

УДК 547.721, 544.47

**ГИДРИРОВАНИЕ ФУРФУРОЛА С ПОМОЩЬЮ
ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА РАЗЛИЧНЫХ НОСИТЕЛЯХ****THE HYDROGENATION OF FURFURAL USING PALLADIUM CATALYSTS
ON DIFFERENT SUPPORTS**

©Сальникова К. Е.

*Тверской государственной технической университет
г. Тверь, Россия, ksenia666.93@gmail.com*

©Salnikova K.

*Tver state technical university
Tver, Russia, ksenia666.93@gmail.com*

©Матвеева В. Г.

*д-р хим. наук, Тверской государственной технической университет
Тверь, Россия, matveeva@science.tver.ru*

©Matveeva V.

*Dr. habil., Tver state technical university
Tver, Russia, matveeva@science.tver.ru*

©Быков А. В.

*канд. хим. наук, Тверской государственной технической университет
г. Тверь, Россия, BykovAV@yandex.ru*

©Bykov A.

*Ph.D., Tver state technical university
Tver, Russia, BykovAV@yandex.ru*

©Сульман Э. М.

*д-р хим. наук, Тверской государственной технической университет
г. Тверь, Россия, science@science.tver.ru*

©Sulman E.

*Dr. habil., Tver state technical university
Tver, Russia, science@science.tver.ru*

Аннотация. 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. Фурфурол является одним из соединений для производства разнообразных добавок для топлива, таких как фуран, фурфуриловый спирт, тетрагидрофурфуриловый спирт, 2-метилфуран, 2-метилтетрагидрофуран и тетрагидрофуран. Все эти продукты промышленно важны; однако, их распределение при гидрировании фурфурола, прежде всего, зависит от условий реакции и катализатора, оба из которых могут быть соответственно адаптированы, чтобы удовлетворить требованию. Установленные палладием процессы стали существенными инструментами, охватив бесчисленные применения в синтезах натуральных продуктов, полимеров, агрохимикатов и фармацевтических препаратов. Тестирование палладиевых катализаторов в процессе гидрирования фурфурола проводилось в реакторе Series 5000 (USA) Multiple Reactor System (MRS) при варьировании таких параметров, как концентрация фурфурола, природа и количество катализатора, температура, природа растворителя и давление водорода. Получены данные о влиянии параметров проведения процесса на конверсию фурфурола и селективность по основным продуктам.

Abstract. In recent decades, technology and the transformation of the source biomass in a modern and easy to use types of energy. The most common component of the pyrolysis liquid are furfural and its derivatives. Typically, the furfural and its derivatives are subjected to catalytic recovery to the corresponding alcohols or alicyclic compounds. Furfural is one of the most appropriate platform molecules for the production of a variety of value-added chemicals and fuels such as furan, furfuryl alcohol, tetrahydro furfuryl alcohol, 2-methyl furan, 2-methyl tetrahydrofuran, and tetrahydrofuran. All these products are industrially important; however, their distribution in FFR hydrogenation primarily depends on reaction conditions and the catalyst, both of which can be suitably tailored to suit the requirement. Palladium-mediated processes have become essential tools, spanning countless applications in the syntheses of natural products, polymers, agrochemicals, and pharmaceuticals. Testing of the palladium catalysts in the course of hydrogenation of furfural was held in the Series 5000 (USA) Multiple Reactor System (MRS) reactor. Influence on process of such parameters as temperature, concentration of furfural, the nature and the number of the catalyst, the nature of solvent and pressure of Hydrogenium is studied. Data on influence of parameters of carrying out process on conversion of furfural and selectivity on main products are obtained.

Ключевые слова: фурфурол, гидрирование, катализатор, палладий.

Keywords: Furfural, Hydrogenation, Catalyst; Palladium.

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, p. 3942]. 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, p. 122].

Фурфурол является одним из соединений для производства разнообразных добавок для топлива, таких как фуран, фурфуриловый спирт, тетрагидрофурфуриловый спирт, 2-метилфуран, 2-метилтетрагидрофуран и тетрагидрофуран. Все эти продукты промышленно важны; однако, их распределение при гидрировании фурфуrolа, прежде всего, зависит от условий реакции и катализатора, оба из которых могут быть соответственно адаптированы, чтобы удовлетворить требованию. Среди нескольких продуктов гидрирования фурфуrolа тетрагидрофуран и гидрогенизируемые продукты другого кольца представляют коммерческий интерес, если они получены в одноступенчатом преобразовании фурфуrolа. У этих продуктов есть универсальные значения, например, как технические растворители, мономеры и т.п. Один из этих продуктов, тетрагидрофуран, может производиться декарбонизацией фурфуrolа до фурана при мягких условиях и затем впоследствии гидрогенизироваться к тетрагидрофурану [3, p. 1434].

