

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ СПЛАВА Pd-Cu В ПОРИСТОМ ПОЛИМЕРЕ С ПОМОЩЬЮ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ФУРФУРОЛА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ БИОМАССЫ

К.Е. Сальникова^{1,2}, В.Г. Матвеева^{1,2}, А.В. Быков²,
А.И. Сидоров², М.Г. Сульман²

¹Тверской государственной университет, г. Тверь

²Тверской государственной технический университет, г. Тверь

Была исследована разработка нового катализатора для селективного гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта на основе наночастиц сплава Pd-Cu размером около 7 нм, сформированных в недорогом, коммерчески доступном микро/мезопористом сверхсшитом полистироле. Сравнение каталитических свойств синтезированных и восстановленных (обозначенных «г») катализаторов, а также наночастиц сплава Pd-Cu и монометаллического палладия показало значительное повышение каталитических характеристик Pd-Cu/HPS-г по сравнению с другими исследованными катализаторами, что привели к конверсии фурфурола примерно 100% и селективности 95,2% для фурфурилового спирта. Это было связано с обогащением поверхности наночастиц атомами меди, нарушающими адсорбцию фуранового кольца, а также с присутствием как нулевалентных, так и катионных соединений палладия и меди, что приводит к оптимальной адсорбции водорода и фурфурола. Эти факторы наряду с исключительной стабильностью катализатора в течение десяти последовательных каталитических циклов делают его весьма перспективным в практическом применении.

Ключевые слова: *фурфурол, фурфуриловый спирт, сверхсшитый полистирол, катализатор, палладий, медь, сплав.*

Фурфуриловый спирт, как универсальный химический промежуточный продукт, полученный из биомассы лигноцеллюлозы, широко используется в химическом производстве, например, в производстве литейных смол, фармацевтических препаратов и смазочных материалов. Селективное гидрирование фурфурола до фурфурилового спирта считается очень важным промышленным процессом. В последние десятилетия улучшение характеристик катализатора для селективного гидрирования фурфурола в фурфуриловый спирт является важной темой, и ей уделяется большое внимание. Многие катализаторы на основе благородных (Pd, Pt) и неблагородных металлов (Cu, Ni и Co) были исследованы для производства фурфурилового спирта. В частности, катализаторы на

основе Cu, таких как Cu-MgO и Cu-MgO, промотированные Co, Ca или Al, смешанные оксиды Cu-Zn и другие катализаторы на основе Cu [1, p. 1186]. Гетерогенные катализаторы обычно используются при гидрировании фурфурола из-за их высокой стабильности, легкого отделения от реакционной среды и возможности вторичной переработки [2, p. 118].

Пористые сшитые полимеры продемонстрировали множество преимуществ в качестве носителей катализатора, включая контролируемую пористость и высокую прочность на растяжение, т.е. повышенную стойкость к истиранию [3, p. 1350]. Было также выявлено, что наночастицы Pd хорошо контактируют со сверхсшитым полистиролом. Исследование Pd-содержащих катализаторов на сверхсшитом полистироле показало отличные конверсию по фурфуролу и селективность по фурфуриловому спирту. Также хорошо известно, что модификация наночастиц Pd вторым металлом является отличным способом контроля пути реакции и селективности при гидрировании фурфурола путем ослабления адсорбции H₂ на Pd и изменения адсорбции фурфурола. Отравление Pd с Bi позволило гидрировать фурфурол с высокой селективностью по отношению к фурфуриловому спирту и циклопентанону. Считается, что в Pd-Bi катализатором происходит выделение активного центра, которое отвечает за повышение селективности к целевым продуктам при одновременном устранении олигомерных побочных продуктов [4, p. 184]. Медь является еще одним предпочтительным металлом для модификации наночастиц Pd. Легирование Pd и Cu приводит к более высокой реакционной способности. В случае биметаллических катализаторов Cu-Pd с сердцевиной и оболочкой было продемонстрировано, что повышенная активность может быть обусловлена уменьшением покрытия поверхности водородом, что делает большее количество каталитических центров доступными для адсорбции фурфурола.

Принимая во внимание успехи сплавов Pd-Cu в гидрировании фурфурола до фурфурилового спирта и преимущества микро/мезопористого носителя сверхсшитого полистирола в ряде реакций гидрирования, были разработаны новые гетерогенные катализаторы с наночастицами сплава Pd-Cu в порах сверхсшитого полистирола и было сделано сравнение их свойств со свойствами монометаллических наночастиц Pd. Было выявлено, что образование наночастиц сплава Pd-Cu, поверхность которых обогащена атомами Cu и содержит фракцию катионных частиц Pd и Cu, приводит к высокой конверсии фурфурола и селективности по фурфуриловому спирту, а также к повышенной активности и возможности повторного использования.

