

УДК 547.721, 544.47
AGRIS Q60

https://doi.org/10.33619/2414-2948/86/03

СРАВНЕНИЕ Pd- И Ru-СОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ В ПРОЦЕССЕ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ФУРФУРОЛА

©Сальникова К. Е., ORCID: 0000-0003-0495-3573, SPIN-код: 1881-6015,
Тверской государственный технический университет,
г. Тверь, Россия, salnikova.k.e@yandex.ru

©Цветкова П. А., Тверской государственный технический университет,
г. Тверь, Россия, polina.tsvetkova.777@gmail.com

©Матвеева В. Г., ORCID: 0000-0002-3291-4865, SPIN-код: 8005-3995, д-р хим. наук,
Тверской государственный технический университет,
г. Тверь, Россия, valen-matveeva@yandex.ru

©Сидоров А. И., ORCID: 0000-0002-0983-420X, SPIN-код: 4463-4071, канд. хим. наук,
Тверской государственный технический университет,
г. Тверь, Россия, sidorov_science@mail.ru

©Сулман М. Г., ORCID: 0000-0001-6543-617X, SPIN-код: 7354-8329, д-р хим. наук,
Тверской государственный технический университет,
г. Тверь, Россия, sulmanmikhail@yandex.ru

COMPARISON OF Pd- AND Ru-CONTAINING COMPOSITES IN THE PROCESS OF SELECTIVE REDUCTION OF FURFURAL

©Salnikova K., ORCID: 0000-0003-0495-3573, SPIN-code: 1881-6015, Tver State Technical
University, Tver, Russia, salnikova.k.e@yandex.ru

©Tsvetkova P., Tver State Technical University, Tver, Russia, polina.tsvetkova.777@gmail.com

©Matveeva V., ORCID: 0000-0002-3291-4865, SPIN-code: 8005-3995, Dr. habil.,
Tver State Technical University, Tver, Russia, valen-matveeva@yandex.ru

©Sidorov A., ORCID: 0000-0002-0983-420X, SPIN-code: 4463-4071, Ph.D.,
Tver State Technical University, Tver, Russia, sidorov_science@mail.ru

©Sulman M., ORCID: 0000-0001-6543-617X, SPIN-code: 7354-8329, Dr. habil.,
Tver State Technical University, Tver, Russia, sulmanmikhail@yandex.ru

Аннотация. Широкий спектр важных химических веществ, получаемых из биомассы, включая фурфурол, 5-гидроксиметилфурфурол, левулиновую кислоту, глицерин и т. д., получают в больших количествах из сельскохозяйственных отходов (целлюлозы и гемицеллюлозы). Среди них фурфурол, полученный из сахаров C₅ или C₆, считается одним из 30 лучших химических веществ платформы, получаемых из биомассы. Восстановление фурфурола до фурфурилового спирта может быть использовано для получения различных химических веществ, включая синтетические волокна, смолы, литейные связующие, вяжущие вещества и другие важные молекулы платформы. Получение фурфурилового спирта с помощью селективного восстановления фурфурола является сложным многостадийным процессом. Реакцию гидрирования фурфурола в последнее время проводят на композитах на основе металлов VIII группы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). Поэтому было сделано сравнение каталитических свойств композитов 3%Pd/Al₂O₃ и 3%Ru/Al₂O₃ с помощью селективного восстановления фурфурола в фурфуриловый спирт. Для лучшей оценки каталитических свойств обоих композитов было проведено определение поверхности и пористости синтезированных на его основе катализаторов методом БЭТ. Для качественного анализа изотерм используется классификация изотерм по Брунауэру, в основе которой лежит

взаимосвязь формы изотермы с механизмом адсорбции. Следовательно, сопоставление экспериментально полученных данных с формой изотермы данной классификации позволяет сделать предположение о механизме адсорбции и размере пор в исследуемом материале.

