іони Sn^{4+} в цеолітній гратці здатні координувати як гідроксильні, так і кетогрупи гексоз, полегшуючи ретро-альдольне розщеплення між атомами C3 і C4 [15]. Крім того, у роботі [19] продемонстровано, що в присутності каталізатора SnO_2/Al_2O_3 відбувається практично повна конверсія дигідроксіацетону (4.5 % етанольний розчин) при 80 °C протягом 7 год з утворенням етиллактату із селективністю 67.8 %.

У цьому огляді підсумовано наші досягнення в розробці твердих кислотних та біфункціональних оксидних каталізаторів, які містять діоксид олова, для процесів конверсії С5-С6 вуглеводнів як похідних біомаси до таких корисних хімічних продуктів, як левулінова кислота та естери молочної і гліколевої кислот.

У сучасній практиці синтезу олововмісних оксидних систем виділяють два основних підходи. Перший передбачає введення прекурсору олова безпосередньо у вихідний гель, що реалізується, зокрема, у золь-гель або гідротермальних процесах. Другий підхід полягає в осадженні іонів олова на попередньо підготовлений носій. Обрана стратегія синтезу істотно впливає на природу утворених активних центрів, які можуть відрізнятися типом (відкриті або закриті), ступенем гідратації (гідратовані чи дегідратовані), а також локалізацією (включені до каркаса чи представлені позакаркасними оксидами). Від цих характеристик безпосередньо залежать властивості каталізатора, зокрема його активність, селективність та стабільність.

Атоми олова характеризуються електронною конфігурацією $4d^{10}5s^25p^2$ і можуть перебувати в ступенях окиснення +2 та +4. Коли олово вбудовується в оксидний каркас, електрони орбіталей 5s і 5p беруть участь в утворенні ковалентних зв'язків із атомами Оксигену в структурі матеріалу. Внаслідок різниці в електронегативностях відбувається зміщення електронної густини у бік атомів Оксигену, що призводить до формування залишкового позитивного заряду на атомі олова. Таким чином, на іонах олова виникає кислотний центр Льюїса, тоді як атоми оксигену виявляють слабкоосновні властивості.

У наших дослідженнях [20-24] вперше було показано, що під час золь-гель синтезу при допуванні системи ZrO_2–SiO_2 катіонами олова на її поверхні формуються суперкислотні центри, які характеризуються значеннями функції Гаммета до H_0 = –14.52 (табл. 1).

Таблиця 1. Склад, текстурні та кислотні характеристики змішаних оксидів, одержаних золь-гель методом

Зразок	Склад, ат. %	Питома поверхня, $S_{пит}$, м²/г	Об'єм пор, V, см³/г	Середній радіус пор, r, нм	Загальна кислотність, $C_{заг}$, ммоль/г	Максимальна сила кислоти, H_0
ZrO_2-SiO_2-SnO_2 (Zr:Si = 1:2)	Zr:Sn = 1:0.4	340	0.20	1.2	1.5	−14.52
	Zr:Sn = 1:1.8	240	0.15	2.6	1.0	−12.44
	Zr:Sn = 1:3.7	205	0.20	3.8	0.9	−8.2
ZrO_2-SiO_2	Zr:Si = 1:2.0	360	0.20	1.5	1.7	−11.35

Встановлено умови модифікування системи ZrO_2-SiO_2 катіонами Sn^{4+}, за яких утворюються суперкислотні центри (понад 13 %) з $H_0 = -14.52$ в потрійних оксидних системах ZrO_2-SiO_2-SnO_2 (рис. 2). При цьому концентрація сильних кислотних центрів з $H_0 = -11.35$ зростає майже вдвічі порівняно з немодифікованою системою ZrO_2-SiO_2 [24]. В роботі [24] показано, що сильні L-центри з $H_0 = -11.35$ для змішаного ZrO_2-SiO_2-SnO_2 оксиду можуть утворювати саме іони $^{IV}Sn^{4+}$.

У результаті другого підходу – осадження іонів олова на оксидний носій γ-Al_2O_3 – були синтезовані змішані оксидні системи, ZnO–SnO_2/Al_2O_3 та CeO_2–SnO_2/Al_2O_3 [25-27], які містять на поверхні слабкі кислотні й осно́вні центри та одночасно проявляють окисно-відновні властивості (табл. 2).

Дослідження кислотно-основних характеристик цих матеріалів показало, що додавання ZnO до подвійного SnO_2/Al_2O_3 оксиду сприяє формуванню зразків із поєднанням кислотних та

основних центрів на поверхні (табл. 2) [26]. Водночас введення CeO_2 до складу SnO_2/Al_2O_3 значно підвищує кислотність, зумовлюючи утворення центрів із $H_0 \leq -3.0$ [27].

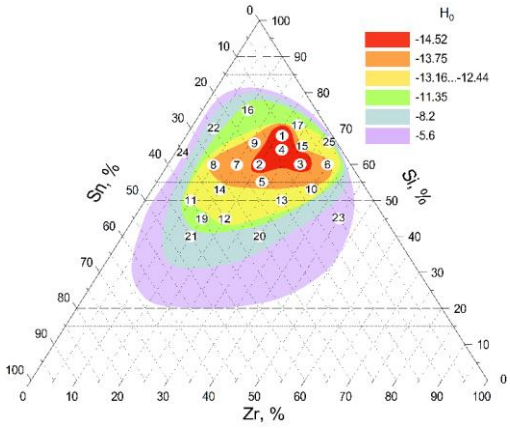

Рис. 2. Вплив складу ZrO_2-SiO_2-SnO_2 зразків на силу їх кислотних центрів ($-5.6 \geq H_0 \leq -14.52$)

Таблиця 2. Склад, текстурні та кислотно–осно́вні характеристики синтезованих зразків, одержаних методом просочення носія

Зразок	Склад, мас. %	Питома поверхня, $S_{пит.}$, м^2/г	Середній об'єм пор, V, см^3/г	Середній діаметр пор, $D_{пор}$, нм	Максимальна концентрація		Загальна концентрація, $C_{заг}$, ммоль/г	
					к.ц.*, H_0	о.ц.*, H_-	к.ц.	о.ц.
SnO_2/Al_2O_3	5 % SnO_2	270	0.7	11	+1.5	–	1.	–
ZnO-SnO_2/Al_2O_3	10 % SnO_2, 5 % ZnO	230	0.65	11	+3.3	+7.2	1.3	0.6
CeO_2-SnO_2/Al_2O_3	10 % SnO_2, 5 % CeO_2	200	0.61	12.4	−3.0	–	0.8	–

*к.ц. – кислотні центри, о.ц. – осно́вні центри

Для дослідження фізико-хімічних характеристик олововмісних потрійних оксидів використовували такі сучасні методи, як рентгенофазовий аналіз, твердотільна ЯМР спектроскопія на ядрах ^{119}Sn, УФ-Вид і рентгенівська фотоелектронна спектроскопії.

Наявність кристалічних частинок SnO_2 із концентрацією, що перевищує межу детектування (> 0.5 мас. %) [28], може бути підтверджена методом рентгенофазового аналізу. Так, для зразків ZrO_2–SiO_2–SnO_2 (69 % SnO_2) та SnO_2/Al_2O_3 (25 % SnO_2) спостерігаються рефлекси при $2\theta = 26.6°; 33.9°; 38.0°$ та $51.8°$ (рис. 3, крива *а*), які є характерними для тетрагональної модифікації кристалічного SnO_2 зі структурою рутилу [29]. Водночас атоми Sn, які ізоморфно включені у каркас оксидного носія (як у тетраедричній, так і в октаедричній координації), безпосередньо не виявляються методом рентгенівської дифракції (рис. 3, крива *б*). Відсутність на рентгенограмі вузьких піків, притаманних діоксиду олова, свідчить про високу дисперсність SnO_2 на поверхні або в об'ємі матриці змішаних оксидів.

