

УДК 544.478  
DOI 10.26456/vtchem2025.1.3

## **Рутений содержащие катализаторы, нанесенные на модифицированные цеолиты типа ZSM-5, для гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта**

**М.Е. Григорьев, Д.Р. Лисичкин, Д.Д. Викторова,  
Л.Ж. Никошвили, В.Г. Матвеева**

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

Фурфурол, получаемый при переработке биомассы, является важным субстратом для получения широкого спектра органических веществ, используемых в химической промышленности. При этом одним из наиболее распространенных процессов является каталитическое гидрирование фурфурола до фурфурилового спирта. Наряду с природой каталитически активного металла, в данной реакции важную роль играют характеристики носителя. Данная работа посвящена синтезу рутений содержащих каталитических систем с применением в качестве носителя цеолита ZSM-5, модифицированного обработкой гидроксидом натрия или соляной кислотой, и исследованию их каталитических свойств реакции селективного гидрирования фурфурола.

**Ключевые слова:** *фурфурол, фурфуриловый спирт, рутений, катализатор, цеолит, ZSM-5.*

### **Введение**

В последние десятилетия лигниноцеллюлозная биомасса исследуется в качестве возобновляемого источника сырья для получения ценных химических соединений, например, фурфурола (ФФ), 5-гидроксиметилфурфурола, алкил леулилатов и др. [1]. При этом наибольший интерес для исследователей представляет процесс гидрирования ФФ, в ходе которого получают широкий спектр соединений, используемых в топливной и химической отраслях промышленности: фурфуриловый спирт (ФС), тетрагидрофурфуриловый спирт, пентан- и гександиолы, метилфураны и др. Порядка 62% производимого ФФ перерабатывается в ФС [2], который, в свою очередь, применяется для синтеза фурановых смол, различных полимерных композитов, клеев, пластификаторов, используется в качестве разбавителя для эпоксидной смолы, а также модификатора для фенольных смол [3, 4].

В качестве катализаторов реакции гидрирования ФФ до ФС выступают каталитические системы на основе как благородных (Pd, Pt, Au, Ru), так и неблагородных металлов (Ni, Cu, Cr, Fe) [1, 5]. Однако,

учитывая высокую реакционную способность фуранового кольца и альдегидной группы ФФ, в ходе гидрирования получают различные побочные продукты, что ухудшает селективность процесса по ФС. Это обуславливает необходимость поиска новых эффективных гетерогенных катализаторов, обладающих не только высокой активностью, но и селективностью.

Известно, что на конверсию и селективность влияет не только природа металла-катализатора, но и характеристики носителя [6]. Для гидрирования ФФ до ФС в качестве каталитически активной фазы часто используются благородные металлы (например, Ru), тогда как носителями служат оксиды ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , алюмосиликаты), углерод, нитрид углерода, и др. Например, в работе [7] было показано, что применение окисленного пиролизного биоугля способствовало увеличению дисперсности рутений содержащих частиц и их поверхностной сегрегации, что позволило повысить активность катализатора по сравнению с Ru, нанесенным на неокисленный биоуголь [7].

Одним из факторов, влияющих на активность катализатора, является наличие кислотно-основных центров в составе носителя [1]. Взаимодействуя с полярными С=О-связями льюисовские и бренстедовские кислотные центры способны положительно влиять на наблюдаемую активность и селективность [8]. Алюмосиликаты, к числу которых относятся цеолиты, содержат на своей поверхности множество кислотных центров различных типов [9]. Цеолиты широко используются для проведения процессов гидрирования, окисления, дегидрирования, гидродеоксигенации при переработке биомассы с получением ценных химических соединений [10]. Так, при гидрировании ФФ в ФС авторами [11] был использован цеолит типа ZSM-5 в качестве носителя каталитически активных частиц Pd. Было показано, что в адсорбции и активации водорода непосредственное участие принимает поверхность цеолита, ее структура; на адсорбцию молекул ФФ влияет пространственная конформация химически связанного алюминия. Поэтому изменение структуры и состава поверхности цеолитов посредством их модификации для создания эффективных катализаторов гидрирования ФФ до ФС является актуальной задачей.

### **Экспериментальная часть**

Каталитическое гидрирование ФФ проводилось в реакторе автоклавного типа (Part Series 5000 Multiple Reactor System). Навеску катализатора (0.1 г) с раствором ФФ (1 мл) в изопропиловом спирте (50 мл) вносили в реактор. Реактор герметизировали и несколько раз продували азотом. Затем осуществляли нагрев до рабочей температуры ( $150^\circ\text{C}$ ), после чего отбирали «нулевую» пробу, продували реактор  $\text{H}_2$  и

устанавливали рабочее давление (6 МПа), скорость перемешивания (1000 об./мин) и начинали эксперимент. Образцы катализатора анализировали с помощью газового хроматографа «Кристаллюкс-4000М».