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 допустимого отклонения функциональной группы [4, p. 1730].

Целью данной работы является изучение влияния палладиевых катализаторов на различных подложках для получения продуктов реакции гидрирования фурфурола (Рисунок 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.

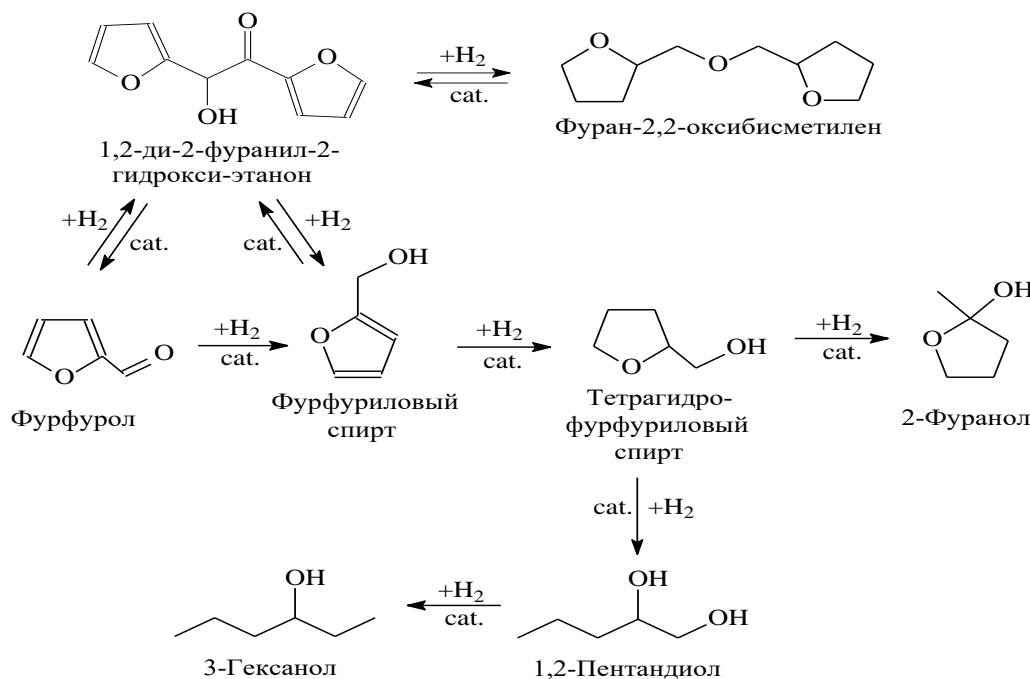


Рисунок 1. Схема реакции каталитического гидрирования фурфурола и основные продукты реакции.

Материалы и методы

Исследование проводилось 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.

Установка для проведения процесса гидрирования фурфурола представлена на Рисунке 2.

Реактор Series 5000 Multiple Reactor System (MRS) представляет собой основной блок 1. На его корпусе находятся тумблер питания 2 и ручка регулирования частоты оборотов мешалок 3 в «ячейках» 4. Основной блок оснащен нагревателями, позволяющими устанавливать свой температурный режим для каждой «ячейки» 4 реактора. Клапан 5 предназначен для продувки реакторов азотом, подача водорода и отбор проб осуществляют через клапан 6. В головной части каждой «ячейки» находятся терморпара 7 и манометр 8. Регулирование подачи азота и водорода осуществляют с помощью клапанов 9 и 10 соответственно. Давление газов, подаваемых в реактор, регулируют с помощью редукторов 11 и 12.