Стан катіонів Sn^{4+} в оксидній матриці може бути визначений за допомогою електронної спектроскопії дифузного відбиття. У кристалічній структурі SnO_2 іони станиму мають октаедричну координацію, перебуваючи в оточенні шести атомів кисню, що відповідає їхньому максимальному координаційному числу. До цього типу структур належать полімерні утворення

SnO_x у простому оксиді олова, а також гідратовані іони Sn^{4+}, інтегровані, наприклад, у каркас цеолітної матриці.

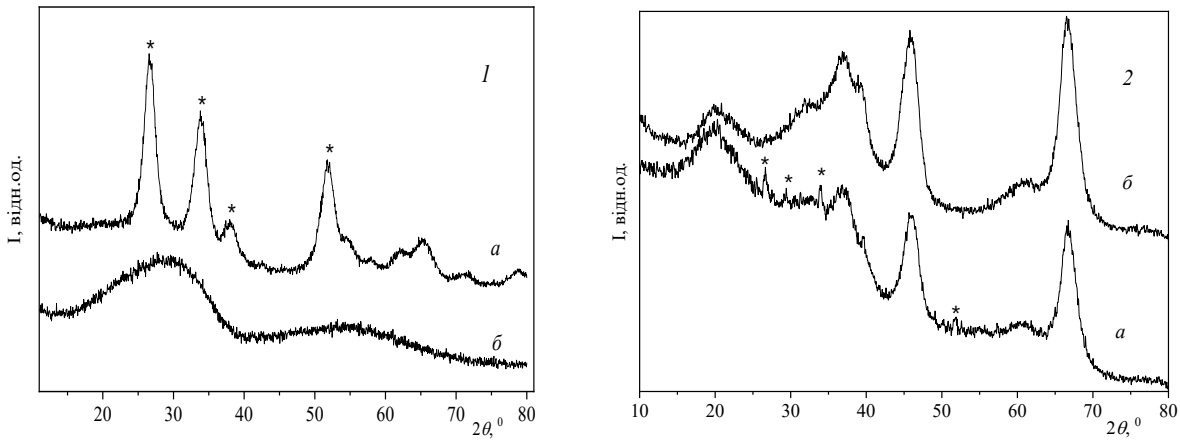

Рис. 3. Дифрактограми зразків *1* - ZrO_2-SiO_2-SnO_2: *а* – 69 % SnO_2 та *б* – 20 % SnO_2; *2* - SnO_2/Al_2O_3: *а* – 25 % SnO_2 і ZnO-SnO_2/Al_2O_3; *б* – 10 % SnO_2. * - SnO_2 (крист.)

В УФ-спектрах синтезованих зразків такі $^{VI}Sn^{4+}$ іони характеризуються наявністю смуги поглинання в діапазоні 250-300 нм (рис. 4 а). Полімерні структури SnO_x та гідратовані іони $^{VI}Sn^{4+}$ не містять відкритих координаційних зв'язків, що перешкоджає їхній здатності взаємодіяти з гідроксильними та кетонними групами карбогідратів і, як наслідок, знижує їх каталітичну активність в реакціях конверсії моноцукрів.

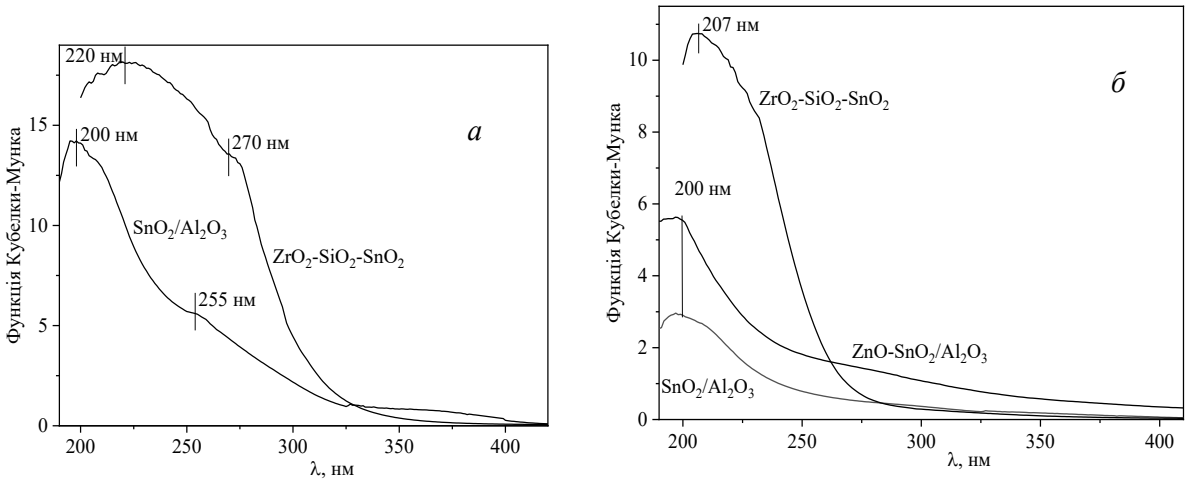

Рис. 4. Перераховані УФ-Вид спектри дифузного відбиття для зразків: *а* - ZrO_2-SiO_2-SnO_2 (69 % SnO_2) та SnO_2/Al_2O_3 (25 % SnO_2); *б* - ZrO_2-SiO_2-SnO_2 (20 % SnO_2); SnO_2/Al_2O_3 (20 % SnO_2) та ZnO-SnO_2/Al_2O_3 (10 % SnO_2)

Наявність смуг поглинання при 206 та 220 нм у спектрах синтезованих олововмісних змішаних оксидів (рис. 4 б) свідчить про присутність у їх матриці ізольованих тетраедрично- та октаедрично-координованих іонів Sn^{4+}, які можна віднести відповідно до кислотних центрів Бренстеда та Льюїса [30, 31]. Положення максимуму поглинання залежить від розміру кристалітів SnO_2: зі збільшенням розмірів частинок спостерігається зсув у бік довших хвиль. Каталітично активними вважаються іони $^{IV}Sn^{4+}$, що утворюють чотири або менше координаційних зв'язки з носієм. Така структура забезпечує можливість взаємодії з електронодонорними функціональними групами, зокрема карбонільними. Висока чутливість

методу електронної спектроскопії дифузного відбиття дозволяє фіксувати навіть низькі концентрації SnO_2: так, у роботі [28] було запропоновано межу виявлення на рівні 0.1 мас. % у складі цеоліту.

За даними оптичної спектроскопії дифузного відбиття на поверхні SnO_2/Al_2O_3 та $ZnO\text{-}SnO_2/Al_2O_3$ зразків присутні ізольовані іони олова $^{IV}Sn^{4+}$ в тетраедричному оточенні аніонами кисню, а визначена енергія ширини забороненої зони ~ 4.8 еВ свідчить про формування спільних зв'язків Sn-O-Al (рис. 4 б). Енергія ширини забороненої зони для зразка $CeO_2\text{-}SnO_2/Al_2O_3$ становить ~ 3.25 еВ (рис. 4 б), що засвідчує формування фази CeO_2.

