

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.721, 544.47

DOI 10.26456/vtchem2022.3.1

ИССЛЕДОВАНИЕ Ru-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ФУРФУРОЛА

**К.Е. Сальникова, П.А. Цветкова, В.Г. Матвеева, А.В. Быков,
А.И. Сидоров, М.Г. Сульман**

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»,
г. Тверь

В работе проведен анализ рутений содержащих композитов 3%Ru/СПСМN270 и 3%Ru/Al₂O₃, применяемых в селективном гидрировании фурфурола в фурфуриловый спирт. Для большего понятия каталитических свойств Ru-содержащих систем было проведено определение их пористости методом низкотемпературной адсорбцией азота. Полученных изотермы адсорбции-десорбции азота IV типа характеризуются наличием петли гистерезиса типа H₄, типичного для мезопористых веществ с цилиндрическими мезопорами.

Ключевые слова: рутений, фурфурол, гидрирование, фурфуриловый спирт.

Процессы гидрирования фурфурола привлекает большое внимание исследователей [1]. Основными направлениями в области гидрирования фурфурола и его производных являются разработка катализаторов и поиск эффективных растворителей [2]. В частности, разработка химически стабильных катализаторов и подбор оптимальных условий эксперимента являются двумя ключевыми факторами для получения ценных соединений из биомассы [3]. Недавно было обнаружено, что гомогенные и гетерогенные катализаторы, такие как Ru-, Pd-, Pt-, Ni-, Cu-, Ir-, Rh-, Co-, Mo- и их комбинации, являются эффективными в гидрировании фурфурола [4]. Такие моно- и биметаллические системы в основном иммобилизованы на твердых носителях, включая носители на основе свёрнутого полистирола, активированного угля, цеолитов, мезопористого оксида алюминия, гидроксипатита, коммерческого γ -Al₂O₃ и коммерческого аморфного оксида кремния [5, 6].

Реакции гидрирования обычно проводят на катализаторах на основе металлов VIII группы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) из-за их способности восстанавливать карбонильную группу [7]. Однако активность и селективность этих катализаторов очень часто необходимо повышать

путем добавления соответствующего промотора. Среди благородных металлов рутений представляется многообещающей активной фазой при модификации вторым металлом [8].

Методы и методики

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. Мультиреакторная система Parr 5000 разработана в качестве цельной системы для одновременного проведения нескольких экспериментов.

Процесс гидрирования проводили при непрерывном перемешивании (скорость перемешивания 1000 об/мин.). В ходе реакции отбирали образцы реакционной среды для анализа. Время одного эксперимента составляло 90 мин. В реактор загружали 2 мл фурфурола, 48 мл изопропилового спирта в качестве растворителя и Ru-содержащий катализатор в количестве 0.1 г. Процесс гидрирования проводили при температуре 120 °С и давлении водорода 6.0 МПа. Анализ проб жидкой фазы проводили методом газовой хроматомасс-спектрометрии с использованием хроматомасс-спектрометра GCMS-QP2010S (Shimadzu, Япония).

Результаты и обсуждения

Каталитические свойства синтезированных систем 3%Ru/СПСМN270 и 3%Ru/Al₂O₃ были изучены в селективном гидрировании фурфурола в фурфуроловый спирт. Результаты тестирования обоих катализаторов представлены на рисунках 1 и 2. На рисунке 1 показана зависимость конверсии фурфурола от времени для исследуемых композитов. За исследуемый промежуток времени конверсия фурфурола в присутствии катализатора 3%Ru/Al₂O₃ составила 45%, а в присутствии 3%Ru/СПСМN270 – 41%. Селективность к фурфуриловому спирту для катализатора с 3%Ru/СПСМN270 составила 67% (в течение первых 5 мин) и 85% (после 90 мин процесса). Для катализатора 3%Ru/Al₂O₃ селективность по фурфуриловому спирту постепенно возрастает в ходе реакции: 71% в течение первых 5 мин, и 90% за 90 мин (рис. 2). Полученные данные показывают, что каталитические свойства рутениевых катализаторов при селективном гидрировании фурфурола в фурфуроловый спирт зависят от носителя.