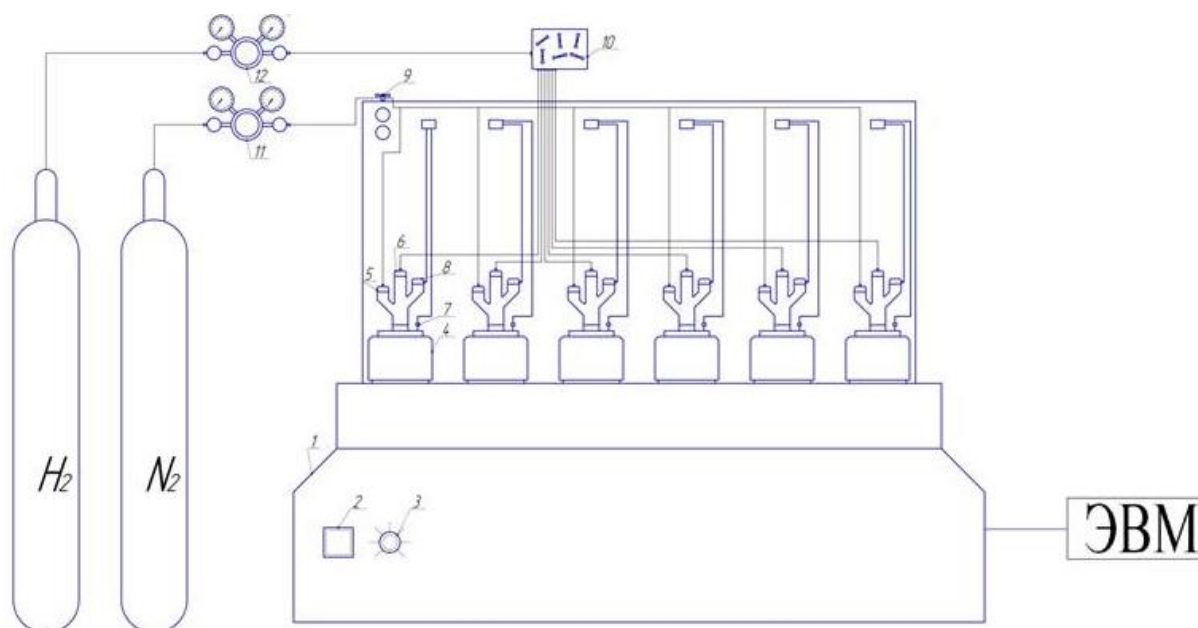


Рисунок 2. Реактор Series 5000 Multiple Reactor System (MRS)

1 — основной блок; 2 — тумблер питания; 3 — ручка регулирования частоты оборотов мешалок в «ячейках»; 4 — «ячейки» реактора; 5 — клапан для продувки реакторов азотом; 6 — клапан подачи водорода и отбора проб; 7 — термопара, 8 — манометр; 9 — клапан регулирования подачи азота; 10 — клапан регулирования подачи водорода; 11, 12 — редукторы давления газов, подаваемых в реактор.

Методика гидрирования фурфурола

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 объем фурфурола и пропанол-2. 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 отбиралось 6 проб, нулевая проба отбиралась сразу после нагрева реактора под азотом, первая — через 5 минут, вторая — через 15 минут, третья — через 30 минут, четвертая — через 60 минут, пятая — через 90 минут, то есть общее время одного опыта составляло 90 минут.

Результаты и их обсуждения

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 Рисунке 3. 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 вероятно объясняется влиянием природы носителя, т.к. 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 $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3(\text{CN}))_2$.