Катализаторы с расчетным содержанием Ru 3%(масс.) были приготовлены методом пропитки цеолитов раствором соли рутения ( $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ ) в соответствии с методикой, описанной в работе [12]. Необходимо отметить, что все катализаторы были протестированы в невосстановленной форме, содержащей  $\text{RuO}_2$ . В качестве носителя использовался цеолит HZSM-5 (с кремнеземным модулем 400-570), а также его модифицированные формы. Модификация цеолита заключалась в обработке HZSM-5 раствором NaOH с концентрациями 0.05, 0.10, 0.15 моль/л в течение 4 ч (получены носители NaZSM-5-0.05, NaZSM-5-0.10 и NaZSM-5-0.15). Кроме того, осуществлялась обработка цеолита HCl с концентрацией 0.5 моль/л в течение 1 ч с получением носителя HZSM-5-1ч.

Исходные носители, так и синтезированные катализаторы были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота. Определение удельной площади поверхности (УПП) и пористости осуществлялось на приборе Весман Coulter SA 3100.

### **Результаты и их обсуждение**

Данные, полученные в ходе тестирования синтезированных рутениевых катализаторов, нанесенных на цеолиты, представлены в таблице 1 и на рисунке 1. Очевидно, что среди катализаторов, нанесенных на модифицированные цеолиты, наиболее высокая активность и селективность достигаются при использовании Ru/NaZSM-5-0.15 (выход ФС 73.9%) и Ru/HZSM-5-1ч (выход ФС 90.6%). Однако в случае применения в качестве носителей цеолитов, обработанных растворами NaOH различной концентрации, селективность по ФС заметно уступает значению, полученному в присутствии Ru/HZSM (выход ФС 79.1%). Таким образом, с точки зрения максимального выхода ФС и скорости процесса гидрирования ФФ наиболее перспективным является катализатор Ru/HZSM-5-1ч.

Значения УПП для катализаторов в сравнении с исходными цеолитами представлены в таблице 2. Все носители и катализаторы по данным метода низкотемпературной адсорбции можно отнести к твердым материалам с микропористой структурой. Можно заметить, что после импрегнации  $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$  УПП (по модели БЭТ) снижается в случае образцов на основе NaZSM-5, обработанных NaOH, сильнее, чем в случае HZSM-5, обработанного HCl, хотя для цеолитов до нанесения рутения значения УПП близки.

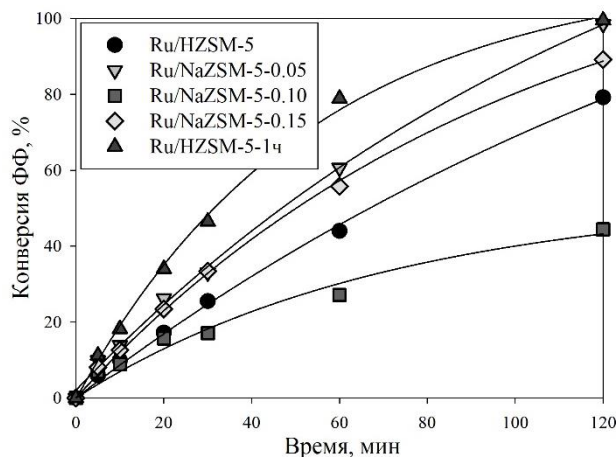


Рис. 1. Влияние предварительной обработки цеолита на поведение рутениевых катализаторов в гидрировании фФ

Таблица 1

Данные тестирования рутениевых катализаторов гидрирования фФ

Катализатор	Конверсия фФ, % (за 120 мин реакции)	Селективность по фС, %	$R_0$ ,* моль фФ/ (моль Ru · мин)
Ru/HZSM-5	79.2	99.9	3.4
Ru/NaZSM-5-0.05	98.5	12.2	4.5
Ru/NaZSM-5-0.10	44.4	63.6	2.3
Ru/NaZSM-5-0.15	89.2	82.9	4.5
Ru/HZSM-5-1 ч	99.5	91.1	6.3

\* $R_0$  – приведенная скорость реакции, рассчитанная как тангенс угла наклона начального линейного участка на кинетических кривых зависимости концентрации фФ от времени, отнесенная к общей концентрации рутения в системе

Данный факт может быть связан или с тем, что снижение концентрации льюисовских кислотных центров на поверхности цеолитов способствует блокированию пор Ru-содержащими частицами, или с предотвращением разрушения структуры пор цеолитов в ходе импрегнации  $Ru(OH)Cl_3$ . Это, в свою очередь, может отражаться на активности и селективности катализатора в реакции гидрирования фФ.