Abstract. A wide range of important chemicals derived from biomass, including furfural, 5-hydroxymethylfurfural, levulinic acid, glycerin, etc., are obtained in large quantities from agricultural waste (cellulose and hemicellulose). Among them, furfural derived from C₅ or C₆ sugars is considered one of the top 30 platform chemicals derived from biomass. The reduction of furfural to furfuryl alcohol can be used to produce a variety of chemicals, including synthetic fibers, resins, foundry binders, binders, and other important platform molecules. Obtaining furfuryl alcohol using the selective reduction of furfural is a complex multi-stage process. The hydrogenation reaction of furfural has recently been carried out on composites based on Group VIII metals (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). Therefore, a comparison was made of the catalytic properties of the 3%Pd/Al₂O₃ and 3%Ru/Al₂O₃ composites using the selective reduction of furfural to furfuryl alcohol. For a better understanding of the catalytic properties of both composites, the surface and porosity of the catalysts synthesized on its basis were determined by the BET method. For a qualitative analysis of isotherms, the Brunauer classification of isotherms is used, which is based on the relationship between the isotherm shape and the adsorption mechanism. Therefore, comparison of the experimentally obtained data with the shape of the isotherm of this classification allows us to make an assumption about the adsorption mechanism and the pore size in the material under study.

Ключевые слова: палладий, рутений, гидрирование.

Keywords: palladium, ruthenium, hydrogenation.

В настоящее время, при непрерывном потреблении ископаемой энергии и все более серьезном экологическом ущербе в глобальном масштабе, развитие возобновляемых источников энергии стало неотложным и важным вопросом для решения этих проблем. Биомасса, как экологически чистый возобновляемый ресурс, может стать хорошим альтернативным источником традиционному ископаемому топливу. Таким образом, изучение эффективной каталитической конверсии биомассы и ее органических соединений привлекло широкое внимание в современной промышленности. А широкий спектр важных химических веществ, получаемых из биомассы, включая фурфурол, 5-гидроксиметилфурфурол, левулиновую кислоту, глицерин и т.д., получают в больших количествах из сельскохозяйственных отходов (целлюлозы и гемицеллюлозы). Среди них фурфурол, полученный из сахаров C₅ или C₆, считается одним из 30 лучших химических веществ платформы, получаемых из биомассы. Восстановление фурфуrolа до фурфурилового спирта может быть использовано для получения различных химических веществ, включая синтетические волокна, смолы, литейные связующие, вяжущие вещества и другие важные молекулы платформы (Рисунок 1) [1-2].

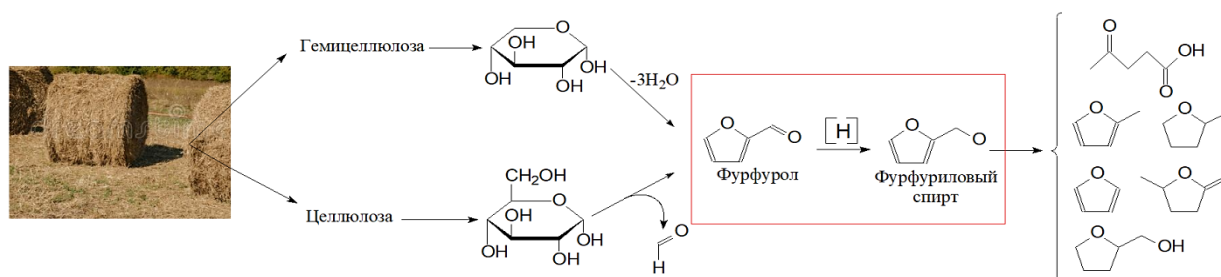


Рисунок 1. Пути получения фурфурилового спирта из биомассы и превращения фурфурилового спирта в другие молекулы платформы, полученные из биомассы [1]

Фурфурол был признан потенциальным строительным блоком для производства многочисленных химических веществ и топлива с добавленной стоимостью, таких как фурфуриловый спирт, тетрагидрофурфуриловый спирт, метилтетрагидрофуран, фуруновая кислота, фурфуриламин и метилфуран [3].

