

УДК 665.658.26

ГИДРИРОВАНИЕ ПРОДУКТА ПЕРЕРАБОТКИ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОМАССЫ — ФУРФУРОЛА — В ПРИСУТСТВИИ РУТЕНИЕВОГО И НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОГО АЛЮМОСИЛИКАТА

© 2023 г. Е. А. Ролдугина^{1,*}, М. П. Бороноев¹, И. И. Шакиров¹, Ю. С. Кардашева¹,
С. В. Кардашев¹, А. Л. Максимов^{1,2}, Э. А. Караханов¹

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, 119991 Россия

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

E-mail: rolduginakate@mail.ru

Поступила в редакцию 15.05.2023

После доработки 22.06.2023

Принята к публикации 12.07.2023

Синтезированы рутениевый и никелевый катализаторы на основе модифицированного алюминием мезо-пористого силиката структурного типа SBA-15 (Santa Barbara Amorphous-15) Al-SBA-15 с соотношением Si/Al, равным 20. Катализаторы исследованы в гидрировании в водной среде фурфурола – ценного продукта, образующегося при переработке лигноцеллюлозной биомассы. Установлено, что при повышении температуры реакции с 200 до 250°C и давления водорода с 3 до 5 МПа растет селективность образования метилтетрагидрофурана. Установлено, что рутениевый катализатор обладает более высокой активностью в реакции гидрирования фурфурола в водной среде (250°C, 5 МПа H₂) по сравнению с никелевым катализатором.

Ключевые слова: гидрирование; фурфурол; мезопористые алюмосиликаты; рутений; никель

DOI: 10.56304/S2414215823010033; EDN: LCREGN

Лигноцеллюлозная биомасса является возобновляемым и доступным сырьем для получения компонентов топлив и ценных химических мономеров. Она в основном состоит из полисахаридов — целлюлозы и гемицеллюлоз (до 70–80 мас. %) [1]. При переработке полисахаридного сырья в ходе кислотно-катализируемой и термической деструкции пентозных и гексозных фрагментов полисахаридов образуется фракция, содержащая преимущественно фурфурол и 5-гидроксиметилфурфурол. В ходе каталитического гидрирования фурфуrolов может быть получен широкий спектр соединений (метилфураны, метилтетрагидрофураны, C₄₊-алканы, фурфуриловый спирт, тетрагидрофурфуриловый спирт, пентан-/гександиолы, циклопентанон, циклопентанол и др.), использующихся в различных отраслях топливной и химической промышленности [2].

Актуальной проблемой, связанная с переработкой сырья, получаемого из полисахаридов биомассы, — создание катализаторов для селективного гидрирования фурфурола. Из-за высокой реакцион-

ной способности фуранового кольца и альдегидной группы гидрирование фурфуrolов характеризуется низкими селективностью и выходом жидких C₄₊-продуктов. Один из подходов к повышению селективности процесса — разработка эффективных гетерогенных катализаторов в совокупности с оптимизацией условий гидрирования [3].

В качестве компонентов катализаторов для конверсии фурфурола используются благородные металлы (Au, Pd, Pt и Ru) [4], переходные металлы (Ni, Fe, Cu, Cr) [5], а также их различные комбинации [6]. Конверсия и селективность процесса зависят не только от состава металлического компонента катализатора, но и от физико-химических характеристик носителя [7]. Льюисовские и брэнстедовские кислотные центры участвуют в механизмах превращения фурфурола, взаимодействуя с полярными C–O-связями [8, 9]. Ранее было показано, что наличие у катализатора кислотных свойств может положительно влиять на конверсию и селективность процесса [10], а наличие мезопористой структуры в

носителе позволяет облегчить доступ молекул сырья к активным центрам катализатора и способствует увеличению каталитической активности [11].

Цель работы — оценка активности рутениевого и никелевого катализаторов на основе модифицированного алюминием мезопористого силиката структурного типа SBA-15 (SantaBarbara Amorphous-15) Al-SBA-15 в жидкофазном гидрировании фурфурола и изучение зависимости конверсии и селективности реакции от состава катализатора и условий процесса.

Экспериментальная часть

Мезопористый носитель получен по методике [12]. В качестве источника кремния использовали тетраэтоксисилан, в качестве источника алюминия — изопророксид алюминия, в качестве структурирующего агента — триблоксополимер полиэтилен- и полипропиленоксида плуроник P₁₂₃. Содержание в носителе изопророксида алюминия было увеличено в 2.5 раза по сравнению с содержанием, указанным в методике [12], для получения мезопористого алюмосиликата Al-SBA-15 с соотношением Si/Al, равным 20.

