

## СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ФУРФУРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2021 г. К. Р. Кутлугильдина<sup>1</sup>, П. А. Чистякова<sup>1</sup>, С. А. Николаев<sup>1,2</sup>,  
И. Н. Кротова<sup>2</sup>, Д. И. Эжжеленко<sup>1,2</sup>, А. В. Чистяков<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*E-mail: chistyakov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 24.07.2020;

после доработки 10.08.2020;

принята в печать 20.08.2020

В настоящей работе установлено, что фурфурол в присутствии Pt–M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов (где M – Cu, Ni) при температуре 90°C превращается в фурфуриловый спирт с селективностью, достигающей 90%, а при 150°C – в α-метилфуран с селективностью, составляющей 92%. Особо следует отметить, что выход продуктов осмоления фурфурола в проведенных экспериментах не превышает 5%. Показано, что наиболее эффективным растворителем, препятствующим осмолению фурфурола, является тетралин, а использование оксида алюминия в качестве носителя позволяет при равных температурах увеличить степень конверсии фурфурола по сравнению с оксидом кремния и сибунитом. Полученные результаты позволяют предложить эффективный способ производства ценных продуктов нефтехимии из возобновляемого сырья.

*Ключевые слова:* фурфурол, гетерогенный катализ, гидрирование, платина.

**DOI:** 10.31857/S0207401X21060108

### ВВЕДЕНИЕ

В связи с ограниченным количеством и неравномерной локализацией ископаемых ресурсов и растущими экологическими проблемами, связанными с их добычей, внимание мирового сообщества привлекает каталитическое преобразование устойчивых ресурсов биомассы в топливо и химикаты с высокой добавленной стоимостью [1, 2]. Решение проблем эффективной конверсии производных биомассы чрезвычайно важно для повышения экологической приемлемости процессов получения ее производных с высокой добавленной стоимостью и позволит предложить новые подходы к получению энергоносителей на основе возобновляемого сырья. Несомненными преимуществами использования возобновляемого сырья являются: сокращение выбросов CO<sub>2</sub>, оксидов серы и азота, потребление диоксида углерода на стадии роста, а также диверсификация источников энергии, повышение энергетической безопасности в районах, лишенных источников ископаемых, источников энергии или отдаленных от их инфраструктуры и стимулирования развития аграрной экономики [3, 4].

В связи со сложным составом биосырья и трудностью его прямой переработки исследуют превращения так называемых молекул-платформ,

которые впоследствии конвертируют в продукты с высокой добавленной стоимостью. Одной из важнейших таких молекул-платформ является фурфурол, который может быть получен дегидратацией пентоз, ключевых соединений гемицеллюлозной фракции лигноцеллюлозы [2]. Около 60–70% произведенного в мире фурфурола идет на получение фурфурилового спирта [2, 5]. Фурфуриловый спирт находит широкое применение для получения смол [6] по реакциям самоконденсации и конденсации с фенолом и ацетоном или с мочевиной и другими веществами. Такие смолы обладают повышенной химической, термической и механической стойкостью, а также устойчивы к коррозии [7], поэтому используются в производстве стекловолокна, некоторых деталей самолетов и автомобильных тормозов [8].

В течение последних десятилетий для получения фурфурилового спирта путем гидрирования фурфурола были изучены и использовались различные методы и типы катализаторов. Одними из наиболее распространенных в производстве были медно-хромовые катализаторы [9–12]. Ранее промышленное производство фурфурилового спирта проводилось в присутствии катализаторов на основе 1–2% хромита меди в диапазоне давлений 69–103 бар в стационарном режиме при 175°C [13].

Войчик и соавт. [14] обнаружили, что при гидрировании соединений фурана в присутствии никелевых катализаторов Ренея и медно-хромовых (Cu–CrO) возникает большое количество побочных реакций. В присутствии катализатора на основе меди и оксида хрома выход фурфурилового спирта составлял 96–99% от теоретического при 175 °С, при этом фурановое кольцо оставалось практически не затронутым. Повышение температуры до 250 °С и увеличение давления приводило к образованию 2-метилфурана (36%), пентанола (36%), 1,5-пентандиола (15%) и 1,2-пентандиола (14%). Процесс гидрирования фурфуrolа в настоящее время активно изучается, внимание исследователей направлено на изучение механизма реакции и разработки новых каталитических процессов, которые могли бы быть внедрены в промышленность.