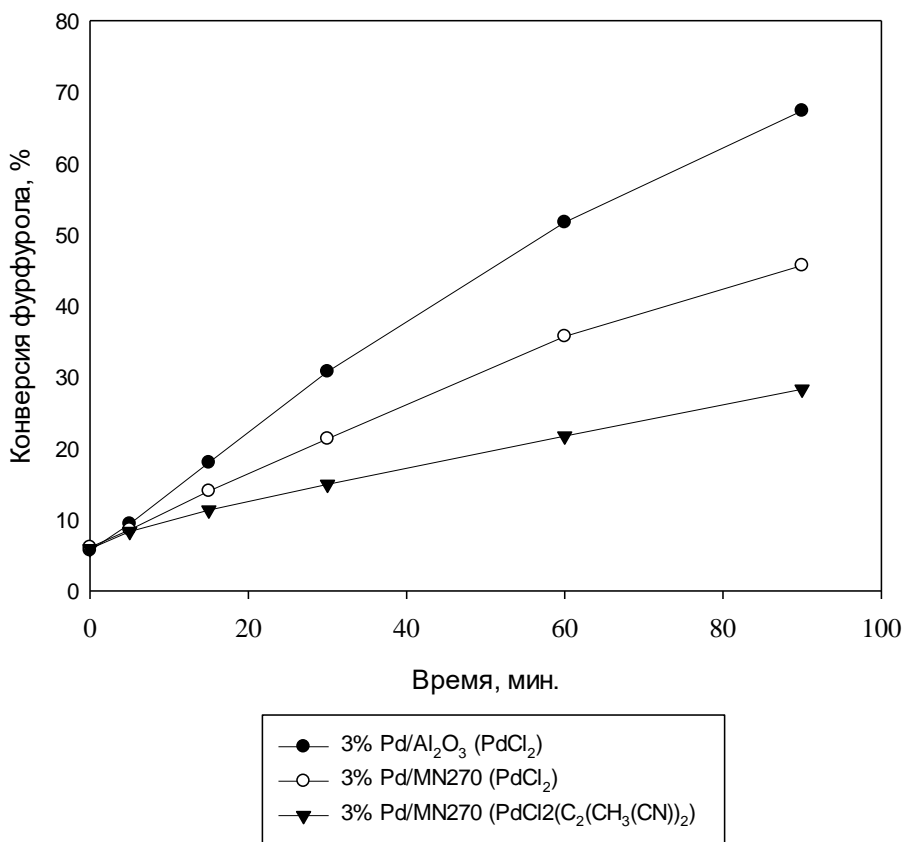


Рисунок 3. Зависимость конверсии фурфурола от времени в присутствии различных палладиевых катализаторов.

Зависимость селективности по целевому продукту — фурфуриловому спирту от времени для синтезированных катализаторов представлена на Рисунке 4. 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).

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

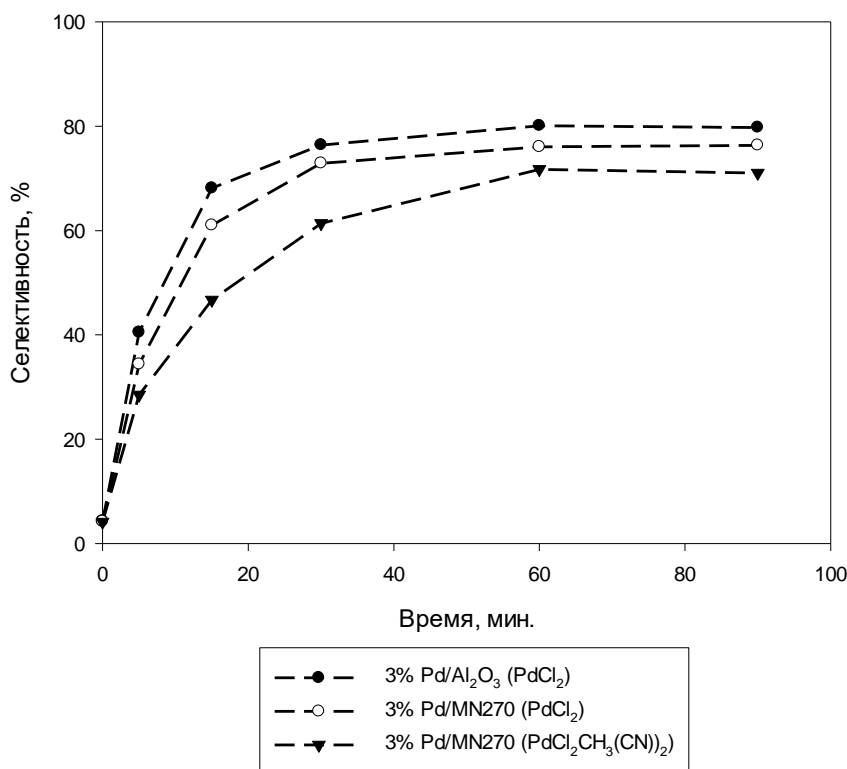


Рисунок 4. Зависимость селективности по фурфуриловому спирту от времени в присутствии различных палладиевых катализаторов.

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.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований в рамках проекта 15–08–00305.

Список литературы: / References:

1. Perez R. F., Fraga M. A. Hemicellulose-derived chemicals: one-step production of furfuryl alcohol from xylose. *Green Chemistry*, 2014, v. 16 (8), pp. 3942–3950.
2. Kwangjin A., Musselwhite N., Kennedy G., Pushkarev V. V., Baker L. R., Somorjai G. A. Preparation of mesoporous oxides and their support effects on Pt nanoparticle catalysts in catalytic hydrogenation of furfural. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, pp. 122–128.
3. Biradar N. S., Hengne A. A., Birajdar Sh. N., Swami R., Rode Ch. V. Tailoring the Product Distribution with Batch and Continuous Process Options in Catalytic Hydrogenation of Furfural. *Organic Process Research and Development*, 2014, v. 18, pp. 1434–1442.
4. Brogini G., Beccalli E.M., Fasana A., Gazzola S. Palladium-catalyzed dual C–H or N–H functionalization of unfunctionalized indole derivatives with alkenes and arenes. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2012, v. 8, pp. 1730–1746.

*Работа поступила
в редакцию 19.10.2016 г.*

*Принята к публикации
21.10.2016 г.*