Для синтеза носителя структурирующий агент плуроник P₁₂₃ (M_n ~ 5800, кат. номер 9003-11-6, «Sigma-Aldrich») в количестве 12.9 г растворяли в 486 мл 1.6 М раствора HCl (35–38%, ос.ч., «Сигма Тек») при 30°C. К раствору, содержащему плуроник P₁₂₃, добавляли 34.7 г тетраэтоксисилана (99.99%, кат. номер 78-10-4, «Sigma-Aldrich») по каплям в течение 2 ч при 40°C. Смесь перемешивали в течение 24 ч при 40°C, затем переносили в автоклав и термостатировали в течение 24 ч при 100°C. Осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе при температур 80–100°C, затем прокаливали при 550°C в течение 5 ч. Далее к 10 г полученного после прокаливания материала, диспергированного в 400 мл 0.075М раствора HCl, прибавили 1.7 г изопророксида алюминия (98%, кат. номер 555-31-7, «AcrosOrganics») при комнатной температуре и перемешивали в течение 15 ч. Осадок отфильтровывали, сушили при 80°C — 4 ч, при 90°C — 4 ч, при 300°C — 2 ч, прокаливали при 550°C 4 ч.

Синтез катализатора включал пропитку носителя солью металла в избытке растворителя с последующим удалением растворителя на роторном испарителе. В качестве источников металлов использовали хлорид рутения RuCl₃ (47.8%, ОАО «Аурат») и нитрат никеля Ni(NO₃)₂·6H₂O (98%, ч, ГОСТ 4055-78, ООО «Русский Химик»). Их количество рассчитывали, исходя из того, чтобы теоретическое

содержание Ru в катализаторе составляло 2 мас. %, Ni — 10 мас. %; содержание металлов выбрано на основании литературных данных по гидрированию фурфурола на рутениевых [13] и никелевых [14] катализаторах. Для пропитки носителя к раствору соли металла в 30 мл этанола (ч.д.а., ООО «Иреа 2000») при комнатной температуре прибавляли рассчитанное количество носителя; смесь перемешивали в течение 12 ч. После удаления растворителя образец сушили в токе воздуха при 80°C 6 ч. Восстановление катализаторов проводили в реакторе проточного типа с использованием генератора водорода (ООО «НПФ «Мета-хром»). Образцы предварительно выдерживали при комнатной температуре в токе водорода со скоростью подачи 20 мл/мин в течение 1 ч, затем рутениевый катализатор восстанавливали в токе водорода при 300°C (3 ч), никелевый — при 500°C (4 ч); контроль температуры осуществляли с помощью термодпары. Перед восстановлением никелевый катализатор прокаливали при 500°C 5 ч.

Изотерма адсорбции/десорбции азота была получена при T = 77 К с помощью прибора Gemini VII 2390 (Micromeritics). Перед анализом образцы были дегазированы в вакууме с помощью прибора TheVacPrep™ 061 (Micromeritics) при температуре 300°C в течение 8 ч. Для расчета площади поверхности применяли метод Брунауэра–Эммета–Теллера с использованием адсорбционных данных в диапазоне относительных давлений (p/p₀) 0.01–0.3.

Объем пор и распределение пор по размерам были определены, исходя из данных, относящихся к адсорбционной ветви изотермы, с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенда.

Кислотность носителя определяли методом термопрограммируемой десорбции аммиака на анализаторе хемосорбции УСГА-101 (УНИСИТ). В кварцевый трубчатый реактор помещали 0.15–0.20 г образца; стандартная автоматическая предобработка образца при 500°C в течение 1 ч в токе гелия, насыщения аммиаком при температуре 60°C в течение 15 мин, удаления физически адсорбированного аммиака в токе гелия при 100°C.

Эксперимент по термопрограммируемой десорбции аммиака проводили в токе гелия (30 мл/мин) со скоростью подъема температуры 8°C/мин; выделяющийся аммиак регистрировали детектором по теплопроводности.

Исследования электронного состояния металлов методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии проводили с использованием спектрометра PHI 5500 Versaprobe-II (PhysicalElectronics). Для возбуждения фотоэлектронов использовано рентгеновское излучение алюминиевого анода (AlK_α = 1486.6 эВ).

Анализ катализатора методом просвечивающей электронной микроскопии был выполнен при помощи микроскопа LEO912 AB OMEGA (CarlZeiss). Обработку микрофотографий и расчет среднего размера частиц производили с помощью программы ImageProPlus.

Количественный анализ содержания металла в катализаторе определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной аргоновой плазмой (ИСП-МС) на приборе ELAN 9000 (PerkinElmerInc.) с квадрупольной реакционной ячейкой. Пробоподготовку осуществляли путем перевода образца в раствор смесью HNO_3 (70%, ос.ч., ОАО «НАК Азот»), HCl (35–38%, ос.ч., «Сигма Тек») и HF (47.8%, ос.ч., ООО «Торговая компания АНТ»), взятых в соотношении 1:3:4.

Каталитические эксперименты по гидрированию фурфурола (98%, кат. номер 78-10-498-01-1, «ABCR») проводили в стальном автоклаве объемом 7 мл, снабженном магнитной мешалкой, в который помещали рассчитанные количества катализатора и модельной смеси, содержащей фурфурол и растворитель. Фурфурол предварительно перегоняли при 10 мм рт. ст. с отбором фракции 50–52°C. В качестве растворителя использована дистиллированная вода. Автоклав герметизировали, продували и наполняли водородом (марка А, АО «МГПЗ») до заданного давления. Реакцию проводили при перемешивании со скоростью 950 об/мин при заданной температуре, контроль температуры осуществлялся с помощью термодатчика. Время реакции составляло 1 и 3 ч. По окончании реакции автоклав охлаждали ниже комнатной температуры, разгерметизировали, катализатор отделяли от реакционной смеси центрифугированием.