Визначення координаційного стану іонів олова в потрійних оксидах може здійснюватися також шляхом структурного аналізу зразків за допомогою MAS ЯМР спектроскопії за ядрами ^{119}Sn. Зазвичай октаедрично координований SnO_2 (каситерит) дає чіткий сигнал при 604.3 ppm (рис. 5 а). Хімічний зсув для Sn(IV), який інтегровано, наприклад, у структуру цеолітів, залежить від природи носія, проте зазвичай спостерігається поблизу 700 ppm [32]. ^{119}Sn ЯМР спектр зразка $ZrO_2–SiO_2–SnO_2$ був розкладений на компоненти з FWHM = 108.7; 90.2; 97.6 ppm (рис. 5 б). У спектрі наявний широкий сигнал при 652 ppm, що відповідає октаедрично координованим іонам Sn^{4+} та узгоджується з даними для β-цеолітів [28]. Сигнал при 727 ppm можна віднести до гідратованих іонів олова, тоді як сигнал при 548 ppm – до іонів $^{IV}Sn^{4+}$.

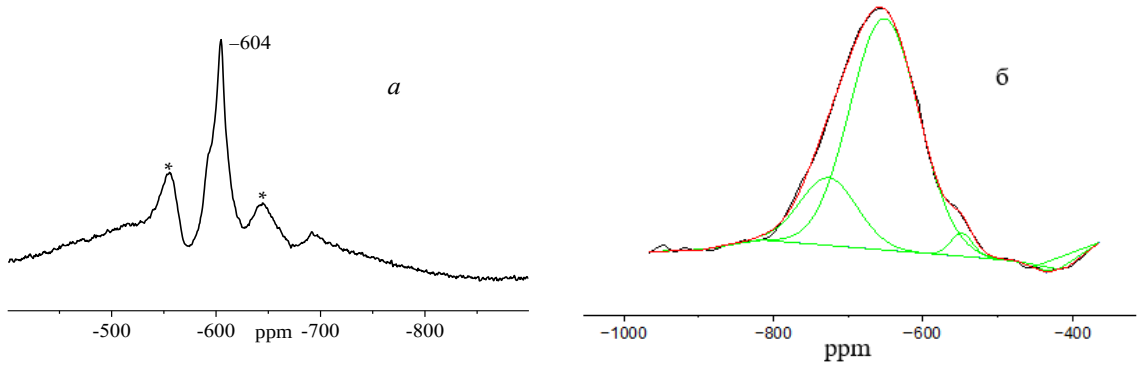

Рис. 5. ^{119}Sn MAS ЯМР спектри SnO_2 (а) та $ZrO_2\text{-}SiO_2\text{-}SnO_2$ (б)

Метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії також застосовується для визначення наявності в оксидній матриці тетраедрично-координованих іонів Sn(IV) [33]. Зазвичай енергії зв'язку в області 487.3–487.4 еВ та 495.7–495.8 еВ відповідають фото-електронам $3d_{5/2}$ та $3d_{3/2}$ відповідно для Sn(IV) у тетраедричному оточені. Наприклад, значення енергій зв'язку при 486.0 еВ і 494.4 еВ спостерігається для іонів станнуму в SnO_2. Для $ZrO_2\text{-}SiO_2\text{-}SnO_2$ оксиду спектр Sn 3*d*-електронів також сформовано двома групами сигналів, що відповідають двом різним станам зв'язків Sn^{4+} в оточенні аніонів кисню (рис. 6 а). Компонента з максимумом при 486.7 еВ відповідає зв'язку [Sn–O–Sn] в октаедричній координації [33]. Енергія зв'язку Sn $3d_{5/2}$ при 487.3 еВ відповідає атому Sn(IV) в тетраедричному оточені. Ще одна компонента з максимумом при 487.9 еВ відповідає можливим спільним зв'язкам [Sn–O–Zr–O–Si], [Zr–O–Sn–O–Zr] або [Zr–O–Sn–O–Si] в дослідженому зразку. В роботі [24] запропоновано структурну модель кислотного центра Льюїса на поверхні $ZrO_2–SiO_2–SnO_2$ оксиду, в якій передбачено, що $^{IV}Sn^{4+}$ можуть створювати сильні L-центри з $H_0 = -11.35$.

Треба сказати, що для глибшого розуміння природи, ідентифікації та характеристики іонів Sn в потрійних оксидах слід застосовувати різні методи аналізу, зіставляючи результати між собою. Також під час каталітичної реакції можуть відбуватися зміни станів Sn, зокрема переходи

між «відкритою» та «закритою» конфігураціями, зміна стану гідратації чи міграція атома олова. З цією метою перспективними є дослідження олововмісних каталізаторів у реакційних умовах.

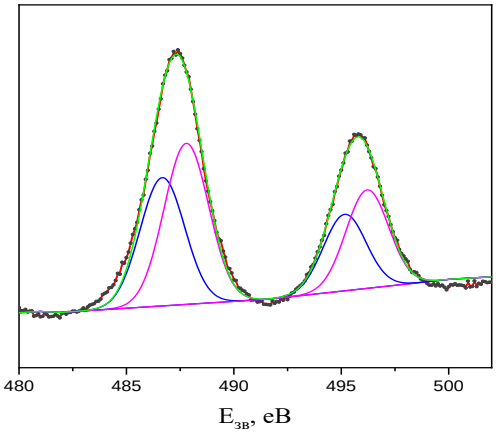

Рис. 6. РФЕ-спектри Sn3*d*–електронів зразка ZrO_2-SiO_2-SnO_2

Було встановлено, що кислотні/осно́вні центри Бренстеда та Льюїса, які присутні на поверхні олововмісних оксидів, сприяють ефективному перетворенню моноцукрів в наступних реакціях: конверсія дигідроксиацетону до метиллактату $C_3H_6O_3 + CH_3OH \rightarrow C_4H_8O_3 + H_2O$ [34]; перетворення фруктози до етил- та метиллактатів $C_6H_{12}O_6 + 2ROH \rightarrow 2C_3H_5O_3R + 2H_2O$, де R – -$CH_3$ або -C_2H_5 [25-26, 35-36]; конверсія фруктози до левулінової та мурашиної кислот за реакцією $C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_5H_8O_3 + CH_2O_2 + H_2O$ [37]; окиснення ксилози з одержанням метиллактату та метилгліколату $C_5H_{10}O_5 + 2CH_3OH + 1/2O_2 \rightarrow C_4H_8O_3 + C_3H_6O_3 + 2H_2O$ [27].

В промисловості метил- і етиллактати одержують естерифікацією молочної кислоти відповідним спиртом в присутності мінеральних кислот [38]. У 2020 році виробництво алкіллактатів у світі становило більше ніж 3500 тис. тон [39]. Етиллактат використовується як ароматизатор у парфумерії та як розчинник, що здатний розчиняти целюлозу та багато смол [40]. Він виступає вихідною речовиною для одержання таких багатотоннажних хімічних продуктів як етилакрилат, пропандіол та ін. Метиллактат використовують як один з компонентів у виробництві фармацевтичних засобів і агрохімічних продуктів, або як проміжна речовина для синтезу різноманітних хімічних похідних таких як, наприклад, похідні ацетилу, аміду та естерів, зокрема, відомий гербіцид – карбетамід [41]. Також алкіллактати можуть бути вихідним матеріалом для одержання лактиду, причому вони є більш стабільними в порівнянні з молочною кислотою [42].

В роботі [34] показано, що каталізатор SnO_2/Al_2O_3 (5 мас. % діоксиду олова) у проточному режимі з 96 % конверсією перетворює дигідроксиацетон, найпростіший моноцукор, до метиллактату (селективність 90 мол. %) в умовах реакції: 10 % розчин дигідроксиацетону в метанолі, 160 °C/1.0 МПа, швидкість подачі 4 ммоль $C_3H_6O_3/г_{кат}$ $год^{-1}$.

