

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА РЕАКЦИЮ ГИДРИРОВАНИЯ ФУРФУРОЛА

**К.Е. Сальникова, В.Г. Матвеева, В.С. Исаев, А.В. Быков,
Э.М. Сульман**

Тверской государственной технической университет, г. Тверь

При изучении влияния палладиевых катализаторов на реакцию гидрирования фурфурола были получены данные о влиянии параметров процесса на конверсию фурфурола и селективность по основным продуктам.

Ключевые слова: фурфурол, гидрирование, катализатор, палладий.

Изменение климата, непрерывно уменьшающиеся запасы ископаемых энергоносителей, а также рост цен на них привели научное сообщество к необходимости поиска альтернативных методов получения ценного сырья химической промышленности и биотоплива [1]. Общая доступность биомассы (особенно непроизводственного типа отходов) вызвала тенденцию к снижению зависимости от нефтяных ресурсов, что в свою очередь способствует улучшению экологической ситуации и качества жизни людей в мире. В последние десятилетия разрабатываются технологии преобразования исходной биомассы в современные и удобные для использования виды энергоносителей. Наиболее часто встречающимся компонентом пиролизной жидкости являются фурфурол и его производные. Обычно фурфурол и его производные подвергаются каталитическому восстановлению до соответствующих спиртов или алициклических соединений [2].

Фурфурол является одним из соединений для производства разнообразных добавок для топлива, таких как фуран, фурфуриловый спирт, тетрагидрофурфуриловый спирт, 2-метилфуран, 2-метилтетрагидрофуран и тетрагидрофуран [3].

Палладий (Pd) является, возможно, самым универсальным и повсеместным металлом в современном органическом синтезе. Установленные палладием процессы стали существенными инструментами, охватив бесчисленные применения в синтезах натуральных продуктов, полимеров, агрохимикатов и фармацевтических препаратов. Частично это происходит из-за способности палладия участвовать в каталитических преобразованиях, а также из-за допустимого отклонения функциональной группы [4].

Целью данной работы является изучение влияния палладиевых катализаторов на различных подложках для получения продуктов

реакции гидрирования фурфурола (рис. 1). Гидрирование фурфурола является сложным многоступенчатым каталитическим процессом, в связи с чем разработка катализаторов, в результате использования которых возможно синтезировать необходимые полупродукты, является важной научно-технической задачей.

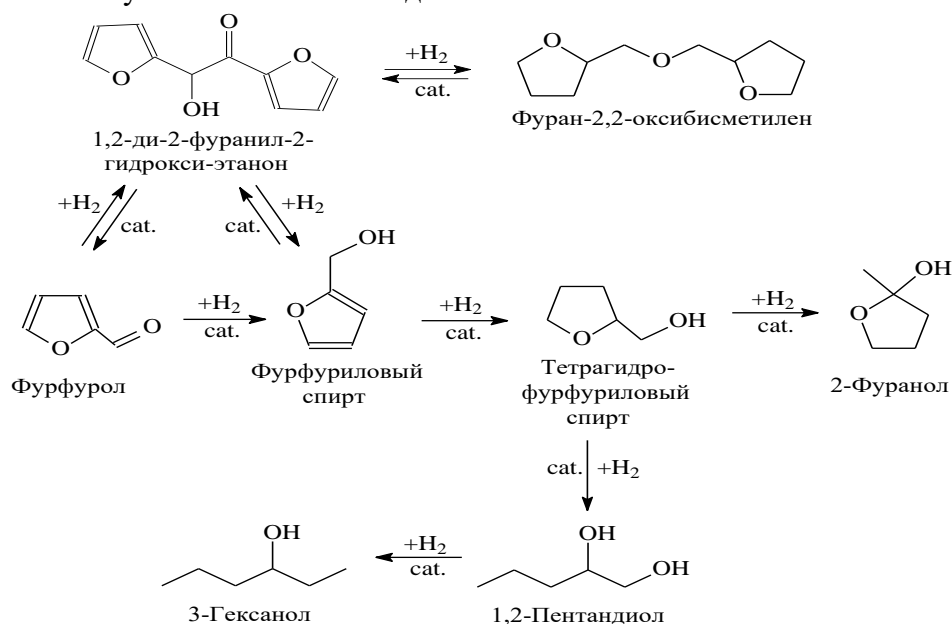


Рис. 1. Схема реакции каталитического гидрирования фурфурола и основные продукты реакции

Исследование проводилось на реакторе Series 5000 Multiple Reactor System (MRS) при температуре 120 °С и давлении водорода 60 атм. При использовании катализаторов 3 % Pd/Al₂O₃ (PdCl₂), 3 % Pd/MN270 (PdCl₂) и 3 % Pd/MN270 (PdCl₂(CH₃(CN))₂) основным продуктом гидрирования фурфурола был фурфуриловый спирт, другие же продукты (тетрагидрофуран и тетрагидрофурфуриловый спирт) были выявлены в незначительных количествах.

