

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ФУРФУРОЛА В ПРИСУТСТВИИ МАГНИТООТДЕЛЯЕМОГО РУТЕНИЙСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

Б.Б. Тихонов, Д.Р. Лисичкин, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман

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

В данной работе синтезирован магнитоотделяемый рутенийсодержащий катализатор и исследована его эффективность в процессе гидрирования фурфурола. Методом низкотемпературной адсорбции азота показано, что рутений распределен по поверхности носителя мелкими частицами и достаточно равномерно. Полученный катализатор имеет хорошие магнитные свойства, легко и полностью отделяется от реакционной среды с помощью магнита. Наибольшая конверсия фурфурола при максимальной селективности достигается при температуре реакционной смеси 120 °С. Синтезированный катализатор теряет менее 10% своей исходной активности через 10 циклов использования в реакции гидрирования фурфурола.

Ключевые слова: магнетит, рутений, хитозан, фурфурол, гидрирование

Введение

В последние десятилетия разрабатываются технологии получения энергоносителей из новых источников. Фурфурол является перспективным соединением для производства разнообразных добавок для топлива, таких как фуран, фурфуриловый спирт, тетрагидрофурфуриловый спирт, 2-метилфуран, 2-метилтетрагидрофуран и тетрагидрофуран [1, 2]. Большинство этих продуктов могут быть получены каталитическим гидрированием фурфурола, однако распределение получаемых продуктов очень сильно зависит от условий реакции и используемого катализатора [3]. Наиболее перспективными продуктами гидрирования фурфурола являются фурфуриловый и тетрагидрофурфуриловый спирты, которые могут быть использованы как для получения термостойких материалов, смол, компонентов фармацевтики и косметики, растворителей, так и аналогов дизельного топлива [4].

Как показал анализ литературы, наиболее перспективными катализаторами гидрирования фурфурола, демонстрирующими наибольшую селективность по отношению к фурфуриловому и тетрагидрофурфуриловому спиртам, являются металлы платиновой

группы [5, 6]. Частицы металлов платиновой группы (прежде всего – рутения или палладия) могут различными способами наноситься на поверхность твердого носителя с целью возможности многократного использования катализатора [7]. Для повышения эффективности работы катализатора и упрощения отделения его от реакционной среды целесообразно использовать носители с магнитными свойствами [8].

В связи с этим целью данной работы был синтез и исследование свойств катализатора гидрирования фурфурола на основе наночастиц рутения, нанесенных на наночастицы магнетита, стабилизированные хитозаном и триполифосфатом натрия.

Методы и методики

Был синтезирован магнитоотделяемый рутенийсодержащий катализатор и исследована его эффективность в процессе гидрирования фурфурола.

Для синтеза магнитных наночастиц смешивали 15 мл раствора $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,34 г в 15 мл дистиллированной воды) и 15 мл раствора $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,86 г в 15 мл дистиллированной воды) в стеклянном реакторе. Смесь перемешивали 15 минут со скоростью 400 мин^{-1} , после чего температуру в реакторе повышали до 65 °С, перемешивали ее еще 15 минут, после чего добавляли по каплям со скоростью 2 мл/мин 11 мл раствора аммиака водного. После окончания дозирования реакцию проводили в течение еще 15 мин. Далее в смесь добавляли 10 мл раствора хитозана (0,1 г в 20 мл 2Н уксусной кислоты) и перемешивали ее в течение 15 минут. По окончании реакции частицы извлекали с использованием постоянного магнита, несколько раз промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

Для сшивки хитозана на поверхности магнитных частиц их выдерживали в течение 15 минут в растворе триполифосфата натрия (0,05 г в 20 мл дистиллированной воды), после чего частицы несколько раз промывали дистиллированной водой, извлекали с использованием постоянного магнита и высушивали на воздухе.