В последнее время в центре внимания исследователей стала разработка новых эффективных композитных систем для селективного восстановления фурфурола до основного продукта – фурфурилового спирта. Фурфуриловый спирт, как универсальный химический промежуточный продукт, широко используется в химическом производстве, таком как литейные смолы, фармацевтические препараты и смазочные материалы. 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 [4]. В частности, разработка химически стабильных катализаторов и условия эксперимента, подходящие для гидрирования, являются двумя ключевыми факторами для получения настраиваемых бионефтяных соединений. Недавно было обнаружено, что несколько гомогенных и гетерогенных катализаторов, таких как Ru-, Pd-, Pt-, Ni-, Ru-, Ir-, Rh-, Co-, Mo- и их комбинации, эффективно катализируют гидрирование фурфурола. Эти монометаллические и биметаллические катализаторы в основном иммобилизованы на твердых носителях, включая подложки на основе свёрнутого полистирола, углерода, цеолитов, мезопористого оксида алюминия, гидроксиапатита, коммерческого γ -Al₂O₃ и коммерческого аморфного оксида кремния [5].

Реакция гидрирования фурфурола в последнее время проводят на композитах на основе металлов VIII группы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) [6]. Высокая стоимость Pt и Pd и отсутствие более экономически привлекательных и стабильных гетерогенных каталитических систем привели к тому, что значительные усилия были направлены на разработку более экономически жизнеспособных катализаторов на основе Ru. Кроме того, для разработки устойчивого процесса, который мог бы быть применен в промышленных условиях, эти катализаторы должны быть способны эффективно функционировать с использованием воды в качестве растворителя. Для стабилизации высокодисперсного Ru следует также обратить внимание на влияние материалов-носителей на каталитические характеристики. Тем не менее, для гидрирования фурфурола в водной фазе в фурфуриловый спирт, насколько нам известно, нет систематических сравнений по влиянию свойств носителя и применению графеновых материалов в качестве носителей для гидрирования фурфурола в фурфуриловый спирт на основе Ru [7].

Материалы и методы исследования

Основной хлорид палладия (II), основной гидроксотрихлорид рутения (IV), фурфурол соответствует марке ч., пропанол-2 соответствуют марке ч.д.а.

Методика восстановления фурфурола

Гидрирование проводилось в реакторной установке высокого давления Parr Series 5000 Multiple Reactor System (ParrInstrument, 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 и применения принципов повышения производительности труда к реакциям при повышенном давлении и температуре. Процесс гидрирования проводили при непрерывном перемешивании (скорость перемешивания 1000 об./мин.), температуре - 120°C, давлении – 6 МПа. В ходе реакции отбирали образцы

реакционной среды для анализа. Время одного эксперимента составляло 90 мин. В реактор загружали композита в количестве 0,1 г, 2 мл фурфурола и 48 мл пропанола-2 в качестве растворителя.

Метод анализа катализата

Анализ катализата проводился с применением метода газовой хроматографии на газовом хроматографе КристалЛюкс 4000М. Разделение реакционной смеси осуществлялось на капиллярной колонке ZebroneZB-WAX длиной 60 м, внутренний диаметр 0,53 мм и толщиной пленки фазы 1 мкм. В ходе исследования катализата была использована следующая температурная программа: 50 °С (5 мин) → 10 °С/мин (90 °С) → 40 °С/мин (160 °С) → 3 мин (160 °С). Время анализа 14 минут. Количественное определение происходило по методу абсолютных концентраций.

Методика анализа поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота

Исследование поверхности твердых образцов включают следующие работы:

Стандартизация образца: промывка образцов последовательно дистиллированной водой и этиловым спиртом. Время каждой промывки ~ 15 мин. Перемешивание – качание со скоростью 150 кач/мин. Промывная жидкость сливается декантацией. Сушка в термошкафу при температуре до + 200°С. Время сушки обычно 60–120 мин.

Стандартизованный образец поступает на А-PREPTM. Подготовка образца на SA-PREPTM: навеска стандартизованного образца (0,1–3,0 г) помещается в кварцевую предварительно взвешенную кювету, которая устанавливается в прибор подготовки образца SA-PREPTM. Сушка проводится в токе азота особой чистоты (99,999%, ГОСТ 9293-74), при температуре до + 400°С. Время сушки обычно составляет 60–180 мин. Подготовленный образец поступает в порт дегазации прибора SA 3100TM.

