

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

МОНОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МЕДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ
5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА

© 2020 г. Е. А. Редина^{а,*}, К. В. ВIKANова^а, Г. И. Капустин^а

^а Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, 119991, Россия

*e-mail: redinalena@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.01.2019 г.

После доработки 29.01.2019 г.

Принята к публикации 11.02.2020 г.

Разработана каталитическая система 3%Cu/CeO₂-ZrO₂, которая позволяет проводить селективное гидрирование 5-гидроксиметилфурфурола до 2,5-бис(гидроксиметил)фурана с конверсией 70% и селективностью 100% за 2 ч при 170°C и давлении водорода 10 атм. Исследовано влияние количества нанесенной меди, фазового состава катализатора и методики нанесения меди на активность полученных образцов.

Ключевые слова: 5-гидроксиметилфурфурол, селективное гидрирование, 2,5-бис(гидроксиметил)фуран, медь

DOI: 10.31857/S0044453720120250

5-Гидроксиметилфурфурол (5-НMF) является биодоступным соединением, которое легко получается путем кислотного гидролиза сахаров [1]. Благодаря наличию в молекуле трех типов активных центров (фурановое кольцо, группы –C=O и –C–OH), данное соединение обладает широким спектром применения в органическом синтезе, тем самым заменяя существующие процессы получения фурановых соединений более экологичными и экономически выгодными технологиями, реализующими принципы “зеленой” химии. Из 5-НMF можно получать широкий спектр различных химических соединений, которые применяются как в синтезе полимерных материалов, в получении высокооктановых добавок к топливам или альтернативного топлива, растворителей, лекарственных препаратов, вследствие чего данное соединение получило название “спящий гигант” [1–4]. В частности, интерес исследователей привлекает процесс селективного гидрирования 5-НMF с получением соответствующего диола 2,5-бис(гидроксиметил)фурана (2,5-ВНMF), имеющего огромный потенциал в создании полимерных материалов нового поколения [1–3].

Наиболее активными катализаторами гидрирования альдегидов являются системы на основе благородных металлов (Pd, Pt, Ru, Au), однако не всегда удается добиться высокой селективности процесса [5–9]. Так, использование Pd и Ru-содержащих систем может приводить к нежелательному гидрированию фуранового кольца [9, 10],

вплоть до его раскрытия. Кроме того, благородные металлы не подходят в случае создания более экономически выгодных процессов. В настоящее время идет поиск более доступных каталитических систем на базе неблагородных металлов (Cu, Ni, Co) [11–15]. Особый интерес для реакций гидрирования представляют медьсодержащие катализаторы [11, 14–17]. Основное преимущество таких катализаторов состоит в том, что наночастицы меди способны активировать водород, но при этом более селективны в реакциях гидрирования альдегидной группы, чем, например, катализаторы на основе никеля, которые катализируют нежелательный процесс гидрогенолиза молекулы [18]. На активность Cu-содержащих катализаторов оказывают влияние такие факторы, как фазовое состояние меди, размер наночастиц, природа подложки [12, 17, 19]. Катализаторы, нанесенные на наноразмерные оксиды переходных металлов, обладают более высокой активностью в гидрировании 5-НMF [17].

В настоящей работе была синтезирована серия катализаторов, нанесенных на смешанный церий-циркониевый оксид CuO_x/CeO₂-ZrO₂. Нами было исследовано влияние содержания меди, а также метода синтеза каталитических систем на их активность в реакции селективного гидрирования 5-НMF до 2,5-ВНMF.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализаторов

Синтез смешанных оксидных носителей $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$ осуществлялся методом соосаждения прекурсоров металлов из рабочих растворов [20]. В качестве исходных материалов использовали $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (99.5%; до 4% Hf; Acros) как прекурсор оксида циркония и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (98+%, Alfa Aesar) в качестве прекурсора оксида церия.