Для исследования возможности применения синтезированных катализаторов в процессе гидрирования в качестве модельного субстрата был использован фурфурол.

В реактор через загрузочный штуцер вносили предварительно рассчитанную навеску катализатора и объемы фурфурола и 2-пропанола. Реактор продували азотом. Процесс гидрирования проводили при непрерывном перемешивании (частота перемешивания – 1000 об/мин). В ходе реакции проводился отбор проб катализата для анализа через штуцер. В каждом опыте отбирали 6 проб, нулевую пробу отбирали сразу после нагрева реактора под азотом, первую – через 5 мин, вторую – через 15 мин, третью – через 30 мин, четвертую – через

60 мин, пятую – через 90 мин, таким образом общее время одного опыта составляло 90 мин.

В работе проведено сравнение каталитических свойств палладиевых катализаторов, синтезированных на разных носителях и с использованием различных прекурсоров. В качестве носителей использовался оксид алюминия (Al_2O_3) и сверхсшитый полистирол марки MN270. В качестве прекурсора палладия были выбраны хлорид палладия (PdCl_2) и бисацетонитрил палладий хлорид ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3(\text{CN}))_2$).

Зависимость конверсии фурфурола от времени для синтезированных катализаторов представлена на рис. 2. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в случае катализатора на окиси алюминия (3 % $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (PdCl_2)) конверсия фурфурола выше по сравнению с катализатором на основе сверхсшитого полистирола (3 % $\text{Pd}/\text{MN270}$ (PdCl_2)). Это можно объяснить влиянием природы носителя, так как оксид алюминия более полярный, чем сверхсшитый полистирол, то, учитывая полярность фурфурола, можно предположить, что он адсорбируется сильнее именно на поверхности катализатора с полярным носителем. При сравнении катализаторов, синтезированных с разным прекурсором палладия, можно отметить, что более высокая конверсия наблюдается в случае более полярного прекурсора (PdCl_2) по сравнению с $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3(\text{CN}))_2$.

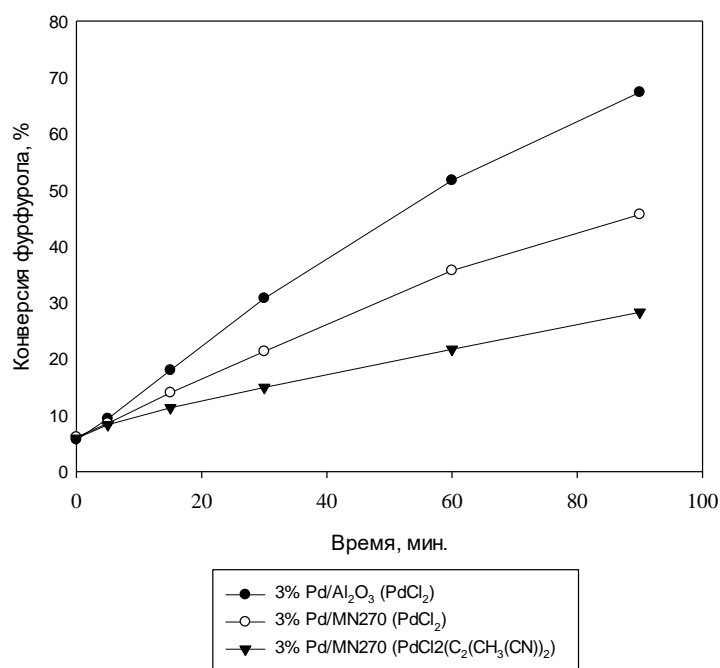
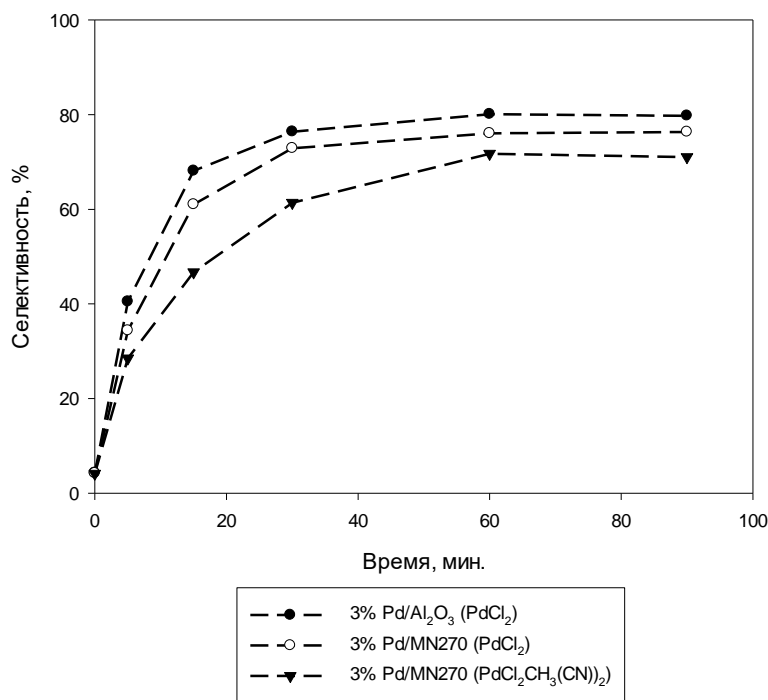