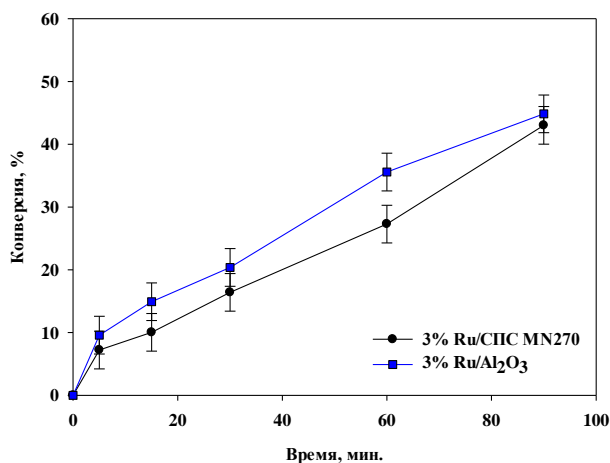


Рис. 1. Зависимость конверсии фурфуrolа от времени с Ru-содержащими катализаторами

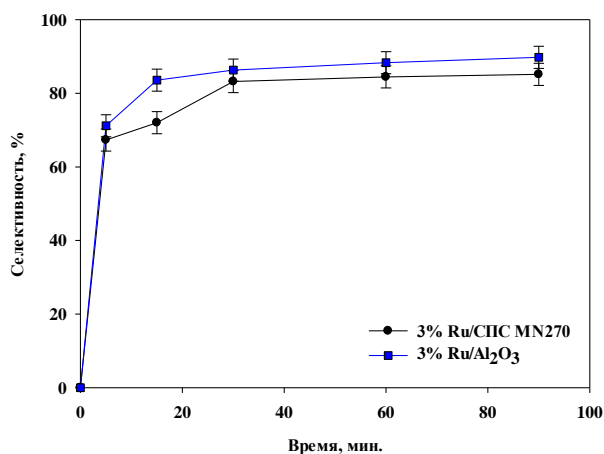


Рис. 2. Зависимость селективности фурфурилового спирта от времени с Ru-содержащими катализаторами

Для большего понятия каталитических свойств Ru-содержащих систем было проведено определение пористости синтезированных катализаторов с использованием метода низкотемпературной адсорбции азота. Изотермы адсорбции–десорбции соответствуют изотермам IV типа, характерным для мезопористых веществ (рис. 3 и 4) [9]. На изотермах можно отметить наличие гистерезиса с формой петли H₄, характеризующей наличие цилиндрических (бутылкообразных) пор. Подобная структура мезопористых носителей способствует формированию частиц активной фазы на поверхности или в устьях пор носителя. При этом наличие крупных пор облегчает транспорт молекул реагентов к поверхности рутений содержащих частиц, соответственно,

ускоряя процесс гидрирования. Для катализатора 3%Ru/Al₂O₃, несмотря на меньшую площадь поверхности по сравнению с 3%Ru/СПСМN270 (120 и 780 м²/г, соответственно) наблюдается большая выраженность петли гистерезиса, указывающая на наличие более широких пор.

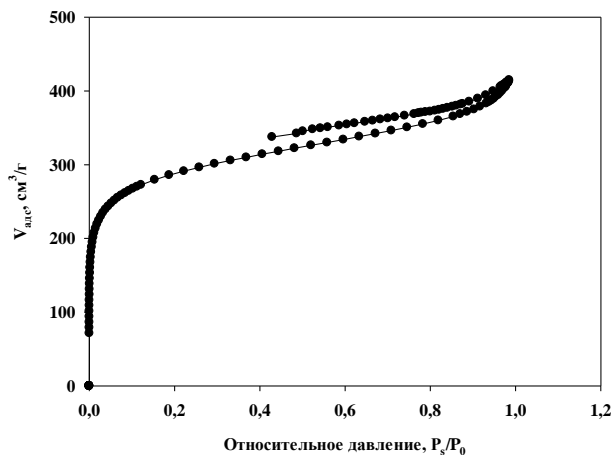


Рис. 3. Изотерма адсорбции-десорбции для катализатора 3%Ru/СПСМN270

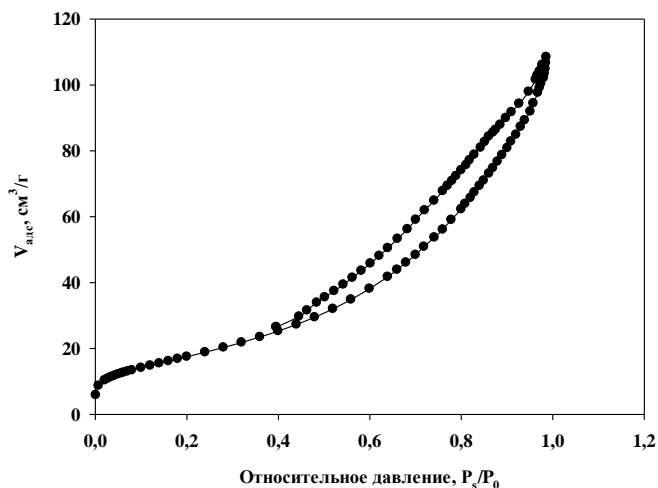


Рис. 4. Изотерма адсорбции-десорбции для катализатора 3%Ru/Al₂O₃

Работа выполнена в рамках стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (СП-2555.2022.1).