Нанесение меди осуществляли по методике осаждения мочевиной (DPU). В реактор приливали необходимый объем водного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ($C = 0.174 \text{ M}$), а также необходимый объем дистиллированной воды. Далее в полученный раствор вносили навеску $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$ в виде тонкого порошка и проводили перемешивание в течение 15 мин на магнитной мешалке. По истечении 15 мин к полученной суспензии добавляли навеску мочевины ($n_{\text{мочевины}}/n_{\text{Cu}} = 6 : 1$ в методе DPU-1 и $n_{\text{мочевины}}/n_{\text{Cu}} = 10 : 1$ в случае методики DPU-2) и проводили нагрев системы до 92°C . Далее суспензию термостатировали при постоянном перемешивании при 92°C в течение 5 ч. Затем полученный осадок отделяли от маточного раствора центрифугированием и промывали дистиллированной водой (50 мл, 3 раза). Полученные образцы сушили под вакуумом на роторном испарителе при 40°C и давлении 60 мбар в течение 2 ч, а затем в сушильном шкафу при 110°C в течение 4 ч. Сухие образцы прокаливали в муфельной печи при 300°C в течение 4 ч. Содержание меди в катализаторе составляло 1, 3 и 5 мас. %. Катализатор с содержанием Cu 3 мас. % был получен по двум методикам: DPU-1 и DPU-2.

Каталитические испытания

Реакцию жидкофазного гидрирования 5-НМФ проводили в пальчиковом автоклаве объемом 15 мл при исходном давлении водорода 10 атм. и температуре 170°C в течение 2 ч. В качестве растворителя использовали этанол (2 мл) без дополнительной очистки. Катализатор (50 мг) помещали в стеклянный вкладыш, затем приливали реакционную смесь. Затем вкладыш помещали в автоклав, систему герметизировали, затем напускали водород (10 атм) и медленно продували систему. Продувку проводили двукратно. Затем в реактор вновь напускали водород (10 атм), помещали реактор на масляную баню, предварительно нагретую до 170°C . Реакцию проводили в течение 2 ч при интенсивном перемешивании (900 об./мин). По завершении эксперимента автоклав охлаждали на ледяной бане и медленно сбрасывали давление. Жидкую фазу отделяли от катализатора центрифугированием и отбирали пробу для проведения анализа продуктов реакции.

Жидкие продукты реакции анализировали на газожидкостном хроматографе Хроматек Кристалл 5000.2 с ПИД и капиллярной колонкой CR-5 (30 м \times 2.5 мм) при ступенчатом нагреве колонки $80\text{—}190^\circ\text{C}$. Строение получаемых соединений подтверждали методами спектроскопии ^1H и ^{13}C ЯМР.

Исследование катализаторов физико-химическими методами

Исследования катализаторов методом термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ- H_2) проводили в лабораторной проточной системе с водяной ловушкой, охлажденной до -100°C . Детектор (ДТП) калибровали восстановлением CuO (Aldrich-Chemie GmbH, 99%), предварительно обработанным в токе Ar (30 мл/мин при 300°C). Катализаторы $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$ массой 140–170 мг предварительно обрабатывали в токе аргона с кислородной ловушкой при 250°C в течение 90 мин. Перед ТПВ-экспериментом образец охлаждали в токе Ar до комнатной температуры (20°C). Нагрев от 20 до 300°C проводили со скоростью 10 К/мин в газовой смеси 4.6% $\text{H}_2\text{—Ar}$, также очищенной с помощью кислородной ловушки, со скоростью потока 30 мл/мин. Образец выдерживали при требуемой температуре (300°C) до тех пор, пока не прекращалось поглощение водорода. Эксперименты повторяли несколько раз для каждого образца.

Фазовый состав материалов и размер частиц были исследованы методом рентгенофазового анализа. Рентгенограммы регистрировали с использованием дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением (40 кВ, 40 мА) со скоростью сканирования 1.2° в минуту в диапазоне сканирования $20 < 2\theta < 70^\circ$. Данные ICSD были использованы для идентификации фаз.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На кривых ТПВ катализаторов, полученных по методике DPU-2, наблюдаются две области поглощения водорода (рис. 1). Первая область поглощения H_2 , наблюдаемая в интервале температур $20\text{—}160^\circ\text{C}$, имеет сложную форму, и может быть отнесена к восстановлению дисперсных частиц CuO [16, 21]. Удельное поглощение водорода в интервале температур $20\text{—}160^\circ\text{C}$ образцами с содержанием Cu 1 и 3 мас. % близко к 1 (табл. 1). Для образца 5% $\text{Cu}/\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$ удельное поглощение водорода несколько занижено, что может быть следствием наличия более крупных частиц CuO в образце с высоким содержанием меди (табл. 1). Вторая область поглощения водорода наблюдается в интервале температур $160\text{—}300^\circ\text{C}$, при этом пик поглощения водорода смещается в область более высоких температур по мере увели-

чения содержания меди в образце (рис. 1). Поглощение водорода в этой области может быть связано с восстановлением крупных частиц CuO, сопряженное с восстановлением наночастиц носителя. Совершенно иная картина наблюдается для образца 3%Cu/CeO₂-ZrO₂, полученного по методике DPU-1 (рис. 1). Основное поглощение водорода происходит в области 20–150°C (с небольшим плечом на кривой ТПВ в интервале температур 150–175°C), при этом поглощение водорода при 20–150°C в 2 раза превышает стехиометрическое значение (табл. 1). Вероятно, в этом образце восстановление оксидной фазы меди протекает одновременно с восстановлением носителя уже в области низких температур (до 150°C) [21].