Каталізатор ZnO-SnO_2/Al_2O_3 (10 мас. % діоксиду олова) ефективно каталізує трансформацію фруктози до етиллактату ($C_5H_{10}O_3$) за визначених умов: 160 °C, 13 % розчин фруктози у 98 % етанолі, автоклав з обертанням 60 об/хв [26, 35]. Вихід етиллактату (ЕЛ) складає 56 % при 100 % конверсії фруктози, що підтверджено ^{13}C ЯМР спектрами (рис. 8).

Цей же каталізатор ZnO-SnO_2/Al_2O_3, виявився ефективним для одержання метиллактату ($C_4H_8O_3$) з фруктози [25, 36]. Визначено умови повної конверсії фруктози до метиллактату: 4.8 %

розчин фруктози в 80 % метанолі, 180 °С/3.0 МПа, навантаження на каталізатор 1.5 ммоль $C_6H_{12}O_6$/мл$_{кат}$ год$^{-1}$ при часі контакту 11 хв. Вихід метиллактату при цьому склав 70 % (табл. 3). Що важливо, в цих умовах не утворюється побічний продукт кислотної дегідратації – 5-гідроксиметилфурфурол, а лише проміжна сполука альдольної деконденсації – диметилацеталь піровиноградного альдегіду.

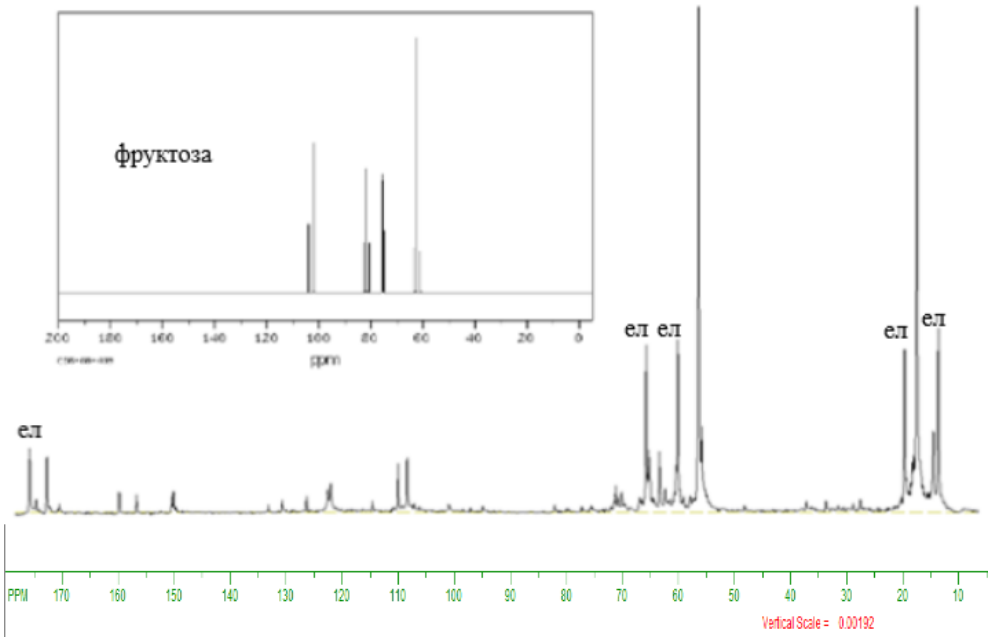

Рис. 8. ^{13}С ЯМР спектр продуктів конверсії фруктози на $ZnO\text{-}SnO_2/Al_2O_3$ каталізаторі

Таблиця 3. Склад продуктів перетворення фруктози до метиллактату на каталізаторі $ZnO\text{-}SnO_2/Al_2O_3$ в проточному режимі

Каталізатор	Продукти реакції, моль%			Вихід метиллактату,%
	метиллактат	5-ГМФ*	ПАДА*	
$ZnO\text{-}SnO_2/Al_2O_3$ (10 % SnO_2, 5 % ZnO	71	0	15	71

*5–ГМФ – 5-гідроксиметилфурфурол; ПАДА – диметилацеталь піровиноградного альдегіду

Левулінова кислота є прекурсором для виробництва широкого спектра таких хімічних сполук, як естери левулінової кислоти, γ-валеролактон, акрилова кислота, 1,4-пентандіол, ангеліка-лактон, 2-метилтетрагідрофуран, δ-амінолевулінова кислота тощо [43, 44]. Мурашина кислота – хімічний продукт, що використовується у виробництві формальдегіду, каучуку, пластифікаторів, фармацевтичних препаратів та текстилю [45].

Наразі напівкомерційне виробництво левулінової та мурашиної кислот із целюлозної сировини базується на Biofine процесі з використанням гомогенного каталізатора – розведеної сірчаної кислоти, в результаті якого одержують 70÷80 % виходи левулінової кислоти від теоретично можливого, а залишок складають мурашина кислота та смоли [44].

Механізм утворення левулінової та мурашиної кислот з фруктози включає дві стадії: перша - відбувається дегідратація фруктози на кислотних центрах Бренстеда, що присутні на поверхні $ZrO_2\text{-}SiO_2\text{-}SnO_2$ каталізатора, через циклічні [46] або ациклічні [47] проміжні продукти з утворенням 5-гідроксиметилфурфуролу; друга - на кислотних центрах Льюїса 5-гідрокси-

метилфурфурол регідратується до мурашиної та левулінової кислот. Конверсія фруктози на суперкислотному ZrO_2-SiO_2-SnO_2 каталізаторі становить > 99 % (рис. 7). При 180 °C за 3.5 год на ZrO_2-SiO_2-SnO_2 оксиді (0.2 ваг. %) при повній конверсії фруктози основними продуктами реакції є мурашина (90 мол. %) та левулінова (80 мол. %) кислоти (рис. 7) [37]. Невелику кількість каталізатора можна пояснити тим, що на його поверхні присутні суперкислотні центри з H_0 = -14.52.

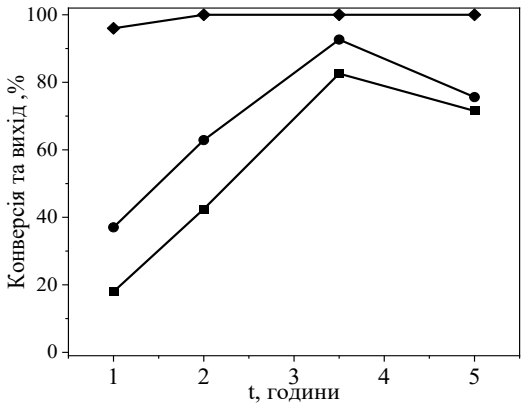

Рис. 7. Конверсія фруктози (♦) та вихід продуктів (● - мурашина, ■ - левулінова кислоти) залежно від часу проведення реакції при 180 °C на ZrO_2-SiO_2-SnO_2 (20 % розчин фруктози у воді, каталізатор:фруктоза = 1:20 ваг. %)

В цілому перетворення фруктози на різних центрах олововмісних каталізаторів можна представити наступною схемою (рис. 8):