Методы и методики

В качестве носителя для Pd-Cu катализатора использовался

сверхсшитый полистирол марки MN270 из-за его высокой площади поверхности и жесткой структуры. Кроме того, сверхсшитый полистирол обладает высокой гидрофобностью и хорошим средством к углеводородам. Синтез катализатора осуществляли путем пропитки сверхсшитого полистирола раствором, содержащим ацетаты палладия и меди, с последующей обработкой Na_2CO_3 для осаждения наночастиц в порах сверхсшитого полистирола (рис. 1). Эти синтезированные образцы обозначались, как «as». Восстановление частиц Pd и Cu проводили перед каталитической реакцией в потоке водорода при 275°C . Восстановленные образцы обозначались буквой «г». Содержание Pd и Cu в катализаторах варьировали от 1 до 5 мас.% путем загрузки, сохраняя молярное соотношение Pd:Cu неизменным на уровне 1:1,7. Молярное соотношение варьировали для катализаторов, содержащих 1 и 5 мас.% Pd или Cu.

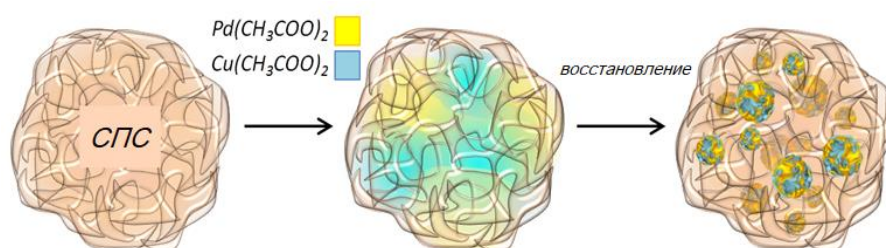


Рис. 1. Схематическое представление образования наночастиц Pd-Cu в порах сверхсшитого полистирола

Гидрирование проводилось в реакторной установке высокого давления Parr Series 5000 Multiple Reactor System (Parr Instrument, США), которая включает в себя шесть реакционных сосудов («ячеек») высокого давления из нержавеющей стали, работающих параллельно.

Процесс гидрирования проводили при непрерывном перемешивании (скорость перемешивания 1000 об/мин). В ходе реакции отбирали образцы реакционной среды для анализа. Время одного эксперимента составляло 180 мин. В типичном эксперименте 0.1 г катализатора Pd диспергировали в 24 мл изопропанола и активировали восстановлением в потоке водорода в течение 30 мин при температуре реакции ($100\text{-}140^\circ\text{C}$) и давлении (4.0-8.0 МПа) при перемешивании (1000 об/мин). После этого в реактор загружали 2 мл фурфурола и еще 24 мл растворителя.

Результаты и обсуждения

Зависимости конверсии и селективности от давления водорода и температуры реакции для образцов Pd/HPS и Pd-Cu/HPS с 3 мас.% каждой загрузки металла представлены на рисунках 2 и 3. Данные

показывают, что для всех образцов наивысшая конверсия достигается при давлении водорода 6 МПа, в то время как температуры для достижения наивысшей конверсии различаются. Для Pd-Cu/HPS-r она уже достигнута при 120°C, в то время как для трех других образцов требуется более высокая температура (140°C). Что касается селективности, то наибольшее значение достигается в начале реакции. Для Pd-Cu/HPS-r селективность остается почти неизменной до конца реакции, в то время как для других образцов она заметно падает. Для всех образцов селективность является самой высокой при давлении 6 МПа и 120°C, что определило выбор оптимальных условий реакции. Примечательно, что во всех условиях реакции конверсия и селективность выше для биметаллических катализаторов Pd-Cu по сравнению с Pd/HPS.

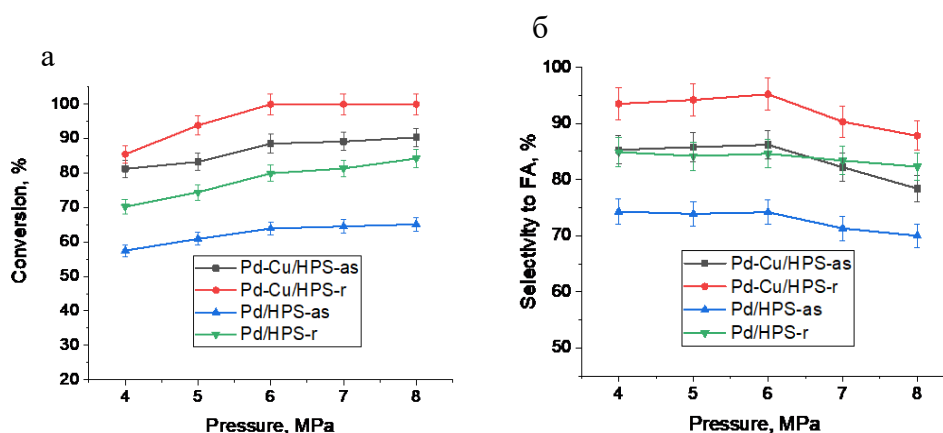


Рис. 2. Зависимости конверсии фурфуrolа (а) и селективности фурфурилового спирта (б) от давления