Изучение фазового состава катализаторов 3%Cu/CeO₂-ZrO₂, полученных по методикам DPU-1 и DPU-2, показало, что использование разного количества осадителя (мочевины) ведет к заметному изменению фазового состава образцов (рис. 2). Так, в образце, полученном по методике с использованием меньшего количества осадителя, наблюдается формирование фаз металлической меди и фазы парамелоконита Cu₄O₃, в котором медь находится в состоянии Cu⁺ и Cu²⁺, с размером ОКР 13 нм. Увеличение количества осадителя ведет к образованию фазы тенорита (CuO) с размером ОКР 22 нм. Можно предположить, что добавление мочевины в 10-кратном избытке в методике DPU-2 приводит к быстрому росту зародышей оксо-гидроксо соединений меди с непрореагировавшей мочевиной, а также продуктами ее разложения, и, частично, к образованию крупных частиц CuO уже на стадии синтеза, как ранее отмечалось в работе Wang и др. [22]. Последующее прокалывание приводит к дополнительному росту частиц CuO, размер которых превышает 20 нм. Уменьшение количества осадителя, вероятно, ведет к более полному гидролизу мочевины с образованием, по всей видимости, другого типа промежуточных соединений меди с продуктами гидролиза мочевины, прокалывание которых позволяет получить дисперсную фазу редкого вида оксида меди Cu₃O₄ и наночастиц Cu⁰. Наличие металлической меди в образце 3%Cu/CeO₂-ZrO₂-DPU-1 способствует активации водорода и переносу его на носитель с последующим его восстановлением [23], что объясняет завышенное поглощение водорода в низкотемпературной области, по данным ТПВ. В образцах, полученных по методике DPU-2, требуется первоначально восстановление крупных наночастиц CuO до металлической меди, а

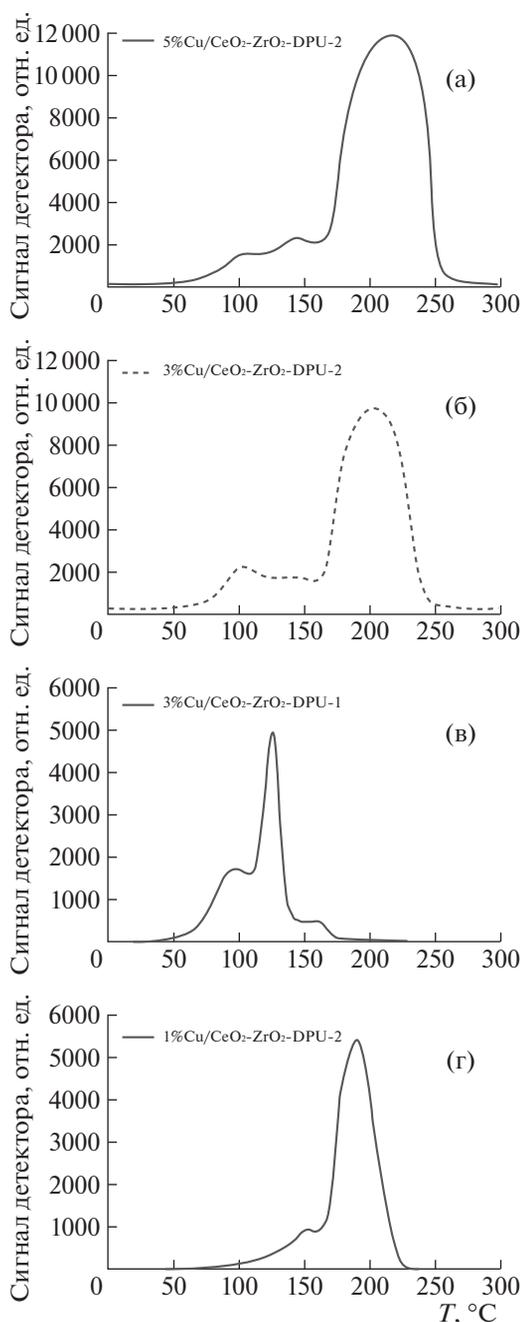


Рис. 1. Кривые ТПВ-H₂ катализаторов с различным содержанием меди: 5 (а), 3 (б, в) и 1% (г).