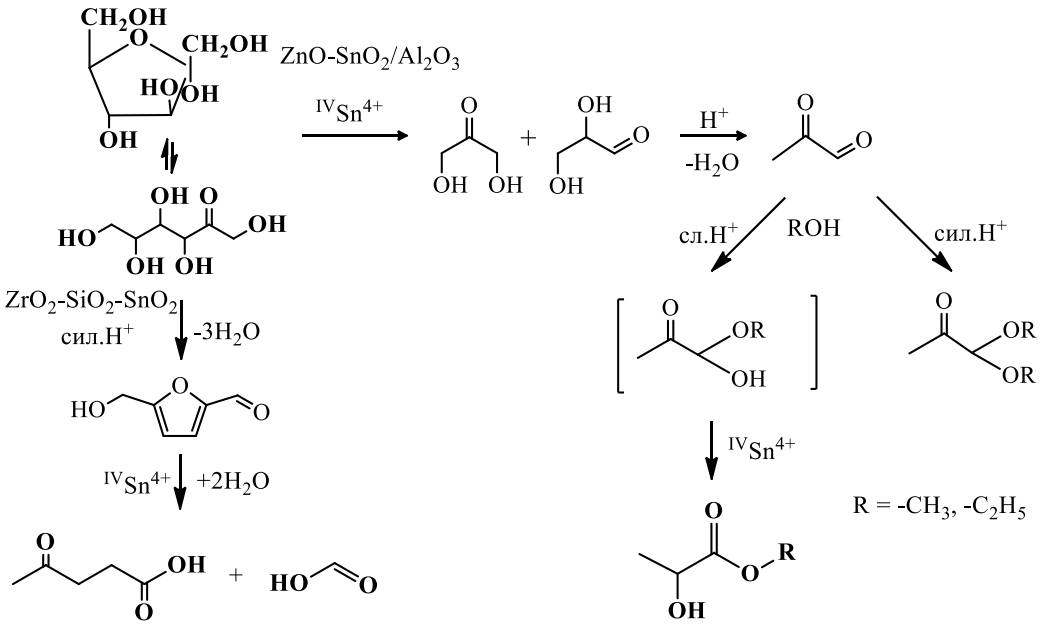

Рис. 8. Перетворення фруктози на кислотних центрах Sn-вмісного каталізатора

Для перетворення ксилози, одного з найпоширеніших моноцукрів у природі [48], з одержанням естерів молочної та гліколевої кислот було розроблено біфункціональний CeO_2-SnO_2/Al_2O_3 (10 мас. % SnO_2) каталізатор [27]. Визначено, що в проточному режимі (4 % розчин ксилози в 70 % водному метанолі, 3.0 MPa, L = 3.5 ммол $C_5H_{10}O_5$/$г_{кат}$ $год^{-1}$, у потоці

повітря) при 190 °C відбувається повна конверсія ксилози з виходом метиллактату (42 %) та метилгліколяту (24 %) за запропонованою схемою (рис. 9). Пряме перетворення ксилози до естерів слідує складній каскадній реакційній схемі, що включає принаймні чотири реакції. Іони $^{IV}Sn^{4+}$, як кислотні центри Льюїса, сприяють альдольній деконденсації ксилози з утворенням гліцеральдегіду та гліколевого альдегіду. Надалі з гліцеральдегіду в результаті ряду каскадних реакційних маршрутів утворюється метиллактат. А гліколевий альдегід в середовищі метанолу селективно окислюється вихідним каталізатором–окисником (CeO_2) до метилгліколяту.

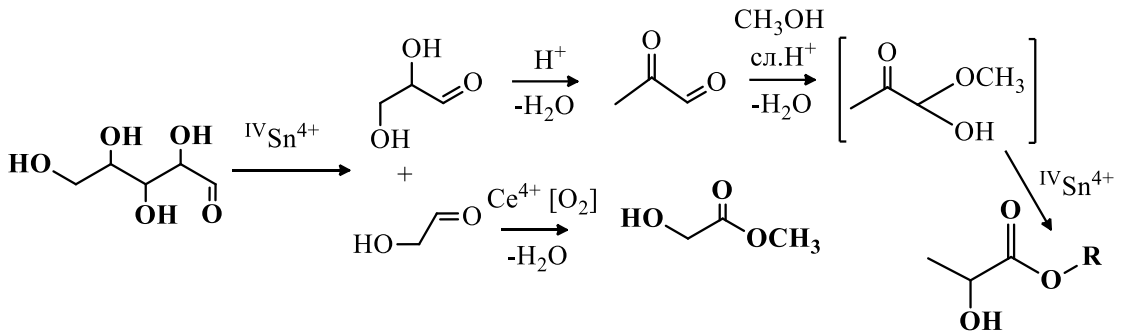

Рис. 9. Перетворення ксилози на біфункціональному CeO_2-SnO_2/Al_2O_3 каталізаторі

Однією з причин зниження селективності та швидкої дезактивації олововмісних каталізаторів є поступове вимивання іонів Sn^{4+}, що, зокрема, спостерігається у цеолітах [49]. Однак, за даними рентген-флуоресцентного аналізу (Elva X) вихідного та відпрацьованого (30 год) SnO_2/Al_2O_3 каталізатора, вимивання іонів олова під час перетворення метанольних розчинів фруктози не спостерігалось. Іншим чинником, який призводить до дезактивації каталізатора, є утворення полімерних гумінових сполук, що блокують активні $^{IV}Sn^{4+}$ L-центри [50]. Регенерацію відпрацьованих ZnO-SnO_2/Al_2O_3 і CeO_2-SnO_2/Al_2O_3 каталізаторів проводили двома способами: прожарюванням при 500 °C упродовж 2 год або промиванням водою в проточному режимі при 120 °C і тиску 1.5 МПа до повного знебарвлення промивної рідини. Каталізатор ZrO_2-SiO_2-SnO_2 прожарювали при 550 °C протягом 1 год для видалення органічних залишків, після чого його можна було повторно використовувати. В обох випадках каталізатори повністю відновлювали свою активність.

Таким чином, каталізатори на основі діоксиду олова мають значний потенціал у реакціях перетворення біомаси. Наразі ведуться дослідження з розробки нових Sn-вмісних оксидів, які б поєднували високу селективність і стабільність, що особливо важливо для їх можливого промислового застосування.

Література

1. Byrum Z. Fossil Fuels Are in Everything from Plastics to Makeup, but Cleaner Alternatives Are Emerging, 2024. Available online: https://www.wri.org/insights/defossilizing-us-chemical-production#:~:text= From %20crayons%2C%20cosmetics%20and%20carpeting,and%20eye%20irritation%20and%20cancer%20
2. Hattori H. Solid Acid Catalysts: Roles in Chemical Industries and New Concepts. *Top. Catal.*, 2010, **53**, 432–438.
3. Кухар В.П. Біоресурси - потенційна сировина для промислового органічного синтезу. *Біотехнологія*, 2008, **1**(1), 12–27.
4. Sengupta D., Pike R.W. Chemicals from Biomass. In: Chen WY., Suzuki T., Lackner M. (eds.) Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation. – Springer, New York, NY, 2015.