Анализ жидких продуктов гидрирования проводили на хроматографе Кристаллюкс 4000 М (ООО

«Мета-Хром»), снабженном пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой CP-Wax 52 CB с неподвижной жидкой фазой полиэтиленгликоль (размеры 25 м × 0.25 мм, газ-носитель — гелий, деление потока 1:90, температура колонки 235°C, температура детектора 300°C, температура инжектора 300°C). Идентификацию продуктов осуществляли с использованием газового хроматографа GC-2010 Plus (Shimadzu) с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором QP2010 Ultra (Shimadzu) с капиллярной колонкой Agilent VF-624 MS (60 м × 0.32 мм × 1.8 мкм), газ-носитель — гелий (1.0 мл/мин).

Результаты и их обсуждение

Свойства катализаторов. Согласно данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота удельная площадь поверхности, объем и размер пор мезопористого носителя Al-SBA-15(20) составляли 490 м²/г, 0.57 см³/г и 4.2 нм соответственно. Для материала характерна изотерма адсорбции/десорбции IV типа (рис. 1, а). На кривой распределения пор по размерам присутствовал четкий максимум, положение которого находится при 5.3 нм (рис. 1, б).

Согласно данным термопрограммируемой десорбции аммиака общее число кислотных центров Al-SBA-15(20) равно 366 мкмоль/г NH_3 ; материал характеризовался наличием слабых кислотных центров и кислотных центров средней силы (рис. 2).

Содержание никеля в катализаторе Ni/Al-SBA-15, определенное методом ИСП-МС, составило 10.2 мас. %. Наночастицы никеля равномерно распределены по носителю, их средний размер составлял 4–5 нм (рис. 3). Различные сигналы от атомов никеля в рентгеновском фотоэлектронном спектре не обнаружены, что свидетельствует о пре-

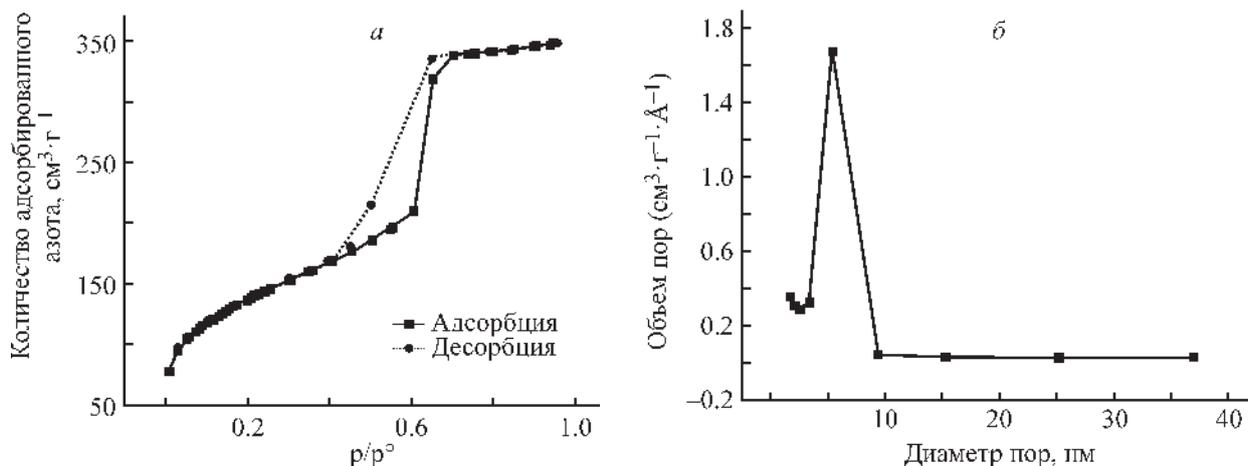


Рис. 1. Изотерма адсорбции/десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) носителя Al-SBA-15(20).

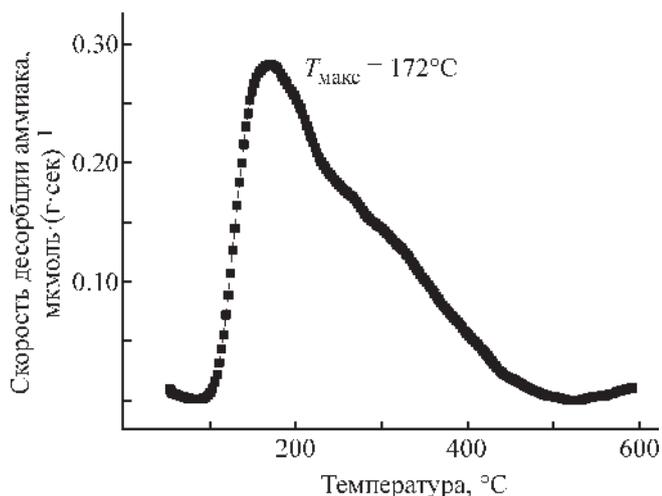


Рис. 2. Спектр термопрограммируемой десорбции аммиака носителя Al-SBA-15(20).