Для нанесения рутения на поверхность магнитоотделяемого носителя готовили раствор $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ (0,077 г в смеси 2,5 мл метанола, 2,5 мл воды и 15 мл тетрагидрофурана) перемешиванием в течение 15 минут, после чего вносили смесь в реактор, нагревали до 60 °С, добавляли полученные ранее частицы и оставляли смесь перемешиваться в течение 24 ч при 60 °С, чтобы обеспечить координацию ионов Ru с аминогруппами хитозана. После этого частицы несколько раз промывали дистиллированной водой и извлекали с использованием постоянного магнита. Далее готовили на льду раствор NaBH_4 (0,06 г (для 3%) или 0,02

г (для 1%) г в 50 мл дистиллированной воды). 25 мл раствора NaBH_4 смешивали с частицами при охлаждении на льду, перемешивали после этого еще 10 минут, после чего при постоянном перемешивании на льду добавляли по каплям остальные 25 мл раствора NaBH_4 и перемешивали после этого еще 10 минут. После этого частицы несколько раз промывали дистиллированной водой, извлекали с использованием постоянного магнита и высушивали на воздухе.

Для оценки физико-химических свойств синтезированных наночастиц и катализаторов были проведены измерения их удельной поверхности и пористости методом низкотемпературной адсорбции азота.

Измерения намагниченности образцов проводились на вибрационном образцовом магнитометре.

Активность синтезированных магнитных металлосодержащих катализаторов определяли в реакции гидрирования фурфурола, проводился хроматографический анализ проб, рассчитывалась конверсия фурфурола в фурфуриловый спирт и селективность катализатора по фурфуриловому спирту.

Результаты и обсуждения

Методом низкотемпературной адсорбции азота были исследованы 4 образца: наночастицы магнетита (MNA), наночастицы магнетита, покрытые хитозаном и триполифосфатом натрия (MNA-CSP) и катализатор с рутением (MNA-CSP-Ru). Изотермы адсорбции-десорбции исследованных образцов относятся к типу IV, что характерно для материалов, содержащих мезопоры.

В таблице 1 приведены значения площади поверхности исследованных образцов, полученных разными методами.

Таблица 1.
Площадь поверхности исследованных образцов (в $\text{м}^2/\text{г}$)

Метод определения площади поверхности	MNA	MNA-CSP	MNA-CSP-Ru
BET	220,40	132,38	129,86
Langmuir	208,23	125,22	126,04
t-plot	254,72	153,58	150,01

Как видно из таблицы 1, нанесение на поверхность магнетита хитозана и триполифосфата натрия привело к существенному снижению общей площади поверхности, что может быть связано прежде всего с

закупориванием хитозаном пор магнетита. Дальнейшее нанесение на поверхность носителя рутения не повлияло на площадь поверхности, что свидетельствует прежде всего о распределении металлов на поверхности носителя равномерно и мелкими кластерами, не образующими новую поверхность.

На рисунке 1 представлено распределение пор в исследованных образцах по объему.

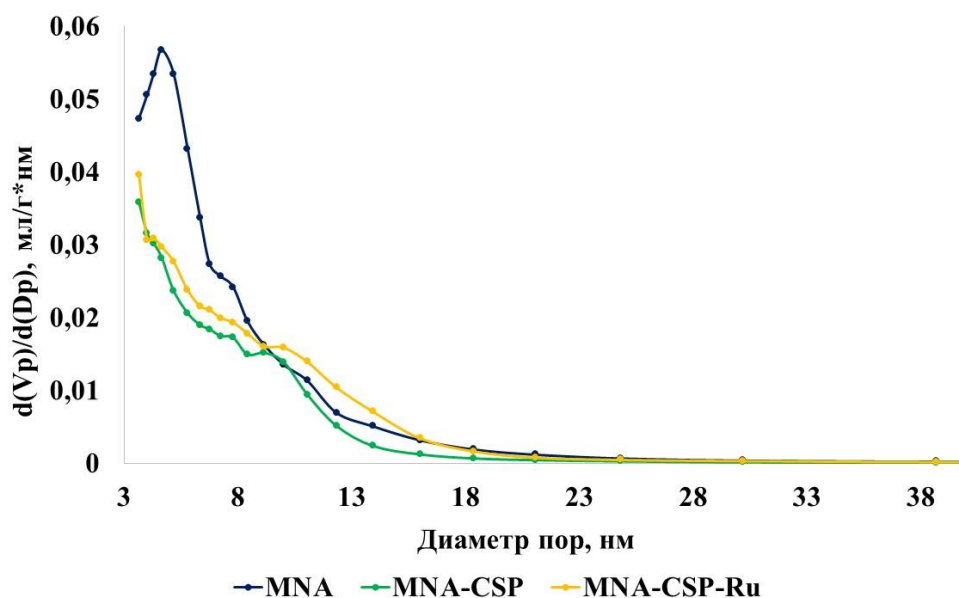


Рис. 1. Распределение пор по объему в исследованных образцах

Как видно из рисунка 1, нанесение на носитель хитозана существенно снизило в нем долю микропор, которые, вероятнее всего, в большей степени были закрыты слоем хитозана, который распределяются не только на поверхности носителя, но и в его порах с образованием поперечных связей с триполифосфатом натрия. В целом, снижение доли микропор положительно сказывается на эффективности катализатора в реакциях гидрирования. Также видно, что рутений распределился по поверхности носителя мелкими частицами и достаточно равномерно.