5. Хімічна промисловість. Ukraine Invest. Available online: https://ukraineinvest.gov.ua/industries/chemicals/
6. Carus M., Raschka A. Renewable carbon is key to a sustainable and future-oriented chemical industry. *Nova-Paper#10*, 2018-08, 1–10. Available online: https://www.researchgate.net/publication/329790481
7. Werpy T., Petersen G. Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I – Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas; U.S. Department of Energy: Washington, DC, USA. 2004, **1**, 1–69. Available online: https://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35523.pdf
8. Holladay J.E., White J.F., Bozell J.J., Johnson D. Top Value Added Chemicals from Biomass-Volume II, Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin, *U.S. Department of Energy:* Washington, DC, USA. 2007, **2**, 1–79. Available online: https://www.pnnl.gov/main/publications /external/ technical_reports/PNNL-16983.pdf
9. Top Value Added Chemicals: The Biobased Economy 12 Years Later. 2017. Available online: https://communities.acs.org/t5/GCI-Nexus-Blog/Top-Value-Added-Chemicals-The-Biobased-Economy-12-Years-Later/ba-p/15759
10. Hattori H., Ono Y. Solid Acid Catalysis (1st ed.). Jenny Stanford Publishing. 2015, 530 p.
11. Catalyst Market. Available online: https://www.precedenceresearch.com/catalyst-market
12. Tanabe K., Holderich W.F. Industrial application of solid acid-base catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 1999, **181**, 399–434.
13. Tanabe K. New solid acids and bases – their catalytic properties.– Elsevier, Amsterdam, 1990, 364 p.
14. Gupta P., Paul S. Solid acids: Green alternatives for acid catalysis. *Catalysis Today*, 2014, **236***(*B, 1), 153–170.
15. Holm M.S., Saravanamurugan S., Taarning E. Conversion of sugars to lactic acid derivatives using heterogeneous zeotype catalysts. *Science*, 2010, **328**, 602–605.
16. Tolborg S., Sadaba I., Osmundsen C.M., Fristrup P., Holm M.S., Taarning E. Tin-containing silicates: alkali salts improve methyl lactate yield from sugars. *ChemSusChem*, 2015, **8**(4), 613–617.
17. Zhang J., Wang L., Wang G., Chen F., Zhu J., Wang Ch., Bian Ch., Pan Sh., Xiao F.-Sh. Hierarchical Sn-Beta zeolite catalyst for the conversion of sugars to alkyl lactates. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2017, **5**(4), 3123–3131.
18. Moliner M., Roman-Leshkov Y., Davis M.E. Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2010, **107**, 6164–6168.
19. Pighin E.; Diez V.K.; Di Cosimo J.I. Synthesis of ethyl lactate from triose sugars on Sn/Al_2O_3 catalysts. *Appl. Catal. A.*, 2016, **517**, 151–160.
20. Прудіус С.В., Гес Н.Л., Трачевський В.В., Брей В.В. Синтез та вивчення нового суперкислотного ZrO_2–SiO_2–SnO_2 оксиду. *Доповіді НАН України*, 2019, **11**, 73–80.
21. Prudius S.V., Hes N.L., Trachevskiy V.V., Khyzhun O.Yu., Brei V.V. Superacid ZrO_2–SiO_2–SnO_2 mixed oxide: synthesis and study. *Chemistry and Chemical Technology*, 2021, **15**(3), 336–342.
22. Трачевський В.В., Прудіус С.В., Милін А.М. Структурно-функціональна самоорганізація системи ZrO_2–SiO_2:Sn(IV). *Український хімічний журнал*, 2021, **87**(12), 121–136.
23. Prudius S.V., Hes N.L., Inshina O.I., Khyzhun O.Yu. Synthesis and investigation of ZrO_2-SiO_2 oxide alloyed with Sn(IV) ions. *Materials Science*, 2022, **58**(1), 80–88.
24. Inshina O.I., Prudius S.V., Brei V.V. Superacid L-sites on the surface of ternary ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3 and ZrO_2-SiO_2-SnO_2 oxides. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2022, **58**(4), 269–275.
25. Prudius S.V., Hes N.L., Mylin A.M., Brei V.V. Continuous conversion of fructose into methyl lactate over SnO_2-ZnO/Al_2O_3 catalyst. *Journal of Chemistry and Technologies*, 2021, **29**(1), 1–9.
26. Prudius S.V., Hes N.L., Brei V.V. Conversion of D-Fructose into Ethyl Lactate Over a Supported SnO_2–ZnO/Al_2O_3. *Colloids Interfaces*, 2019, **3**(16), 1–8.
27. Prudius S.V., Hes N.L., Zhuravlov A.Yu., Brei V.V. Oxidation of xylose – methanol mixture into methyl lactate and methyl glycolate over CeO_2–SnO_2/Al_2O_3 catalyst. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2024, **15**(3), 340–348.

28. Dijkmans J., Dusselier M., Gabriëls D., Houthoofd K., Magusin P.C.M.M., Huang Sh., Pontikes Y., Trekels M., Vantomme A., Giebeler L., Oswald S., Sels B.F. Cooperative Catalysis for Multistep Biomass Conversion with Sn/Al Beta Zeolite. *ACS Catal.*, 2015, **5**(2), 928–940.
29. Batzill M., Diebold U. The surface and materials science of tin oxide. *Prog. Surf. Sci.*, 2005, **79**(2–4), 47–154.
30. Manjunathan P., Marakatti V.S., Chandra P., Kulal A.B., Umbarkar Sh.B., Ravishankar R., Shanbhag G.V. Mesoporous tin oxide: An efficient catalyst with versatile applications in acid and oxidation catalysis. *Catal. Today.*, 2018, **309**(1), 61–76.
31. Bermejo-Deval R., Assary R.S., Nikolla E., Moliner M., Román-Leshkov Y., Hwang S.-J., Palsdottir A., Silverman D., Lobo R.F., Curtiss L.A., Davis M.E. Metalloenzyme-like catalyzed isomerizations of sugars by Lewis acid zeolite. *PNAS*, 2012, **109**(25), 9727–9732.
32. Bermejo-Deval R., Gounder R., Davis M.E Framework and Extraframework Tin Sites in Zeolite Beta React Glucose Differently. *ACS Catal*., 2012, **2**, 2705−2713.
33. Dai W., Wang Ch., Tang B., Wu G., Guan N., Xie Z., Hunger M., Li L. Lewis Acid Catalysis Confined in Zeolite Cages as a Strategy for Sustainable Heterogeneous Hydration of Epoxides. *ACS Catal.*,2016, **6**(5), 2955–2964.
34. Hes N.L., Mylin A.M., Prudius S.V. Catalytic Conversion of Dihydroxyacetone to Methyl Lactate Over SnO_2/Al_2O_3 Catalysts. *Theor. Exp. Chem.*, 2023, **59**, 302–306.
35. Прудіус С.В., Вислогузова Н.М., Брей В.В. Конверсія *D*-фруктози в етиллактат на SnO_2-вмісних каталізаторах. *Хімія, фізика та технологія поверхні*, 2019, **10**(1), 67–74.
36. Патент №128002, Україна. Гес Н.Л., Прудіус С.В., Брей В.В. Спосіб одержання метиллактату з фруктози. 2024.
37. Hes N.L., Mylin A.M., Prudius S.V. Catalytic production of levulinic and formic acids from fructose over superacid ZrO_2–SiO_2–SnO_2 catalyst. *Colloids Interfaces*, 2022, **6**(1), 4.
38. Patent 012606A1, WO. Hottois D., Bruneau A., Bogaert J.-Ch., Coszach Ph. Continuous process for obtaining a lactic ester. 2010.
39. Industry Insights. 2024. Available online: https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/bio-solvents-market
40. Pereira C.S.M., Silva V.M.T.M., Rodrigues A.E. Ethyl lactate as a solvent: Properties, applications and production processes – a review. *Green Chem.*, 2011, **13**, 2658–2671.
41. Aqar D.Y., Rahmanian N., Mujtaba I.M. Methyl lactate synthesis using batch reactive distillation: Operational challenges and strategy for enhanced performance. *Separation and Purification Technology*, 2016, **158**, 193–203.
42. Варварін А.М., Левицька С.І., Милін А.М., Брей В.В. Парофазна конверсія метиллактату до лактиду на TiO_2/SiO_2 каталізаторі за зниженого тиску. *Каталіз та нафтохімія*, 2020, **30**, 38–42.
43. Thapa I., Mullen B., Saleem A., Leibig C., Baker R.T., Giorgi J.B. Efficient Green Catalysis for the Conversion of Fructose to Levulinic Acid. *Appl. Catal. A.*, 2017, **539**, 70–79.
44. Hayes D.J., Fitzpatrick S., Hayes M.H.B., Ross J.R.H. The Biofine Process – Production of Levulinic Acid, Furfural, and Formic Acid from Ligno cellulosic Feed stocks. *Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions*, 2006, **1**, 139–163.
45. Reutemann W., Kieczka H. Formic Acid. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem*., 2000, 1–22.
46. Fusaro M.B., Chagnault V., Poste D. Reactivity of D-fructose and D-xylose in acidic media in homogeneous phases. *Carbohydr. Res.*, 2015, **409**, 9–19.
47. Van Putten R.-J. Experimental and modelling studies on the synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from sugar. *Green Chemical Reaction Engineering*, 2015, 374.
48. Chen Y., Dong B., Qin W., Xiao D. Xylose and cellulose fractionation from corncob with three different strategies and separate fermentation of them to bioethanol. *Bioresour. Technol*., 2010, **101**, 7005–7010.