имущественном нахождении частиц никеля в порах носителя.

Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии рутений в катализаторе Ru/Al-SBA-15 находился в виде Ru⁰ и RuO₂ в соотношении 67:33 (табл. 1, рис. 4).

Содержание рутения в катализаторе Ru/Al-SBA-15, определенное методом ИСП-МС, составило 1.8 мас. %. Согласно данным просвечивающей

электронной микроскопии на поверхности носителя расположены частицы рутения размером до 18 нм, средний диаметр частиц рутения составлял 2–3 нм (рис. 5).

Результаты каталитических опытов. Синтезированные катализаторы были исследованы в реакции гидрирования продукта переработки лигноцеллюлозной биомассы — фурфурола — в водной среде. В реакциях дегидратации ксилоз, образующихся при деструкции полисахаридов биомассы до фурфурола, вода используется в качестве растворителя. Отделение воды от фурфуrolсодержащего сырья перед его гидроконверсией экономически нецелесообразно [15]. В связи с этим в наших опытах гидрирование фурфурола проводили в водной среде. Каталитическая активность Ru/Al-SBA-15 и Ni/Al-SBA-15 оценена в гидрировании фурфурола при изменении температуры реакции и давления водорода (табл. 2). В исследуемых условиях гидрирование фурфурола привело к образованию широкого спектра соединений. Индивидуальные селективности указаны для продуктов, представляющих наибольший интерес с точки зрения промышленной ценности, — метилтетрагидрофурана, 1,4-пентандиола, циклопентанола, циклопентанона, фурфурилового и тетрагидрофурфурилового спиртов.

В присутствии катализатора Ru/Al-SBA-15 при давлении водорода 3 МПа и температуре 200°C кон-

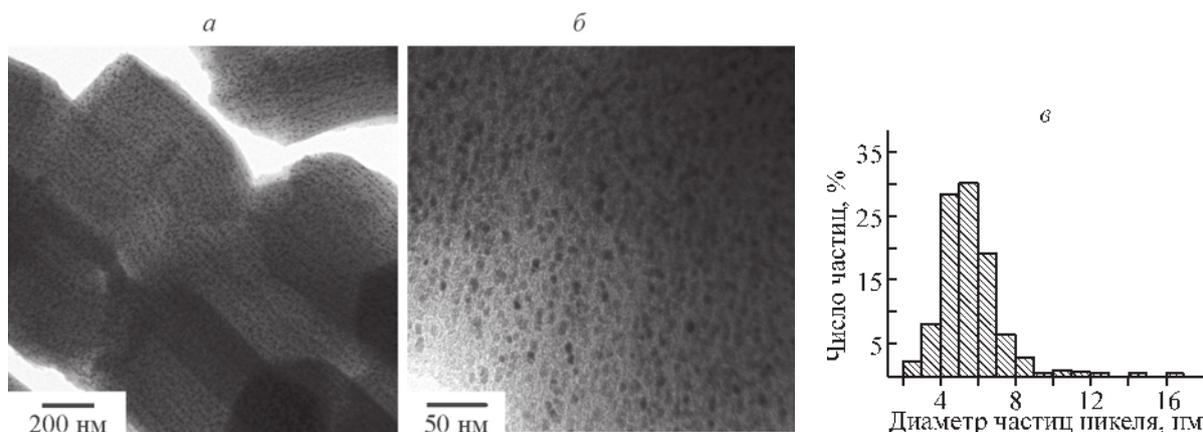


Рис. 3. Микрофотографии катализатора Ni/Al-SBA-15(20) (а, б) и диаграмма распределения частиц никеля по размеру (в).

Таблица 1. Характеристики электронного состояния атомов рутения по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Параметры	Состояние рутения				Соотношение Ru ⁰ /Ru ²⁺
	Ru ⁰		RuO ₂		
Уровень	3d ^{5/2}	3d ^{3/2}	3d ^{5/2}	3d ^{3/2}	
Энергия связи, эВ	279.8	284.0	281.2	285.4	67:33

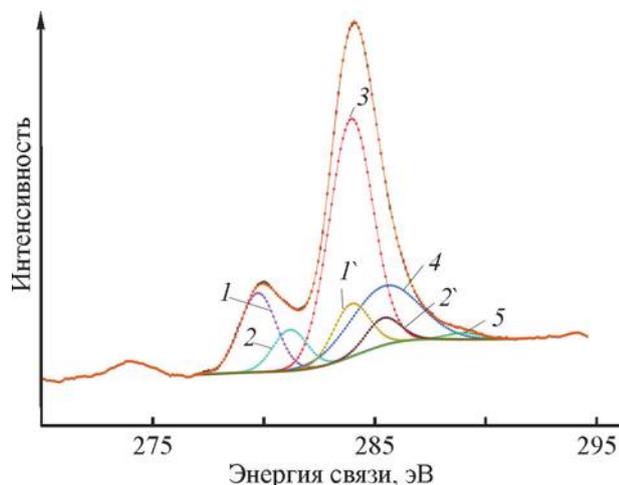


Рис. 4. Деконволюция $C1s + Ru3d$ рентгеновского фотоэлектронного спектра катализатора Ru/Al-SBA-15(20).