Дегазация образца на приборе SA 3100TM: кварцевая кювета с образцом устанавливается в порт дегазации SA-PREPTM. Температура – до + 350°С; вакуум – 0, 00 мм. рт. ст. По истечении указанного времени и охлаждения кювета взвешивается. Далее кювета с образцом устанавливается в аналитический порт.

Анализ на приборе SA 3100TM: исследование поверхности образца включает несколько последовательных анализов в зависимости от типа образца (микро-, мезо- или макропористый). Результат — графический и текстовый материал, изотерма адсорбции-десорбции; зависимость Ленгмюра; зависимость БЭТ; t-график; распределение пор по объему; распределение пор по площади.

Результаты и их обсуждение

Каталитические свойства композитов 3%Pd/Al₂O₃ и 3%Ru/Al₂O₃ были изучены при селективном восстановлении фурфурола в фурфуриловый спирт. Результаты каталитических испытаний обоих композитов представлены на Рисунках 2 и 3. Зависимость конверсии фурфурола от времени для приготовленных композитов 3%Pd/Al₂O₃ и 3%Ru/Al₂O₃ показана на Рисунке 2. Высокая конверсия фурфурола (67%) за наблюдаемый период реакции достигала в присутствии композита 3%Pd/Al₂O₃, а в присутствии 3%Ru/Al₂O₃ конверсия фурфурола достигала 59%. Стоит заметить, что селективность по фурфуриловому спирту для композита 3%Pd/Al₂O₃ достигала с 71% (5 мин) до 93% (90 мин). В свою очередь для композита 3%Ru/Al₂O₃ селективность по фурфуриловому спирту постепенно возрастает в ходе реакции с 68% (5 мин) до 90% (90 мин) (Рисунок 3). Полученные данные показывают, что каталитические свойства для обоих композитов при селективном гидрировании фурфурола в фурфуриловый спирт зависят от прекурсора.