Полученные наночастицы имели хорошие магнитные свойства (рисунок 2, образец 1), легко и полностью отделялись от реакционной среды с помощью магнита. При этом намагниченность частиц после нанесения на магнетит хитозана, триполифосфата натрия (рисунок 2, образец 2) и рутения (рисунок 2, образец 3) снизилась незначительно — менее, чем на 10%.

Была исследована зависимость эффективности гидрирования фурфурола в присутствии катализатора MNA-CSP-Ru от температуры реакционной смеси. Результаты приведены в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, наибольшая конверсия фурфурола при максимальной селективности достигается при температуре реакционной смеси 120 °С. При более низкой температуре в реакции существенно снижается селективность по фурфуриловому спирту, а при более высокой происходит частичное разрушение слоя хитозана на поверхности носителя, что существенно загрязняет реакционную среду и увеличивает потери активного компонента - рутения - в процессе реакции.

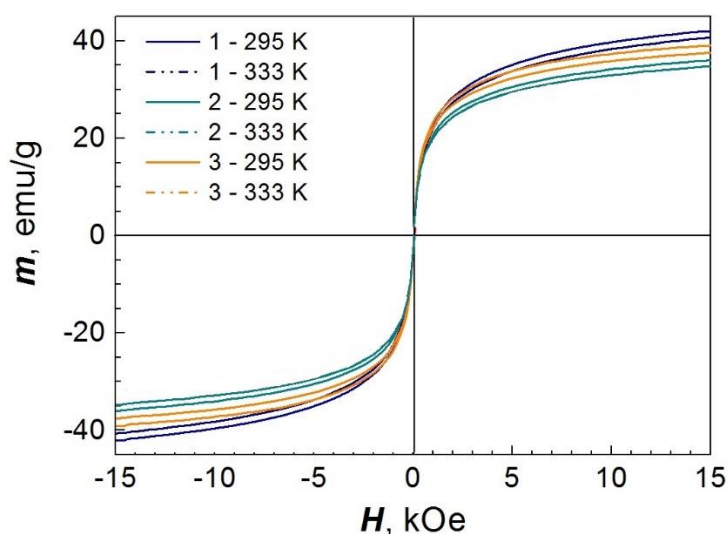


Рис. 2. Магнитные свойства образцов

Таблица 2

Зависимость эффективности гидрирования фурфурола в присутствии катализатора MNA-CSP-Ru от температуры реакционной смеси

Температура, °С	Время, мин	K, %	S(ФФ), %
90	30	1	76,9
	60	4	85,4
	90	8,1	89,7
100	30	6,3	97,6
	60	19,1	99
	90	29,4	99,3
110	30	21,9	86,8
	60	42,3	97,8

	90	71,2	99,1
120	30	40,3	99,1
	60	69	99,5
	90	95,2	99,7
130	30	23,3	99,6
	60	44	99,8
	90	72,5	99,9

Также была исследована активность катализатора MNA-CSP-Ru и при многократном использовании в реакции гидрирования фурфурола при температуре 120 °С. Результаты исследований приведены в таблице 3.

Таблица 3

Конверсия фурфурола в присутствии катализатора MNA-CSP-Ru при многократном использовании

Время, мин	Конверсия фурфурола в конкретном цикле использования, %									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
30	40,3	38,5	37,3	34,6	33,6	32,1	31,9	30,8	29,7	28,5
60	69,0	67,8	65,4	64,3	62,1	60,8	59,4	57,1	55,9	54,0
90	95,2	94,7	93,1	91,8	90,7	89,0	86,9	85,4	82,9	80,1

Как видно из таблицы 3, катализаторы MNA-CSP-Ru теряет менее 10% своей исходной активности через 10 циклов использования в реакции гидрирования фурфурола, что свидетельствует о достаточно высокой эффективности синтезированных катализаторов.