49. Martinez-Espin J.S., Tolborg S., Bai Y., Andersen N.N.N., Katerinopoulou A., Hansen L.P., Nielsen U.G., Taarning E. Deactivation and Reductive Regeneration of Sn-Beta for Liquid-Phase Biomass Conversion. *ACS Catal.*, 2024, **14**(11), 8203–8219.
50. Shi N., Liu Q., Cen H., Ju R., He X., Ma L. Formation of humins during degradation of carbohydrates and furfural derivatives in various solvents. *Biomass Convers. Biorefin*., 2020, **10**, 277–287.

References

1. Byrum Z. Fossil Fuels Are in Everything from Plastics to Makeup, but Cleaner Alternatives Are Emerging, 2024. Available online: https://www.wri.org/insights/defossilizing-us-chemical-production#: ~:text= From%20crayons%2C%20cosmetics%20and%20carpeting,and%20eye%20irritation%20and%20cancer%20
2. Hattori H. Solid Acid Catalysts: Roles in Chemical Industries and New Concepts. *Top. Catal.*, 2010, **53**, 432–438.
3. Kukhar V.P. Bioresources - potential raw materials for industrial organic synthesis. *Biotechnology*, 2008, **1**(1), 12–27. [in Ukrainian].
4. Sengupta D., Pike R.W. Chemicals from Biomass. In: Chen WY., Suzuki T., Lackner M. (eds.) Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation. Springer, New York, NY, 2015.
5. Chemical industry. Ukraine Invest. Available online: https://ukraineinvest.gov.ua/industries/chemicals/ [in Ukrainian].
6. Carus M., Raschka A. Renewable carbon is key to a sustainable and future-oriented chemical industry. *Nova-Paper#10*, 2018-08, 1-10. Available online: https://www.researchgate.net/publication/329790481
7. Werpy T., Petersen G. Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I – Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas; *U.S. Department of Energy*: Washington, DC, USA. 2004, **1**, 1–69. Available online: https://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35523.pdf
8. Holladay J.E., White J.F., Bozell J.J., Johnson D. Top Value Added Chemicals from Biomass-Volume II, Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin, *U.S. Department of Energy:* Washington, DC, USA. 2007, **2**, 1–79. Available online: https://www.pnnl.gov/main/publications/ external/technical_reports/PNNL-16983.pdf
9. Top Value Added Chemicals: The Biobased Economy 12 Years Later. 2017. Available online: https://communities.acs.org/t5/GCI-Nexus-Blog/Top-Value-Added-Chemicals-The-Biobased-Economy-12-Years-Later/ba-p/15759
10. Hattori H., Ono Y. Solid Acid Catalysis (1st ed.). Jenny Stanford Publishing, 2015, 530 p.
11. Catalyst Market. Available online: https://www.precedenceresearch.com/catalyst-market
12. Tanabe K., Holderich W.F. Industrial application of solid acid-base catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 1999, **181**, 399–434.
13. Tanabe K. New solid acids and bases – their catalytic properties. Elsevier, Amsterdam, 1990, 364 p.
14. Gupta P., Paul S. Solid acids: Green alternatives for acid catalysis. *Catalysis Today*, 2014, **236***(*B, 1), 153–170.
15. Holm M.S., Saravanamurugan S., Taarning E. Conversion of sugars to lactic acid derivatives using heterogeneous zeotype catalysts. *Science*, 2010, **328**, 602–605.
16. Tolborg S., Sadaba I., Osmundsen C.M., Fristrup P., Holm M.S., Taarning E. Tin-containing silicates: alkali salts improve methyl lactate yield from sugars. *ChemSusChem*, 2015, **8**(4), 613–617.
17. Zhang J., Wang L., Wang G., Chen F., Zhu J., Wang Ch., Bian Ch., Pan Sh., Xiao F.-Sh. Hierarchical Sn-Beta zeolite catalyst for the conversion of sugars to alkyl lactates. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2017, **5**(4), 3123–3131.
18. Moliner M., Roman-Leshkov Y., Davis M. E. Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2010, **107**, 6164–6168.
19. Pighin E., Diez V.K., Di Cosimo J.I. Synthesis of ethyl lactate from triose sugars on Sn/Al_2O_3 catalysts *Appl. Catal. A.*, 2016, **517**, 151–160.