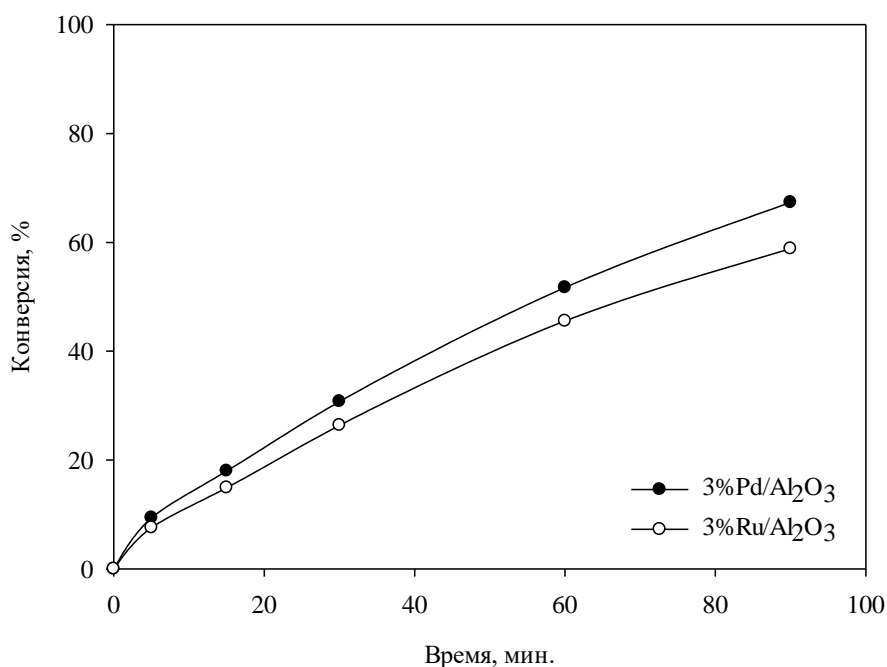


Рисунок 2. Зависимость конверсии фурфурола от времени

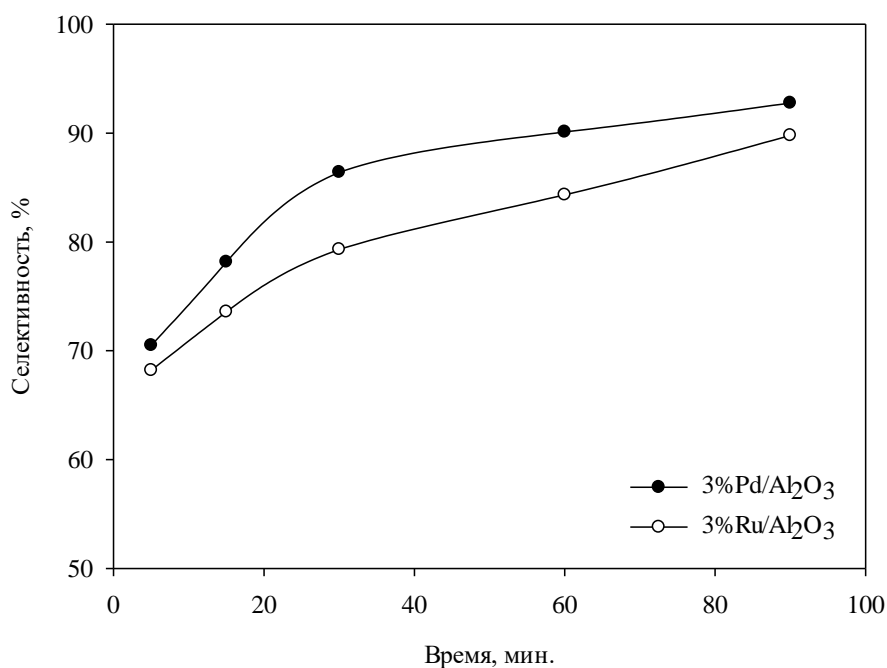


Рисунок 3. Зависимость селективности фурфурилового спирта от времени

Сравнение каталитических свойств композитов в процессе гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта, показало, что металл для композита оказывает воздействие на характеристики активной фазы, то есть наблюдается эффект сильного взаимодействия между металлом и носителем и оказывает существенное влияние на конверсию фурфурола и селективность по фурфурилому спирту. Наиболее эффективным оказался палладиевый композит на основе оксида алюминия.

В Таблице представлены результаты расчета площади поверхности для композитов 3%Pd/Al₂O₃ и 3%Ru/Al₂O₃.

Таблица

ЗНАЧЕНИЯ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ ИССЛЕДУЕМЫХ КОМПОЗИТОВ

Образец	Площадь поверхности, м ² /г		
	Модель Ленгмюра	Модель БЭТ	t-график
3%Pd/Al ₂ O ₃	54	57	74
3%Ru/Al ₂ O ₃	57	64	78

Из представленных в Таблице данных видно, что для композитов 3%Pd/Al₂O₃ и 3%Ru/Al₂O₃ - мезо- (2-50 нм) и макропор (>50 нм) (по модели t – графика). На Рисунках 4 и 5 представлены изотермы адсорбции – десорбции для композитов 3%Pd/Al₂O₃ и 3%Ru/Al₂O₃.