Заключение

Проведено тестирование магнитных металлосодержащих катализаторов в процессе гидрирования фурфурола в фурфуриловый спирт. Эксперименты показали, что наибольшая конверсия фурфурола при максимальной селективности достигается при температуре реакционной смеси 120 °С. При более низкой температуре в реакции существенно снижается селективность по фурфуриловому спирту, а при более высокой происходит частичное разрушение слоя хитозана на поверхности носителя, что существенно загрязняет реакционную среду и увеличивает потери активного компонента - рутения - в процессе реакции. При увеличении начальной концентрации фурфурола конверсия фурфурола снижается, что связано с увеличением нагрузки на катализатор. Катализатор теряет менее 10% своей исходной активности через 10 циклов использования в реакции гидрирования фурфурола, что свидетельствует о его достаточно высокой операционной стабильности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-79-00009).

Список литературы:

1. Luo Y., Li Z., Li X., Liu X., Fan J., Clark J.H., Hu C. The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review // *Catalysis Today*. 2018. Vol. 319. Pp. 14-24.
2. Ragauskas A.J., Williams C.K., Davison B.H., Britovsek G., Cairney J., Eckert C.A., Frederick W.J., Hallett J.P., Leak D.J., Liott C.L., Mielenz J.R., Murphy R., Templer R., Tschaplinski T. The path forward for biofuels and biomaterials // *Science*. 2006. Vol. 311. Pp. 484–489.
3. Wang Y., Zhao D., Rodríguez-Padrón D., Len Ch. Recent Advances in Catalytic Hydrogenation of Furfural // *Catalysts*. 2019. 9. 10.3390/catal9100796.
4. Bilal M., Asgher M., Iqbal H.M.N., Hu H., Zhang X. Biotransformation of lignocellulosic materials into value-added products—A review // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2017. Vol.98. Pp. 447–458.
5. Aldosari O., Iqbal S., Miedziak P., Brett G., Jones D., Liu X., Edwards J., Morgan D., Knight D., Hutchings G. Pd-Ru/TiO₂ catalyst - An active and selective catalyst for furfural hydrogenation // *Catal. Sci. Technol.* 2015. 6. 10.1039/C5CY01650A.
6. Сальникова К. Е., Матвеева В. Г., Быков А. В., Сульман Э. М. Гидрирование фурфурола с помощью палладиевых катализаторов на различных носителях // *Бюллетень науки и практики*. 2016. № 11. С. 120-125.
7. Belousov, O.V., Tarabanko, V.E., Borisov, R.V. et al. Synthesis and catalytic hydrogenation activity of Pd and bimetallic Au–Pd nanoparticles supported on high-porosity carbon materials // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2019. Vol. 127, P. 25–39.
8. Jiang Sh., Huang J., Wang Y., Lu Sh., Li P., Li C., Li F. Metal–organic frameworks derived magnetic Fe₃O₄/C for catalytic transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2020 96. 10.1002/jctb.6577.

Об авторах:

ТИХОНОВ Борис Борисович – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: tiboris@yandex.ru

ЛИСИЧКИН Даниил Русланович – магистрант 1 года обучения, кафедра биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: danok9900@gmail.com

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

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

CATALYTIC HYDROGENATION OF FURFURAL IN PRESENCE OF MAGNETICALLY SEPARATED RUTHENIUM-CONTAINING CATALYST

B.B. Tikhonov, D.R. Lisichkin, V.G. Matveeva, M.G. Sulman

Tver State Technical University, Tver

In this paper, a magnetically separable ruthenium-containing catalyst was synthesized and its effectiveness in the furfural hydrogenation process was studied. By the method of low-temperature nitrogen adsorption, it was shown that ruthenium was distributed over the carrier surface in small particles and fairly evenly. The obtained catalyst has good magnetic properties, is easily and completely separated from the reaction medium using a magnet. The highest furfural conversion at maximum selectivity is achieved at a reaction temperature of 120 ° C. The synthesized catalyst loses less than 10% of its original activity after 10 cycles of use in the furfural hydrogenation reaction.

Keywords: *magnetite, ruthenium, chitosan, furfural, hydrogenation*

Дата поступления в редакцию: 06.10.2024.

Дата принятия в печать: 16.10.2024.