Рис. 2. Зависимость конверсии фурфурола от времени в присутствии различных палладиевых катализаторов

Зависимость селективности по целевому продукту – фурфуриловому спирту – от времени для синтезированных катализаторов представлена на рис. 3. Полученные данные подтверждают предыдущие предположения о влиянии природы носителя и прекурсора на свойства катализатора. Более высокая селективность наблюдается для катализатора с более полярным носителем (Al_2O_3) и прекурсором (PdCl_2).



Р и с . 3 . Зависимость селективности по фурфуриловому спирту от времени в присутствии различных палладиевых катализаторов

Таким образом, фурфурол, обладая большой реакционной способностью, легко образует различные производные, получившие широкое распространение как сырье для многочисленных синтезов различных органических соединений. Производство фурфуrolа параллельно может являться решением проблемы утилизации отходов деревообрабатывающей и сельскохозяйственной промышленности.

Сравнение каталитических свойств палладиевых катализаторов в процессе гидрирования фурфуrolа до фурфурилового спирта показало, что природа носителя и прекурсора оказывает существенное влияние на конверсию фурфуrolа и селективность по фурфуриловому спирту.

Наиболее эффективным оказался катализатор на основе оксида алюминия с исходным прекурсором – хлоридом палладия.

Список литературы

1. Perez R.F., Fraga M.A. // Green Chem. 2014. V. 16, № 8. P. 3942–3950.
2. Kwangjin A., Musselwhite N., Kennedy G., Pushkarev V.V., Baker L.R., Somorjai G.A. // J. Coll. Interface Sci. 2013. P. 122–128.
3. Biradar N.S., Hengne A.A., Birajdar Sh.N., Swami R., Rode Ch.V. // Organic Process Research and Development. 2014. V. 18. P. 1434–1442.
4. Brogini G., Beccalli E.M., Fasana A., Gazzola S. // Beilstein Journal of Organic Chemistry. 2012. V. 8. P. 1730–1746.

THE STUDY OF THE INFLUENCE OF PALLADIUM CATALYSTS FOR THE REACTION OF HYDROGENATION OF FURFURAL

K.E. Salnikova, V.G. Matveeva, V. S. Isaev, A.V. Bykov, E.M. Sulman

Tver State Technical University, Tver

In studying the influence of palladium catalysts for the reaction of hydrogenation of furfural was obtained data on the influence of process parameters on the conversion of furfural and the selectivity for the main products.

Keywords: furfural; hydrogenation; catalyst; palladium

Об авторах:

САЛЬНИКОВА Ксения Евгеньевна – студентка магистратуры, Тверской государственной технической университет (ТвГТУ), e-mail: ksenia666.93@gmail.com.

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры биотехнологии и химии, ТвГТУ, e-mail: matveeva@science.tver.ru.

ИСАЕВ Владислав Сергеевич – студент, ТвГТУ, e-mail: isave.slava@yandex.ru.

БЫКОВ Алексей Владимирович – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии, ТвГТУ, e-mail: BykovAV@yandex.ru.

СУЛЬМАН Эсфирь Михайловна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой биотехнологии и химии, ТвГТУ, e-mail: sulman@online.tver.ru.