только потом происходит спилловер водорода с восстановлением носителя.

Исследование активности катализаторов в реакции гидрирования 5-HMF до 2,5-BHMF, полученных по методике DPU-2, показало, что увеличение содержания меди приводит к падению активности полученных образцов

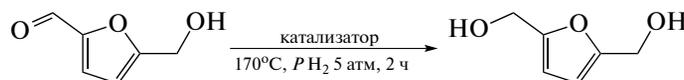


Таблица 1. Данные исследования ТПВ-Н₂ полученных катализаторов

Катализатор	T, °C	H ₂ /Cu, моль/моль
1%Cu/CeO ₂ -ZrO ₂ -DPU-2	0–150	0.98
	150–300	6.04
3%Cu/CeO ₂ -ZrO ₂ -DPU-1	0–150	2.01
	150–300	0.35
3%Cu/CeO ₂ -ZrO ₂ -DPU-2	0–160	1.32
	160–300	6.12
5%Cu/CeO ₂ -ZrO ₂ -DPU-2	0–160	0.84
	160–300	5.61

Таблица 2. Гидрирование 5-НМФ до 2,5-ВНМФ на Cu-содержащих катализаторах

Катализатор	X, %	S, %	TOF, ч ⁻¹
1%Cu/CeO ₂ -ZrO ₂ -DPU-2	20	100	3.96
3%Cu/CeO ₂ -ZrO ₂ -DPU-1	70	100	4.62
3%Cu/CeO ₂ -ZrO ₂ -DPU-2	10	100	0.66
5%Cu/CeO ₂ -ZrO ₂ -DPU-2	15	100	0.59

Примечание. TOF рассчитывали, как количество превратившегося субстрата (моль), отнесенное к количеству меди в катализаторе (моль), за время реакции (ч).

Это может быть связано с увеличением размера частиц CuO. Однако все три образца обладают низкой активностью в гидрировании 5-НМФ: конверсия субстрата не превышала 20%. С другой стороны, образец 3%Cu/CeO₂-ZrO₂, полученный по методике DPU-1, показал высокую активность и позволил добиться конверсии 5-НМФ 70%. Можно предположить, что наличие наночастиц Cu⁰ уже в исходном катализаторе 3%Cu/CeO₂-ZrO₂-DPU-1 позволяет сразу в условиях реакции активировать водород для последующего гидри-

рования молекулы 5-НМФ до 2,5-ВНМФ, что согласуется с результатами Feng и др. [11]. Вероятно, для образцов, полученных по методике DPU-2, реакция гидрирования протекает ступенчато: в первую очередь должна образоваться фаза металлической меди с последующей активацией водорода на ее поверхности и гидрированием субстрата. Следовательно, за то же время реакции на катализаторах DPU-2 субстрат не успевает превращаться в целевой продукт (2,5-ВНМФ), в отличие от образца, который изначально характеризуется наличием наночастиц металлической меди (табл. 2).

Следует отметить, что активность полученного медного катализатора 3%Cu/CeO₂-ZrO₂-DPU-1 сопоставима с активностью каталитических, содержащих благородные металлы. Так, например, конверсия 5-НМФ на катализаторе Ru(OH)_x/ZrO₂ достигает 60%, а селективность по 2,5-ВНМФ составляет 45% после 2 часов реакции при температуре 120°C и давлении водорода 15 атм [8]. На катализаторе Pt/СМК-3 конверсия 5-НМФ не превышает 65% при селективности по 2,5-ВНМФ всего 25% в схожих условиях проведения процесса (120°C, P (H₂) 8 атм) [6].