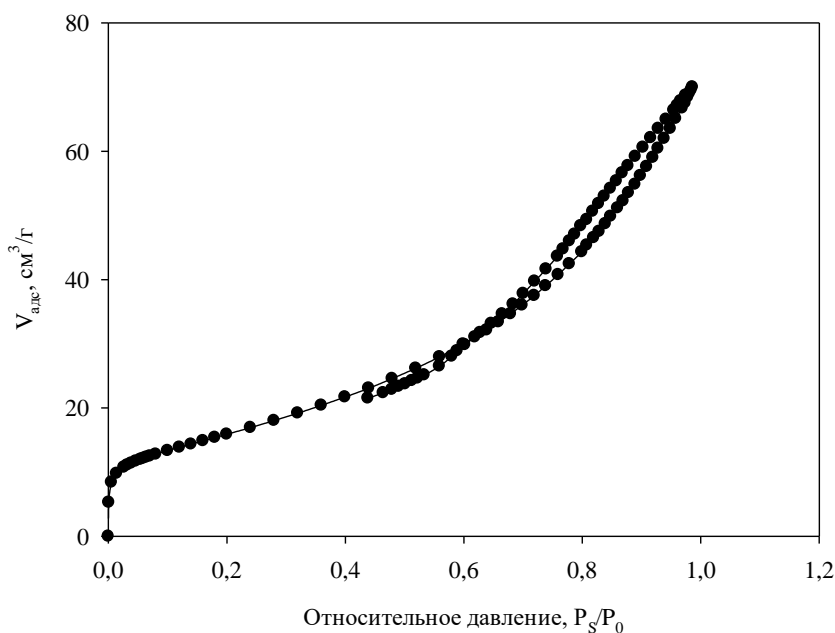


Рисунок 4. Изотерма адсорбции-десорбции для композита 3%Pd/Al₂O₃

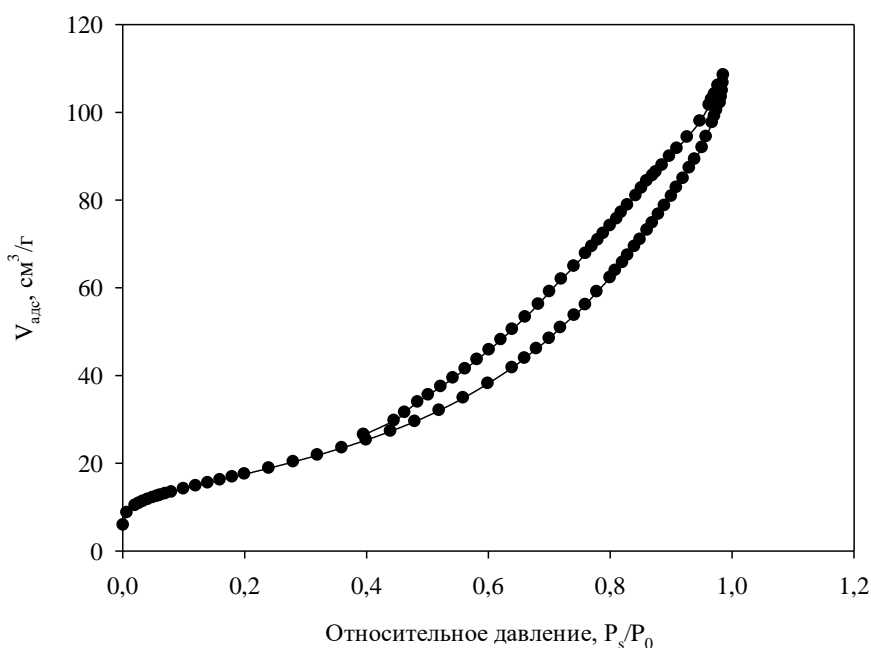


Рисунок 5. Изотерма адсорбции-десорбции для композита 3%Ru/Al₂O₃

Данные кривые адсорбции–десорбции относятся к изотермам IV и V типа, которые характерны для мезопористых веществ. Данные виды кривых имеют петлю гистерезиса, отражают протекание процесса капиллярной конденсации в мезопорах. Вогнутый и выпуклый характер начального участка указывает на сильное и слабое взаимодействие адсорбат–адсорбент. Наличие мезопор в материале IV и V типа демонстрируют ярко выраженный гистерезис, связанный с капиллярной конденсацией газа в мезопорах [8].