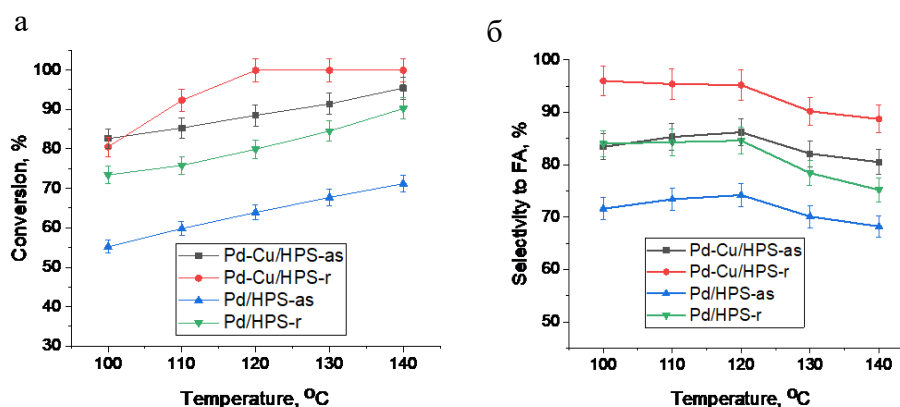


Рис. 3. Зависимости конверсии фурфуrolа (а) и селективности фурфурилового спирта (б) от температуры

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-38-90049).

Список литературы

1. Wang T., Due J., Suna Yo., Tanga X., Weic Z.-J., Zenga X., Liud Shi-Jie, Lin L. Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived furfural to furfuryl alcohol with formic acid as hydrogen donor over CuCs-MCM catalyst // Chinese Chemical Letters. 2021. V. 32(3). P. 1186–1190.
2. Nguyen-Huy Ch., Lee H., Lee J., Kwak J.H., An K. Mesoporous mixed CuCo oxides as robust catalysts for liquid-phase furfural hydrogenation // Applied Catalysis A: General. 2019. V. 571. P. 118–126.
3. Shifrina Z.B., V.G. Matveeva, L.M. Bronstein Role of Polymer Structures in Catalysis by Transition Metal and Metal Oxide Nanoparticle Composites / Z.B. Shifrina, Matveeva V.G., Bronstein L.M. // Chemical Reviews. 2019. V. 120(2). P. 1350–1396.
4. Cherkasov N., Exposito A.J., Aw M.S., Fernandez-Garcia J., Huband S., Sloan J., Paniwnyk L., Rebrov E.V. Active site isolation in bismuth-poisoned Pd/SiO₂ catalysts for selective hydrogenation of furfural // Applied Catalysis A: General. 2019. V. 570. P. 183–191.

Об авторах:

САЛЬНИКОВА Ксения Евгеньевна – специалист по УМР кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственной технической университет; инженер, Региональный технологический центр, Тверской государственной университет, г. Тверь, e-mail: salnikova.k.e@yandex.ru

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственной технической университет; старший научный сотрудник, Региональный технологический центр, Тверской государственной университет, г. Тверь, e-mail: matveeva@science.tver.ru

БЫКОВ Алексей Владимирович – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственной технической университет, г. Тверь, e-mail: BykovAV@yandex.ru

СИДОРОВ Александр Иванович – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственной технической университет, г. Тверь, e-mail: sidorov_science@mail.ru

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственной технической университет, г. Тверь, e-mail: sulmanmikhail@yandex.ru

STUDY OF THE CATALYTIC CHARACTERISTICS OF Pd-Cu ALLOY NANOPARTICLES IN A POROUS POLYMER USING SELECTIVE HYDROGENATION OF FURFUROL PRODUCED FROM BIOMASS

**K.E. Salnikova^{1,2}, V.G. Matveeva^{1,2}, A.V. Bykov²,
A.I. Sidorov², M.G. Sulman²**

¹Tver State University, Tver

²Tver State Technical University, Tver

The development of a new catalyst is reported for the selective furfural hydrogenation to furfuryl alcohol based on about 7 nm sized Pd-Cu alloy nanoparticles formed in inexpensive, commercially available micro/mesoporous hypercrosslinked polystyrene. A comparison of the catalytic properties of as-synthesized and reduced (denoted «r») catalysts as well as Pd-Cu alloy and monometallic palladium nanoparticles showed a considerable enhancement of the catalytic performance of Pd-Cu/HPS-r compared to other catalysts studied, resulting in about 100% furfural conversion, 95,2% selectivity for furfuryl alcohol. This was attributed to the enrichment of the nanoparticle surface with copper atoms, disrupting the furan ring adsorption, and to the presence of both zerovalent and cationic palladium and copper species, resulting in optimal hydrogen and furfural adsorption. These factors along with exceptional stability of the catalyst in ten consecutive catalytic cycles make it highly promising in practical applications.

Keywords: *furfural, furfuryl alcohol, hypercrosslinked polystyrene, catalyst, palladium, copper, alloy.*