1-1' — дублет от Ru^0 , 2-2' — дублет от RuO_2 , 3 — сигнал ароматического углерода, 4 — сигнал C—OH-групп, 5 — сигнал C=O-групп.

версия фурфурола составила 96%, основными продуктами являлись циклопентанон, циклопентанол и гидроксипентанон. Повышение температуры до 250°C привело к снижению конверсии фурфурола на 7% и увеличению селективности образования циклопентанона и фракции C_4 – C_5 соединений с одной кислородсодержащей группой, преимущественно бутанола и пентанола. При температуре 200°C повышение давления водорода с 3 до 5 МПа практически не повлияло на конверсию субстрата, при этом существенно возросла селективность образования 1,4-пентандиола. При температуре 250°C при повышении давления водорода возросли конверсия и селективности образования метилтетрагидрофурана, пентандиола и фракции C_4 – C_5 соединений с одной

кислородсодержащей группой, преимущественно бутанола и пентанола. Гидрирование фурфурола в присутствии катализатора Ru/Al-SBA-15 в мягких условиях при давлении водорода 1 МПа или температуре реакции 150°C характеризовалось низкой конверсией субстрата (не более 30%).

В присутствии катализатора Ni/Al-SBA-15 (при давлении водорода не ниже 3 МПа и температуре не ниже 200°C) в гидрировании фурфурола за 1 ч достигнута конверсия фурфурола не менее 96% во всех исследуемых условиях (табл. 2). Изменение давления и температуры практически не влияло на конверсию фурфурола. При давлении 3 МПа H_2 повышение температуры привело к увеличению доли циклопентанона и гидроксипентанона; при этом селективности образования циклопентанола и пентандиола снизились. При 5 МПа H_2 при повышении температуры до 250°C заметно возросла селективность образования метилтетрагидрофурана и тетрагидрофурфурилового спирта. При температуре 200°C увеличение давления не привело к значительному изменению селективностей образования индивидуальных соединений.

Конверсия и селективность гидрирования фурфурола в присутствии катализатора Ni/Al-SBA-15 были оценены при изменении времени реакции, количества катализатора и концентрации растворителя (табл. 3). При увеличении времени реакции с 1 до 3 ч была достигнута полная конверсия фурфурола, на 13 и 7% возросли селективности образования метилтетрагидрофурана и тетрагидрофурфурилового спирта соответственно; в продуктах реакции снизилась доля циклопентанона и циклопентанола. При увеличении концентрации катализатора в 1.5 раза (мольное отношение субстрат/металл = 29) наблюдались схожие тенденции по изменению селективностей образования метилтетрагидрофурана,

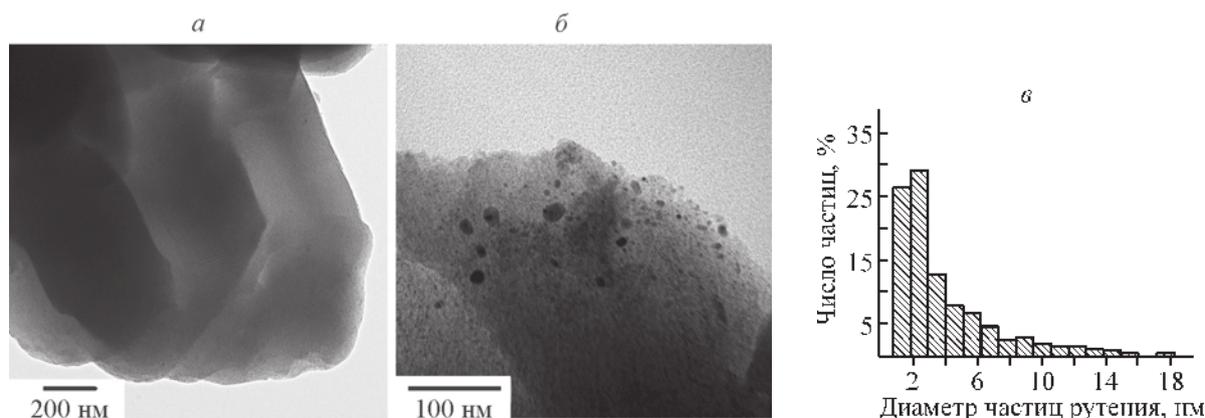


Рис. 5. Микрофотографии катализатора Ru/Al-SBA-15(20) (а, б) и диаграмма распределения частиц рутения по размеру (в).