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

Список литературы:

1. Ma M., Hou P., Zhang P., Cao J., Liu H., Yue H., Feng S. Magnetic Fe₃O₄ nanoparticles as easily separable catalysts for efficient catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived furfural to furfuryl alcohol // *Applied Catalysis A: General*. 2020. V. 602. P. 117709. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117709>
2. Jin X., Yin B., Xia Q., Fang T., Shen J., Kuang L., Yang C. Catalytic transfer hydrogenation of biomass - derived substrates to value - added chemicals on dual - function catalysts: opportunities and challenges // *ChemSusChem*. 2019. V. 12. №1. P. 71-92. <https://doi.org/10.1002/cssc.201801620>
3. Guo H., Zhang H., Zhang L., Wang C., Peng F., Huang Q., Xiong L., Huang C., Ouyang X., Chen X., Qiu X. Selective Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol over Acid-Activated Attapulgite-Supported NiCoB Amorphous Alloy Catalyst // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2018. V. 57. P. 498-511. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03699>
4. Wang T., Du J., Sun Y., Tang X., Wei Z.-J., Zeng X., Liu S.-J., 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. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2020.07.044>
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. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119826>
6. 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. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.063>
7. Ramirez-Barria C., Isaacs M., Wilson K., Guerrero-Ruiz A., Rodríguez-Ramos I. Optimization of ruthenium-based catalysts for the aqueous phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol // *Applied Catalysis A: General*. 2018. V. 563. P. 177-184. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.07.010>
8. Гаврилова Н. Н., Назаров В. В. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных. М., 2015. 132 с.

References:

1. Ma, M., Hou, P., Zhang, P., Cao, J., Liu, H., Yue, H., ... & Feng, S. (2020). Magnetic Fe₃O₄ nanoparticles as easily separable catalysts for efficient catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived furfural to furfuryl alcohol. *Applied Catalysis A: General*, 602, 117709. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117709>

2. Jin, X., Yin, B., Xia, Q., Fang, T., Shen, J., Kuang, L., & Yang, C. (2019). Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived substrates to value-added chemicals on dual-function catalysts: opportunities and challenges. *ChemSusChem*, 12(1), 71-92. <https://doi.org/10.1002/cssc.201801620>
3. Guo, H., Zhang, H., Zhang, L., Wang, C., Peng, F., Huang, Q., Xiong, L., Huang, C., Ouyang, X., Chen, X., & Qiu, X. (2018). Selective Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol over Acid-Activated Attapulgite-Supported NiCoB Amorphous Alloy Catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57, 498-511. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03699>
4. Wang, T., Du, J., Sun, Y., Tang, X., Wei, Z.-J., Zeng, X., Liu, S.-J., & Lin, L. (2021). Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived furfural to furfuryl alcohol with formic acid as hydrogen donor over CuCs-MCM catalyst. *Chinese Chemical Letters*, 32(3), 1186-1190. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2020.07.044>
5. Bharath, G., Rambabu, K., Hai, A., Banat, F., Rajendran, S., & Dionysiou, D. D., Loke Show P. (2021). 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*, 290, 119826. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119826>
6. Musci, J. J., Merlo, A. B., & Casella, M. L. (2017). Aqueous phase hydrogenation of furfural using carbon-supported Ru and RuSn catalysts. *Catalysis Today*, 296, 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.063>
7. Ramirez-Barria, C., Isaacs, M., Wilson, K., Guerrero-Ruiz, A., & Rodríguez-Ramos, I. (2018). Optimization of ruthenium-based catalysts for the aqueous phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *Applied Catalysis A: General*, 563, 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.07.010>
8. Gavrilova, N. N., & Nazarov, V. V. (2015). Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных. Moscow. (in Russian).

Работа поступила
в редакцию 10.12.2022 г.

Принята к публикации
17.12.2022 г.

Ссылка для цитирования:

Сальникова К. Е., Цветкова П. А., Матвеева В. Г., Сидоров А. И., Сульман М. Г. Сравнение Pd- и Ru-содержащих композитов в процессе селективного восстановления фурфурола // Бюллетень науки и практики. 2023. Т. 9. №1. С. 24-31. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/86/03>

Cite as (APA):

Salnikova, K., Tsvetkova, P., Matveeva, V., Sidorov, A., & Sulman, M. (2023). Comparison of Pd- and Ru-Containing Composites in the Process of Selective Reduction of Furfural. *Bulletin of Science and Practice*, 9(1), 24-31. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/86/03>