Список литературы

1. Corma A., Iborra S., Velty A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals // *Chemistry Reviews*. 2007. V. 107. P. 2411.
2. Singh G., Singh L., Gahtori J., Gupta R.K., Samanta C., Bal R., Bordoloi A. Catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over chromium-free catalyst: enhanced selectivity in the presence of solvent // *Molecular Catalysis*. 2021. V. 500. P. 111339.
3. Chen S., Wojcieszak R., Dumeignil F., Marceau E., Royer S. Hydroconversion of Furfural and 5-Hydroxymethylfurfural // *Chemistry Reviews*. 2018. V. 118. P. 11023.
4. Gao X., Tian S., Jin Y., Wan X., Zhou C., Chen R., Dai Y., Yang Y. Bimetallic PtFe-Catalyzed Selective Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol: Solvent Effect of Isopropanol and Hydrogen Activation // *ACS Sustainable Chemical Engineering*. 2020. V. 8. P. 12722.
5. Bharath G., Rambabu K., Hai A., Banat F., Rajendran S., Dionysiou D. D., Loke Show P. High-performance and stable Ru-Pd nanosphere catalyst supported on two-dimensional boron nitride nanosheets for the hydrogenation of furfural via water-mediated protonation // *Fuel*. 2021. V. 290. P. 119826.
6. Wang Y., Zhao D., Rodríguez-Padron D., Len C. Recent Advances in Catalytic Hydrogenation of Furfural // *Catalysts*. 2019. V. 9. P. 796.
7. Liang C., Li H., Peng M., Zhang X., Jiang Q., Cui J., Ding Y., Zhang Z.C. Co decorated low Pt loading nanoparticles over TiO₂ catalyst for selective hydrogenation of furfural // *Applied Catalysis A, General*. 2022. V. 643. P. 118766.
8. Musci J.J., Merlo A.B., Casella M.L. Aqueous phase hydrogenation of furfural using carbon-supported Ru and RuSn catalysts // *Catalysis Today*. 2017. V. 296. P. 43–50.
9. Гаврилова, Н.Н., Назаров, В.В. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных: учебное пособие. // М.: Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 2015. 132 с.

Об авторах:

САЛЬНИКОВА Ксения Евгеньевна – специалист по УМР кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: salnikova.k.e@yandex.ru.

ЦВЕТКОВА Полина Андреевна – студент 4 года обучения, кафедра биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской

государственный технический университет» (170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22); г. Тверь, e-mail: polina.tsvetkova.777@gmail.com.

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственной технический университет (170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: matveeva@science.tver.ru

БЫКОВ Алексей Владимирович – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственной технический университет» (170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: BykovAV@yandex.ru.

СИДОРОВ Александр Иванович – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственной технический университет» (170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: sidorov_science@mail.ru.

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственной технический университет (170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: sulmanmikhail@yandex.ru.

PHYSICO-CHEMICAL STUDIES OF Ru-CONTAINING CATALYSTS DURING SELECTIVE HYDROGENATION OF FURFURAL

K.E. Salnikova, P.A. Tsvetkova, V.G. Matveeva, A.V. Bykov, A.I. Sidorov, M.G. Sulman

Tver State Technical University, Tver

The catalytic properties of the catalysts 3%Ru/СПСМN270 and 3%Ru/Al₂O₃ were studied by selective hydrogenation of furfural into furfural alcohol. For a larger concept of the catalytic properties of Ru-containing catalysts, the surface and porosity of catalysts synthesized on its basis were determined by low-temperature nitrogen adsorption. Significant hysteresis is detected, the loop of which can be classified in shape as a H₄ type typical of an adsorbent with cylindrical (bottle-shaped) mesopores. Adsorption-desorption isotherms are suitable for isotherms of type IV, which are determined for mesoporous substances. To some extent, the pore size distribution with respect to their diameter has been found.

Keywords: ruthenium, furfural, hydrogenation, furfuryl alcohol.