Таблица 2. Зависимость конверсии и распределения продуктов гидрирования фурфурола в водной среде в присутствии катализаторов Ru/Al-SBA-15(20) и Ni/Al-SBA-15(20) от температуры проведения реакции и давления водорода

Конверсия субстрата и распределение продуктов	Условия реакции: катализатор, температура, давление водорода							
	Ru/Al-SBA-15				Ni/Al-SBA-15			
	200°C, 3 МПа	200°C, 5 МПа	250°C, 3 МПа	250°C, 5 МПа	200°C, 3 МПа	200°C, 5 МПа	250°C, 3 МПа	250°C, 5 МПа
Конверсия фурфурола, %	96.3	97.2	89.2	92.8	97.2	98.9	96.4	98.1
Продукты гидрирования	Селективность, %							
метилтетрагидрофуран*	3.8	6.3	5.4	25.8	3.2	5.6	7.6	23.1
циклопентанон	14.7	4.3	38.5	5.6	9.8	3.9	33.4	7.0
циклопентанол	26.7	31.5	5.6	5.8	42.8	35.3	15.6	21.5
тетрагидрофурфуриловый спирт	2.4	2.5	2	5.2	10.5	14.3	15.4	23.0
фурфуриловый спирт	3.5	3.3	1.2	1	0.9	1.5	0.3	1.6
1,4-пентандиол	8.9	29.7	1.8	10.4	13.6	20	3.2	5.9
5-гидрокси-2-пентанон	23.9	10.4	15.5	10.0	4.9	2.4	8.9	2
Бутанол, пентанол**	11.7	9.5	18.5	26.4	1.8	2.1	8.1	7.8
Другие продукты***	4.4	2.5	11.5	9.8	12.5 ^a	14.9 ^a	7.5	8.1

Условия: 7.9 мг катализатора Ru/Al-SBA-15(20), 50 мкл фурфурола, 500 мкл воды, 1 ч.

* В смеси с тетрагидрофураном, дигидрометилфураном, фураном, метилфураном.

** В смеси с 2-бутанолом, 2-пентанолом, бутаналем, 2-бутанолом, 2-пентанолом и др.

*** Пентандиолы, гидроксипентаноны, гидроксциклопентаноны, лактоны, оксопентановые кислоты, кислородсодержащие C₅₊ соединения с несколькими фурановыми/циклопентановыми фрагментами.

^a Преимущественно оксопентановая кислота.

Таблица 3. Показатели гидрирования фурфурола в водной среде в присутствии катализатора Ni/Al-SBA-15(20) при различных условиях реакции

Конверсия субстрата и распределение продуктов	Условия реакции: время реакции, содержание воды в реакционной смеси, отношение субстрат/металл			
	1 ч, 90 мас. %, 44 моль/моль	3 ч, 90 мас. %, 44 моль/моль	1 ч, 90 мас. %, 29 моль/моль	1 ч, 72 мас. %, 44 моль/моль
Конверсия фурфурола, %	98.1	100	97.5	95.9
Продукты гидрирования	Селективность, %			
метилтетрагидрофуран*	23.1	36.3	30.8	34.4
циклопентанон	7.0	2	4.9	5.9
циклопентанол	21.5	12.2	13.6	7.8
тетрагидро-фурфуриловый спирт	23.0	30.1	30.5	31.3
фурфуриловый спирт	1.6	0.33	1.3	1.0
1,4-пентандиол	5.9	1	2.7	3.2
5-гидрокси-2-пентанон	2	0	0	2.1
бутанол, пентанол**	7.8	12.5	9.9	8.8
другие продукты***	8.1	5.6	6.3	5.5

Условия: катализатор Ni/Al-SBA-15(20), 50 мкл фурфурола, 250°C, 5.0 МПа H₂.

* В смеси с тетрагидрофураном, фураном, дигидрометилфураном, метилфураном.

** В смеси с 2-бутанолом, 2-пентанолом, бутаналем, 2-бутанолом, 2-пентанолом и др.

*** Пентандиолы, гидроксипентаноны, гидроксциклопентаноны, лактоны, оксопентановые кислоты, кислородсодержащие C₅₊ соединения с несколькими фурановыми/циклопентановыми фрагментами.

тетрагидрофурфурилового спирта, циклопентанона и циклопентанола.

Снижение концентрации воды в исследуемой модельной системе привело к увеличению селективности образования метилтетрагидрофурана и тетрагидрофурфурилового спирта — продуктов, образующихся в реакции гидрирования без раскрытия фуранового кольца субстрата. Молекулы воды могут участвовать в реакциях раскрытия/перегруппировки фуранового цикла при превращении фурфурола [16, 17], что приводит к протеканию побочных процессов и снижению селективности по образующимся без раскрытия фуранового цикла компонентам.

Увеличение количества катализатора даже при большом содержании воды в системе позволило увеличить селективность образования метилтетрагидрофурана и тетрагидрофурфурилового спирта. При невысокой концентрации металлических активных центров процесс гидрирования фурфурола не характеризуется высокой селективностью: помимо реакций раскрытия цикла происходит перегруппировка фуранового кольца при участии кислотных центров с образованием циклопентанона и далее циклопентанола [18]. При увеличении количества катализатора в реакционной смеси увеличилось количество свободных металлических центров, что привело к росту содержания в продуктах реакции тетрагидрофурфурилового спирта и метилтетрагидрофурана.