20. Prudius S.V., Hes N.L., Trachevsky V.V., Brei V.V. Synthesis and study of a new superacidic ZrO_2–SiO_2–SnO_2 oxide. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*, 2019, **11**, 73–80. [in Ukrainian].
21. Prudius S.V., Hes N.L., Trachevskiy V.V., Khyzhun O.Yu., Brei V.V. Superacid ZrO_2–SiO_2–SnO_2 mixed oxide: synthesis and study. *Chemistry and Chemical Technology*, 2021, **15**(3), 336–342.
22. Trachevsky V.V., Prudius S.V., Mylin A.M. Structural and functional self-organization of the ZrO_2–SiO_2:Sn(IV) system. *Ukrainian Chemical Journal*, 2021, **87**(12), 121–136. [in Ukrainian].
23. Prudius S.V., Hes N.L., Inshina O.I., Khyzhun O.Yu. Synthesis and investigation of ZrO_2-SiO_2 oxide alloyed with Sn(IV) ions. *Materials Science*, 2022, **58**(1), 80–88.
24. Inshina O.I., Prudius S.V., Brei V.V. Superacid L-sites on the surface of ternary ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3 and ZrO_2-SiO_2-SnO_2 oxides. *Theor. Exp. Chem*., 2022, **58**(4), 269–275.
25. Prudius S.V., Hes N.L., Mylin A.M., Brei V.V. Continuous conversion of fructose into methyl lactate over SnO_2-ZnO/Al_2O_3 catalyst. *Journal of Chemistry and Technologies*, 2021, **29**(1), 1–9.
26. Prudius S.V., Hes N.L., Brei V.V. Conversion of D-Fructose into Ethyl Lactate Over a Supported SnO_2–ZnO/Al_2O_3. *Colloids Interfaces*, 2019, **3**(16), 1–8.
27. Prudius S.V., Hes N.L., Zhuravlov A.Yu., Brei V.V. Oxidation of xylose – methanol mixture into methyl lactate and methyl glycolate over CeO_2–SnO_2/Al_2O_3 catalyst. *Chemistry, physics and surface technology*, 2024, **15**(3), 340–348.
28. Dijkmans J., Dusselier M., Gabriëls D., Houthoofd K., Magusin P.C.M.M., Huang Sh., Pontikes Y., Trekels M., Vantomme A., Giebeler L., Oswald S., Sels B.F. Cooperative Catalysis for Multistep Biomass Conversion with Sn/Al Beta Zeolite. *ACS Catal.*, 2015, **5**(2), 928–940.
29. Batzill M., Diebold U. The surface and materials science of tin oxide. *Prog. Surf. Sci.*, 2005, **79**(2–4), 47–154.
30. Manjunathan P., Marakatti V.S., Chandra P., Kulal A.B., Umbarkar Sh.B., Ravishankar R., Shanbhag G.V. Mesoporous tin oxide: An efficient catalyst with versatile applications in acid and oxidation catalysis. *Catal. Today*, 2018, **309**(1), 61–76.
31. Bermejo-Deval R., Assary R.S., Nikolla E., Moliner M., Román-Leshkov Y., Hwang S.-J., Palsdottir A., Silverman D., Lobo R.F., Curtiss L.A., Davis M.E. Metalloenzyme-like catalyzed isomerizations of sugars by Lewis acid zeolite. *PNAS*, 2012, **109**(25), 9727–9732.
32. Bermejo-Deval R., Gounder R., Davis M.E Framework and Extraframework Tin Sites in Zeolite Beta React Glucose Differently. *ACS Catal*., 2012, **2**, 2705−2713.
33. Dai W., Wang Ch., Tang B., Wu G., Guan N., Xie Z., Hunger M., Li L. Lewis Acid Catalysis Confined in Zeolite Cages as a Strategy for Sustainable Heterogeneous Hydration of Epoxides. *ACS Catal.*, 2016, **6**(5), 2955–2964.
34. Hes N.L., Mylin A.M., Prudius S.V. Catalytic Conversion of Dihydroxyacetone to Methyl Lactate Over SnO_2/Al_2O_3 Catalysts. *Theor. Exp. Chem.*, 2023, **59**, 302–306.
35. Prudius S.V., Vysloguzova N.M., Brei V.V. Conversion of D-fructose to ethyl lactate on SnO_2- containing catalysts. *Surface Chemistry, Physics and Technology*, 2019, **10**(1), 67–74. [in Ukrainian].
36. Patent N128002, Ukraine. Hes N.L., Prudius S.V., Brei V.V. Method for obtaining methyl lactate from fructose. 2024. [in Ukrainian].
37. Hes N.L., Mylin A.M., Prudius S.V. Catalytic production of levulinic and formic acids from fructose over superacid ZrO_2–SiO_2–SnO_2 catalyst. *Colloids Interfaces*, 2022, **6**(1), 4.
38. Patent 012606A1, WO. Hottois D., Bruneau A., Bogaert J.-Ch., Coszach Ph. Continuous process for obtaining a lactic ester. 2010.
39. Industry Insights. 2024. Available online: https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/bio-solvents-market
40. Pereira C.S.M., Silva V.M.T.M., Rodrigues A.E. Ethyl lactate as a solvent: Properties, applications and production processes – a review. *Green Chem.*, 2011, **13**, 2658–2671.

41. Aqar D.Y., Rahmanian N., Mujtaba I.M. Methyl lactate synthesis using batch reactive distillation: Operational challenges and strategy for enhanced performance. *Separation and Purification Technology*, 2016, **158**, 193–203.
42. Varvarin A.M., Levytska S.I., Mylin A.M., Brei V.V. Vapour-phase conversion of methyl lactate into lactide over TiO_2/SiO_2 catalyst at the lowered pressure. *Catalysis and Petrochemistry,* 2020, **30**, 38–42. [in Ukrainian].
43. Thapa I., Mullen B., Saleem A., Leibig C., Baker R.T., Giorgi J.B. Efficient Green Catalysis for the Conversion of Fructose to Levulinic Acid. *Appl. Catal. A.*, 2017, **539**, 70–79.
44. Hayes D.J., Fitzpatrick S., Hayes M.H.B., Ross J.R.H. The Biofine Process – Production of Levulinic Acid, Furfural, and Formic Acid from Ligno cellulosic Feed stocks. *Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions*, 2006, **1**, 139–163.
45. Reutemann W., Kieczka H. Formic Acid. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem*., 2000, 1–22.
46. Fusaro M.B., Chagnault V., Poste D. Reactivity of D-fructose and D-xylose in acidic media in homogeneous phases. *Carbohydr. Res.*, 2015, **409**, 9–19.
47. Van Putten R.-J. Experimental and modelling studies on the synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from sugar. *Green Chemical Reaction Engineering*, 2015, 374.
48. Chen Y., Dong B., Qin W., Xiao D. Xylose and cellulose fractionation from corncob with three different strategies and separate fermentation of them to bioethanol. *Bioresour. Technol*., 2010, **101**, 7005–7010.
49. Martinez-Espin J.S., Tolborg S., Bai Y., Andersen N.N.N., Katerinopoulou A., Hansen L.P., Nielsen U.G., Taarning E. Deactivation and Reductive Regeneration of Sn-Beta for Liquid-Phase Biomass Conversion. *ACS Catal.*, 2024, **14**(11), 8203–8219.
50. Shi N., Liu Q., Cen H., Ju R., He X., Ma L. Formation of humins during degradation of carbohydrates and furfural derivatives in various solvents. *Biomass Convers. Biorefin*., 2020, **10**, 277–287.

Надійшла до редакції 29.09.2025

SnO_2-containing catalysts for conversion of monosaccharides to value-added chemical products

Svitlana V. Prudius

Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 Oleha Mudraka Str., Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: svitprud@gmail.com

The article is devoted to the review of scientific works on the use of SnO_2-containing mixed oxides as catalysts for the conversion of monosaccharides into value-added chemical products. Fossil feedstocks such as oil, coal, and natural gas, once the dominant sources for fuels and petrochemicals, are being gradually replaced by biomass and waste-derived alternatives. In particular, the study highlights the potential of sugar-based biomass as key renewable feedstocks for the synthesis of high-value-added chemicals. A detailed review is provided on catalytic strategies for biomass conversion, with a focus on heterogeneous acid and bifunctional oxide catalysts containing tin ions. These catalysts demonstrate significant promise due to their thermal stability, reusability, and reduced environmental footprint compared to traditional homogeneous acid systems. The article explores the structural, acidic, and redox properties of tin-containing mixed oxides such as ZrO_2–SiO_2–SnO_2, SnO_2/Al_2O_3, ZnO–SnO_2/Al_2O_3, and CeO_2–SnO_2/Al_2O_3, obtained via sol–gel synthesis or impregnation techniques. Special emphasis is placed on the catalytic role of Lewis and Brønsted acid sites formed by Sn^{4+} ions in tetrahedral and octahedral coordination. These active sites enable a variety of key biomass-derived transformations, including dihydroxyacetone conversion to methyl lactate, and selective production of levulinic and formic acids, esters of lactic and glycolic acids from fructose and xylose. Experimental results show high selectivity and yields under mild conditions, confirming the industrial potential of such catalysts. For example, superacid ZrO_2–SiO_2–SnO_2 allow complete fructose conversion to levulinic and formic acids with high yields (at 80÷90 mol. %). The SnO_2/Al_2O_3 catalyst (5 wt. % tin dioxide) in a flow regime converts dihydroxyacetone, the simplest monosaccharide, to methyl lactate (selectivity 90 mol. %). ZnO–SnO_2/Al_2O_3 catalyst with basic and acid centers promotes complete transformation of fructose to alkyl lactates (yields of ethyl and methyl lactates 56 % and 70 % respectively), while bifunctional CeO_2–SnO_2/Al_2O_3 catalyst enable direct transformation of xylose (100 % conversion) with yield of methyl lactate and methyl glycolate in 42 % and 24 % respectively. The multifunctional properties of Sn-containing mixed oxide catalysts - combining acidic, basic, and redox sites - open pathways for cascade reactions and integrated biomass valorization.

Keywords: tin dioxide, mixed oxides, catalyst, fructose, xylose, methyl lactate, methyl glycolate, levulinic acid