В литературе довольно широко представлены подходы к переработке фурфуrolа в фурфуриловый спирт, тетрагидрофурфуриловый спирт, 2-метилфуран и 2-метилтетрагидрофуран. В основном реакции проводят в периодических условиях [15–19], реже в проточном режиме [20, 21], в присутствии катализаторов на основе благородных или переходных металлов. Тетрагидрофурфуриловый спирт считается “зеленым” растворителем, используется в сельскохозяйственных целях, в печатных красках, как промышленное чистящее средство. Традиционный тетрагидрофурфуриловый спирт получают путем двухстадийного каталитического гидрирования фурфуrolа через промежуточное соединение фурфурилового спирта в присутствии CuCr и катализаторов на основе благородных металлов [17–21], однако ввиду токсичности хрома поиски новых катализаторов гидрирования фурфуrolа продолжают быть весьма актуальными.

В настоящей работе изучены закономерности каталитического действия моно- и биметаллических катализаторов для гидрирования фурфуrolа (ФФ) в фурфуриловый спирт (ФС) и  $\alpha$ -метилфуран. Продемонстрирована высокая важность выбора носителя для синтеза нанесенных систем, изучены закономерности протекания реакции в присутствии различных алифатических спиртов и сделан вывод о перспективах дальнейших исследований.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 1. Синтез катализаторов

Методом пропитки по влагоемкости из солей соответствующих металлов были синтезированы следующие катализаторы, содержащие 1 мас.% активного компонента: Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и катализаторы, содержащие 0.5–1 мас.%: Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/SiO<sub>2</sub>, Pt/C.

В синтезах образцов использовали: стандартный раствор (I) HAuCl<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, 98%) с концентрацией золота  $2.4 \cdot 10^{-2}$  г/мл; Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, 98%); Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, 98%); Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, 98%); PtCl<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich, 98%), NaOH – гидроксид натрия (Реахим, 0.1 М); H<sub>2</sub>O – дистиллят. В качестве носителей использовали: гранулы  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (АОК-63-11(В), Ангарский завод катализаторов и адсорбентов, удельная поверхность  $S = 160$  м<sup>2</sup>/г, средний размер пор  $d_{\text{пор}} = 3$ –15 нм); гранулы SiO<sub>2</sub> (марка КСКГ, Салаватский катализаторный завод,  $S = 450$  м<sup>2</sup>/г,  $d_{\text{пор}} = 20$ –40 нм); гранулы углеродного материала (сibunит, Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,  $S = 260$  м<sup>2</sup>/г,  $d_{\text{пор}} = 20$ –50 нм). Перед нанесением металлов гранулы прокаливали при 350 °С в течение 3 ч для очистки пор от адсорбированных из воздуха молекул.

### 2. Методика проведения каталитических испытаний

Каталитические испытания проводили на мультиреакторной установке автоклавного типа Parr 5000 Series (Parr Instruments, США), объем реактора – 45 мл. Перед началом экспериментов реактор с загруженными в него растворителем, реагентом и катализатором продувался водородом. Начальное давление водорода в реакторе составляло 50 атм. Температура процесса варьировалась в интервале 70–150 °С. Перемешивание реакционной массы обеспечивалось магнитной мешалкой (частота вращения – 750 об/мин). По завершении времени эксперимента реактор быстро охлаждали водой до комнатной температуры, после чего отбирали весь реакционный газ в газгольдер, затем раскручивали реактор и отбирали для анализа жидкие продукты.