В воднофазном гидрировании фурфурола в присутствии обоих синтезированных Ni- и Ru-содержащих катализаторов на основе мезопористого алюмосиликата Al-SBA-15 при 200°C происходило образование преимущественно циклопентанола, в меньшей степени — циклопентанона и пентандиола. При давлении водорода 3 МПа повышение температуры привело к смещению равновесия реакции в сторону образования циклопентанона. При более высокой температуре 250°C повышение давления водорода позволило увеличить селективность образования метилтетрагидрофурана — продукта, образующегося в результате декарбонилирования фурфурола до метилфурана и его последующего гидрирования в богатой водородом среде.

Гидрирование при 200°C и 3 МПа H₂ в присутствии Ni/Al-SBA-15 характеризовалось большей селективностью образования циклопентанола по сравнению с Ru/Al-SBA-15. Повышение давления водорода при 200°C практически не оказывало влияния на показатели гидрирования фурфурола в присутствии никелевого катализатора, в то время как для рутениевого образца повышение давления способствовало более селективному образованию

1,4-пентандиола. Для процессов гидрирования фурфурола в присутствии Ni/Al-SBA-15 характерно наличие в продуктах реакции тетрагидрофурфурилового спирта с селективностью не менее 11%. В реакциях гидрирования в присутствии Ru/Al-SBA-15 селективность образования тетрагидрофурфурилового спирта составляла не более 3%. В гидрировании фурфурола в присутствии обоих катализаторов достигнуты сравнимые величины конверсии субстрата, хотя количество металла в рутениевом катализаторе в 5.6 раз ниже по сравнению с никелевым образцом. В присутствии катализатора Ru/Al-SBA-15 продукты раскрытия фуранового кольца — пентанола и бутанола различного строения — образовывались в более мягких условиях при температуре 200°C, на катализаторе состава Ni/Al-SBA-15 эти продукты детектированы с заметной селективностью только при 250°C, что может быть связано с высокой активностью рутения в полярных, в особенности в водных средах [19]. Эти наблюдения позволяют предположить, что рутениевый катализатор обладает большей активностью в гидрировании фурфурола по сравнению с никелевым катализатором.

Заключение

В результате работы показано, что в присутствии исследуемых катализаторов на основе мезопористого алюмосиликата Al-SBA-15 для достижения более высокой селективности по продуктам, образующимся без раскрытия фуранового цикла, — метилтетрагидрофурану и тетрагидрофурану, гидропревращение фурфурола предпочтительнее проводить при более высокой температуре (250°C) и давлении водорода (5 МПа). Повышение температуры с 200 до 250°C приводит к незначительному снижению конверсии фурфурола в реакции гидрирования в присутствии рутениевого катализатора. Увеличение времени реакции и концентрации катализатора позволяют увеличить селективность образования метилтетрагидрофурана, однако в продуктах реакции также растет доля соединений, образующихся в реакциях раскрытия фуранового кольца (C₄–C₅-спиртов с одной и двумя гидроксильными группами). Рутениевый катализатор на основе Al-SBA-15 более активен в реакции воднофазного гидрирования фурфурола (250°C, 5 МПа H₂) по сравнению с никелевым катализатором, что проявляется в сравнимых величинах конверсии и селективности образования метилтетрагидрофурана при большем мольном соотношении субстрат/металл, что может быть связано с высокой активностью рутения в водных средах.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10077, <https://rscf.ru/project/22-79-10077/>

Конфликт интересов

А. Л. Максимов является главным редактором журнала «Наногетерогенный катализ». Соавтор Э. А. Караханов — членом редколлегии журнала «Наногетерогенный катализ». Остальные соавторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Э. А. Караханов предложил концепцию исследования; М. П. Бороноев адаптировал методику синтеза катализаторов; И. И. Шакиров синтезировал катализаторы; Ю. С. Кардашева провела каталитические эксперименты; С. В. Кардашев изучил полученные катализаторы физико-химическими методами анализа; Е. А. Ролдугина провела качественный и количественный анализ продуктов каталитических реакций; А. Л. Максимов внес вклад в интерпретацию результатов катализа.

Информация об авторах

Ролдугина Екатерина Алексеевна, к.х.н., н.с.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9194-1097>
Бороноев Максим Павлович, к.х.н., н.с.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6129-598X>
Шакиров Искандер Ильгизович, асп.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2029-693X>
Кардашева Юлия Сергеевна, к.х.н., в.н.с.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6580-1082>
Кардашев Сергей Викторович, к.х.н., в.н.с.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1818-7697>
Максимов Антон Львович, д.х.н., чл.-корр. РАН
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>
Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., профессор
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4727-954X>