Таким образом, в рамках данной работы было установлено, что применение  $RuO_2$  в сочетании с предварительной обработкой носителя HCl позволяет достичь высокого выхода фС (90.6%) при конверсии фФ 99.5%, что является перспективным результатом для дальнейших исследований.

Таблица 2

УПП исходных цеолитов и рутениевых катализаторов

Образец	УПП, м <sup>2</sup> /г		
	Модель БЭТ	t-график	
		Внешняя УПП	УПП микропор
HZSM-5	377	71	303
Ru/HZSM-5	259	72	196
NaZSM-5-0.05	369	80	289
Ru/NaZSM-5-0.05	316	159	157
NaZSM-5-0.10	369	81	287
Ru/NaZSM-5-0.10	327	95	232
NaZSM-5-0.15	372	87	285
Ru/NaZSM-5-0.15	326	101	236
HZSM-5-1ч	380	74	303
Ru/HZSM-5-1ч	357	107	253

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-79-00009).

**Список литературы**

1. Wang Y., Zhao D., Rodríguez-Padrón D., Len C. // Catalysts. 2019. V. 9 (10). P. 796.
2. Khemthong P., Yimsukanan C., Narkkun T., et al. // Biomass Bioenergy. 2021. V. 148. P. 106033.
3. Vaidya P.D., Mahajani V.V. // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. V. 42 (17). P. 3881-3885.
4. Sitthisa S., Sooknoi T., Ma Y., et al. // J. Catal. 2011. V. 277. P. 1-13.
5. Nishimura S., Ikeda N., Ebitani K. // Catal. Today. 2014. V. 232. P. 89-98.
6. Yi Z., Xu H., Hu D., Yan K. // J. Alloys Compd. 2019. V. 799. P. 59-65.
7. Bardestani R., Biriaei R., Kaliaguine S. // Catalysts. 2020. V. 10 (8). P. 934.
8. García A., Miguel P.J., Ventimiglia A., et al. // Fuel. 2022. V. 324. P. 124549.
9. Ролдугина Е.А., Бороноев М.П., Шакиров И.И., и др. // Наногетерогенный катализ. 2023. Т. 8 (1). С. 26-34.
10. Rafiani A., Aulia D., Kadja G.T.M. // Case Stud. Chem. Environ. Eng. 2024. V. 9. P. 100717.
11. Chai Y., Liu S., Zhao Z.-J., et al. // ACS Catal. 2018. V. 8 (9). P. 8578-8589.
12. Abusuek D.A., Tkachenko O.P., Bykov A.V., et al. // Catal. Today. 2023. V. 423. P. 113885.

Об авторах:

ГРИГОРЬЕВ Максим Евгеньевич, к.х.н., доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственной технической университет, химико-технологический факультет (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22), e-mail: GE.Max2015@yandex.ru

ЛИСИЧКИН Даниил Русланович, магистрант 1-го года обучения, кафедра биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственной технической университет, химико-технологический факультет (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22), e-mail: danok9900@gmail.com

ВИКТОРОВА Дарья Дмитриевна, магистрант 2-го года обучения, кафедра биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственной технической университет, химико-технологический факультет (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22), e-mail: Aaliceinwonderlandd@yandex.ru

НИКОШВИЛИ Линда Жановна, к.х.н., доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственной технической университет, химико-технологический факультет (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22), e-mail: nlinda@science.tver.ru

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна, д.х.н., профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственной технической университет, химико-технологический факультет (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22), e-mail: matveeva@science.tver.ru

## **Ruthenium-containing catalysts supported on modified zeolites ZSM-5 for hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol**

**M.E. Grigoriev, D.R. Lisichkin, D.D. Viktorova,  
L.Zh. Nikoshvili, V.G. Matveeva**

*Tver State Technical University, Tver*

Furfural, obtained during biomass processing, is an important compound for the production of a wide range of organic substances used in the chemical industry. One of the main processes is the catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. Along with the nature of catalytically active metal, the characteristics of the support play an important role in the reaction. This work is devoted to the synthesis of ruthenium-containing catalytic systems using zeolite ZSM-5 modified with sodium hydroxide or hydrochloric acid as a support, and to the study of their catalytic properties in selective hydrogenation of furfural.

**Keywords:** *furfural, furfuryl alcohol, ruthenium, catalyst, zeolite, ZSM-5.*

Дата поступления в редакцию: 20.01.2025.  
Дата принятия в печать: 22.01.2025.