Газообразные продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии: газообразные углеводороды C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub> – на хроматографе “Кристаллюкс-4000М”, Мета-Хром, Россия (пламенно-ионизационный детектор, хроматографическая колонка HP-PLOT); CO, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> – на хроматографе “Кристаллюкс-4000М” (детектор по теплопроводности, колонка СКТ). Качественный состав жидких органических продуктов определяли методом хромато-масс-спектрометрии на приборах фирмы Agilent (США) “MSD 6973” (колонка HP-5MS) и фирмы Delsi Nermag (Франция) “Automass-150” (колонка CPSil-5) с энергией ионизации, равной 70 эВ. Количественное содержание жидких органических веществ определяли методом газо-жидкостной хроматографии на приборе “Varian 3600” (колонка Хроматэк SE-30, 0.25 мм × 25 м, толщина неподвиж-

ной фазы  $D_f = 0.3$  мкм,  $50^\circ\text{C}$  (5 мин),  $10^\circ/\text{мин}$ ,  $280^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{инж}} = 250^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{инж}} = 1$  бар, деление потока –  $1/200$ , ПИД, внутренний стандарт – н-октан).

### 3. Методы исследования катализаторов

Микрофотографии катализаторов получали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе фирмы JEOL (Япония) JEM 2100F с разрешающей способностью 0.2 нм. Перед исследованием 0.1 г образца помещали в 30 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и обрабатывали ультразвуком в течение 300 с. Каплю полученной смеси помещали на сетку ПЭМ, покрытую аморфным углеродом, сушили 1 ч, помещали в микроскоп и проводили исследование. Для исследования Pt–Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора использовали медную сетку для ПЭМ, а для исследования Pt–Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора – никелевую сетку. Размер частицы определяли как максимальный линейный размер. Для построения распределения частиц по размерам обрабатывали данные по 300 частицам [22, 23]. Элементный анализ состава частиц проводили с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА) на приборе JED-2300, входящего в комплектацию JEM 2100F.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры Pt(4f), Cu(2p) и Ni(2p) уровней в нанесенных металлах получены на приборе Axis Ultra DLD (Кгартс, Великобритания) с использованием  $\text{Al}(K_{\alpha})$ -излучения (1486.6 эВ). Спектры регистрировали с энергией пропускания анализатора 10–40 эВ и шагом 0.02–0.05 эВ. Разложение спектров на ряд линий, соответствующих различным химическим состояниям металлов, проводили после вычитания фоновой составляющей по методу Ширли. Аппроксимацию форм пиков проводили с использованием функций Гаусса и Лоренца GL(30) и значений энергий связи электронов для наноразмерных соединений золота и палладия.

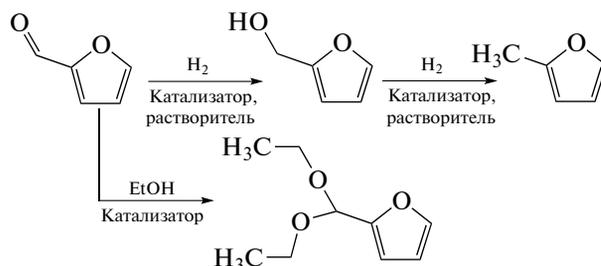
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Каталитические испытания

В табл. 1 представлены значения селективности образования основных продуктов превращения фурфурола (ФФ) и его конверсии при температуре  $90^\circ\text{C}$  в присутствии синтезированных монометаллических катализаторов (время контакта – 2 ч, растворитель – этанол (объемный избыток к реагенту – 10), 50 атм  $\text{H}_2$ , скорость перемешивания – 750 об/мин). Основным продуктом гидрирования фурфурола при данных условиях является фурфуриловый спирт (Схема 1). Максимальная селективность образования фурфурилового спирта, равная 43.2%, достигается в присутствии Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора. Образцы с нанесенными металлами триады железа и медью показали близкие значения по

селективности образования фурфурилового спирта (ФС), равные 19.3–22.5%. Наименьшую селективность образования фурфурилового спирта, равную 10.5%, продемонстрировал золотосодержащий катализатор. Ацеталь фурфурола является основным продуктом реакции на всех исследованных образцах монометаллических катализаторов (Схема 1), селективность образования которого достигает 74.6%; также присутствуют продукты самоконденсации и осмоления фурфурола – до 14.9%.

Схема 1. Вероятные превращения фурфурола в исследуемых условиях



Полученные данные показывают, что платиносодержащий катализатор является наиболее перспективным для дальнейшего исследования, так как обладает наибольшими значениями активности и селективности среди рассмотренных систем. Однако следует отметить, что в присутствии всех изученных катализаторов наблюдается доминирование ацетала фурфурола в продуктах реакции, что свидетельствует об интенсивном алкилировании фурфурола и значительно более медленном его гидрировании. Возможно, высокая интенсивность алкилирования связана с высокой реакционной способностью этанола в присутствии оксида алюминия, поэтому следующим этапом работы стало выявление влияния природы носителя и типа растворителя на параметры процесса гидрирования фурфурола.