Таким образом, в настоящей работе была получена активная каталитическая система на базе неблагородного металла, Cu/CeO₂-ZrO₂, для селективного гидрирования 5-гидроксиметилфурфурола до 2,5-бис(гидроксиметил)фурана. Изучение физико-химических свойств полученной серии катализаторов с различным содержанием меди показало, что даже небольшие изменения в методике нанесения Cu на оксидную подложку может оказывать существенное влияние на фазовый состав полученных образцов, что в свою очередь, определяет их каталитические свойства. Наличие фазы парамелоконита и металлической меди в катализаторе 3%Cu/CeO₂-ZrO₂-DPU-1, обуславливает его высокую активность в гидрировании 5-НМФ, сопоставимую с активностью каталитических систем на базе благородных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-3811.2019.3. Авторы благодарят д.х.н., проф. И.В. Мишина за проведение исследований катализаторов методом РФА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kucherov F.A., Romashov L.V., Galkin K.I. et al. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 8064–8092.
2. Hu L., Lin L., Wu Z. et al. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2017. V. 74. P. 230–257.
3. Tang X., Wei J., Ding N. et al. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2017. V. 77. P. 287–296.

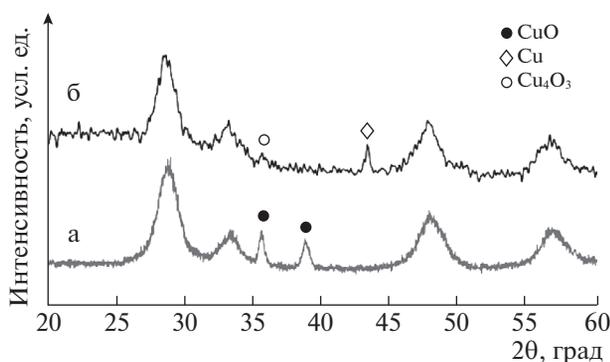


Рис. 2. Рентгенограмма катализатора 3%Cu/CeO₂-ZrO₂, полученных по методике DPU-2 (а) и DPU-1 (б).

4. *Galkin K.I., Ananikov V.P.* // *ChemSusChem*. 2019. V. 12. P. 2976–2982.
5. *Chatterjee M., Ishizaka T., Kawanami H.* // *Green Chem*. 2014. V. 16. P. 4734–4739.
6. *Ledesma B., Juárez J., Mazarío J. et al.* // *Catal. Today*. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.037>
7. *Wang T., Zhang J., Xie W. et al.* // *Catalysts*. 2017. V. 7. P. 92.
8. *Han J., Kim Y.-H., Jang H.-S., Hwang S.-Y. et al.* // *RSC Adv*. 2016. V. 6. P. 93394–93397.
9. *Cadu A., Sekine K., Mormul J. et al.* // *Green Chem*. 2018. V. 20. P. 3386–3393.
10. *Li C., Xu G., Liu X. et al.* // *Ind. Eng. Chem. Res*. 2017. V. 56. P. 8843–8849.
11. *Feng Y., Yan G., Wang T. et al.* // *Green Chem*. 2019. V. 21. P. 4319–4323.
12. *Sun K., Shao Y., Li Q. et al.* // *Mol. Catal*. 2019. V. 474. P. 110407.
13. *Zhang L., Zhang F., Michel F.C.* // *ChemElectroChem*. 2019. V. 6. P. 4739–4749.
14. *Li Z.-X., Wei X.-Y., Yang Z. et al.* // *Catal. Commun*. 2019. V. 129. P. 105679.
15. *Ren B., Zhao C., Yang L. et al.* // *Appl. Surf. Sci*. 2020. V. 504. P. 144364.
16. *Hu D., Hu H., Zhou H. et al.* // *Catal. Sci. Technol*. 2018. V. 8. P. 6091–6099.
17. *Wang Q., Feng J., Zheng L. et al.* // *ACS Catal*. 2020. V. 10. P. 1353–1365.
18. *Nakagawa Y., Nakazawa H., Watanabe H. et al.* // *ChemCatChem*. 2012. V. 4. P. 1791–1797.
19. *Zhu Y., Zhu Y., Ding G. et al.* // *Appl. Catal. Gen*. 2013. V. 468. P. 296–304.
20. *Redina E.A., Vikanova K.V., Kapustin G.I. et al.* // *Eur. J. Org. Chem*. 2019. V. 2019. P. 4159–4170.
21. *Kaminski P., Ziolk M., van Bokhoven J.A.* // *RSC Adv*. 2017. V. 7. P. 7801–7819.
22. *Wang Z., Brouri D., Casale S. et al.* // *J. Catal*. 2016. V. 340. P. 95–106.
23. *Witoon T., Numpilai T., Phongamwong T. et al.* // *Chem. Eng. J*. 2018. V. 334. P. 1781–1791.