Список литературы

1. Bonechi C., Consumi M., Donati A., Leone G., Magnani A., Tamasi G., Rossi C. Bioenergy systems for the future: prospects for biofuels and biohydrogen. Eds: F. Dalena, A. Basile, C. Rossi. Sawston Cambridge: Woodhead Publishing, 2017. P. 3–42. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101031-0.00001-6>
2. Khemthong P., Yimsukanan C., Narkkun T., Srifa A., Witoon T., Pongchaiphon S., Kiatphuegporn S., Faungnawakij K. Advances in catalytic production of value-added biochemicals and biofuels via furfural platform derived lignocellulosic biomass // Biomass Bioenergy. 2021. V. 148. ID 106033. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106033>
3. Kaunparova V. P., Chernysheva D. V., Klushin V. A., Andreeva V. E., Kravchenko O. A., Smirnova N. V. Фурфуральные мономеры и полимеры из возобновляемого растительного сырья // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. С. 750–784. <https://doi.org/10.1070/RCR5018> [Kashparova V. P., Chernysheva D. V., Klushin V. A., Andreeva V. E., Kravchenko O. A., Smirnova N. V. Furan monomers and polymers from renewable plant biomass // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. N 6. P. 750–784. <https://doi.org/10.1070/RCR5018>].
4. Nishimura S., Ikeda N., Ebitani K. Selective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to 2,5-dimethylfuran (DMF) under atmospheric hydrogen pressure over carbon supported PdAu bimetallic catalyst // Catal. Today. 2014. V. 232. P. 89–98. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.012>
5. Wang Y., Zhao D., Rodríguez-Padrón D., Len C. Recent advances in catalytic hydrogenation of furfural // Catalysts. 2019. V. 9. N 10. ID 796. <https://doi.org/10.3390/catal9100796>
6. Liu S., Govindarajan N., Chan K. Understanding activity trends in furfural hydrogenation on transition metal surfaces // ACS Catal. 2022. V. 12. P. 12902–12910. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c03822>
7. Yi Z., Xu H., Hu D., Yan K. Facile synthesis of supported Pd catalysts by chemical fluid deposition method for selective hydrogenation of biomass-derived furfural // J. Alloys Compd. 2019. V. 799. P. 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.350>
8. García A., Miguel P. J., Ventimiglia A., Dimitratos N., Solsona B. Optimization of the Zr-loading on siliceous support catalysts leads to a suitable Lewis/Brønsted acid sites ratio to produce high yields to γ -valerolactone from furfural in one-pot // Fuel. 2022. V. 324. ID 124549. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124549>
9. Gilkey M. J., Panagiotopoulou P., Mironenko A. V., Jenness G. R., Vlachos D. G., Xu B. Mechanistic insights into metal lewis acid-mediated catalytic transfer hydrogenation of furfural to 2-methylfuran // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 3988–3994. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00586>
10. Wang Z., Fu Z., Lin W., Li S., Song W. In-situ hydrodeoxygenation of furfural to furans over supported Ni catalysts in aqueous solution // Korean J. Chem. Eng. 2019. V. 36. P. 1235–1242. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0305-z>
11. Lee J., Woo J., Nguyen-Huy C., Lee M. S., Joo S. H., An K. Highly dispersed Pd catalysts supported on various carbons for furfural hydrogenation // Catal. Today. 2020. V. 350. P. 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.032>
12. Akopyan A., Polikarpova P., Gul O., Anisimov A., Karakhanov E. Catalysts based on acidic SBA-15 for

- deep oxidative desulfurization of model fuels // *Energy Fuels*. 2020. V. 34. P. 14611–14619. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02008>
13. *Huang R., Cui Q., Yuan Q., Wu H., Guan Y., Wu P.* Total hydrogenation of furfural over Pd/Al₂O₃ and Ru/ZrO₂ mixture under mild conditions: Essential role of tetrahydrofurfural as an intermediate and support effect // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018. V. 6. P. 6957–6964. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00801>
 14. *Yang Y., Ma J., Jia X., Du Z., Duan Y., Xu J.* Aqueous phase hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol on alkaline earth metal modified Ni/Al₂O₃ // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 51221–51228. <https://doi.org/10.1039/C6RA05680F>
 15. *Thongratkaew S., Luadthong C., Kiatphuengporn S., Khemthong P., Hirunsit P., Faungnawakij K.* Cu-Al spinel-oxide catalysts for selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol // *Catal. Today*. 2021. V. 367. P. 177–188. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.066>
 16. *Zhao C., Lercher J. A.* Upgrading pyrolysis oil over Ni/HZSM-5 by cascade reactions // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. P. 5935–5940. <https://doi.org/10.1002/anie.201108306>
 17. *Ma R., Wu X.-P., Tong T., Shao Z.-J., Wang Y., Liu X., Xia Q., Gong X.-Q.* The critical role of water in the ring opening of furfural alcohol to 1,2-pentanediol // *ACS Catal.* 2017. V. 7. P. 333–337. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02845>
 18. *Hronec M., Fulajtárova K., Soták T.* Highly selective rearrangement of furfuryl alcohol to cyclopentanone // *Appl. Catal. B.* 2014. V. 154–155. P. 294–300. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.02.029>
 19. *Maximov A., Zolotukhina A., Murzin V., Karakhanov E., Rosenberg E.* Ruthenium nanoparticles stabilized in cross-linked dendrimer matrices: hydrogenation of phenols in aqueous media // *ChemCatChem*. 2015. V. 7. P. 1197–1210. <https://doi.org/10.1002/cctc.201403054>
-