В табл. 2 представлены значения селективности образования основных продуктов превращения фурфурола при температуре  $90^\circ\text{C}$  в присутствии Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора с различными растворителями. Из данных табл. 2 следует, что максимальная селективность образования фурфурилового спирта достигается при использовании этанола в качестве растворителя. При использовании пропанола-1, пропанола-2 или бутанола-1 селективность образования фурфурилового спирта снижается, а увеличивается выход сопутствующих продуктов – соответствующих ацеталей фурфурола и продуктов его осмоления. Вероятно, все использованные в данной работе спирты одинаково легко хемосорбируются поверхностью катализатора и затем алкилируют фурфурол. Косвенно данное предположение подтверждает снижение конверсии фурфурола с ростом углеводородной

**Таблица 1. Влияние состава катализатора на конверсию фурфурола и селективность образования продуктов при температуре 90 °С**

| Катализатор                       | Конверсия фурфурола, $x(\Phi\Phi)$ , % | Селективность образования фурфурилового спирта, $S(\PhiС)$ , % | Селективность образования ацетала фурфурилового спирта, $S(\text{АЦ}\Phi)$ , % | Селективность образования сопутствующих продуктов, $S(\text{СП})$ , % |
|-----------------------------------|--|--|--|---|
| Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 21.2                                   | 21.8   | 74.1   | 4.1   |
| Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 19.6                                   | 19.3   | 74.2   | 6.5   |
| Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 21.8                                   | 22.6   | 71.6   | 5.8   |
| Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 28.4                                   | 10.5   | 74.6   | 14.9  |
| Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 20.6                                   | 22.5   | 73.0   | 4.5   |
| Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 34.1                                   | 43.2   | 52.6   | 4.2   |

*Примечание.* Время контакта – 2 ч, растворитель – этанол (объемный избыток к реагенту – 10), 50 атм Н<sub>2</sub>, скорость перемешивания – 750 об/мин.

**Таблица 2. Влияние природы растворителя на конверсию фурфурола и селективность образования продуктов при температуре 90 °С в присутствии Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора**

| Растворитель | Конверсия фурфурола, $x(\Phi\Phi)$ , % | Селективность образования фурфурилового спирта, $S(\PhiС)$ , % | Селективность образования ацетала фурфурилового спирта, $S(\text{АЦ}\Phi)$ , % | Селективность образования сопутствующих продуктов, $S(\text{СП})$ , % |
|--------------|--|--|--|---|
| Этанол       | 34.1                                   | 43.2   | 52.6   | 4.2   |
| Пропанол-2   | 28.9                                   | 32.8   | 55.8   | 11.4  |
| Пропанол-1   | 32.4                                   | 26.9   | 63.8   | 9.3   |
| н-бутанол    | 28.3                                   | 27.8   | 61.3   | 10.9  |

*Примечание.* Время контакта – 2 ч, 50 атм Н<sub>2</sub>, скорость перемешивания – 750 об/мин.

цепи спирта, т.е., вероятно, хемосорбированные спирты закрывают металлические центры от фурфурола, тем самым препятствуя протеканию реакции гидрирования. В литературе встречаются примеры использования алифатических спиртов в качестве растворителей для гидрирования фурфурола в присутствии гетерогенных катализаторов, обладающих различными кислотными центрами, в том числе и оксида алюминия [24]. Однако используемый нами оксид алюминия оказался непригоден для гидрирования фурфурола в среде спиртов. Разница в свойствах оксида алюминия обусловлена тем, что в настоящее время в России “гостированы” только примесные количества железа и натрия в оксиде алюминия и производители никак не контролируют наличие других элементов, что довольно часто приводит к технологическим сложностям на предприятиях нефтехимического комплекса при замене катализаторов [24].

Учитывая, что для протекания реакции алкилирования спиртом альдегида (фурфурола) необходима стадия протонирования кислорода карбонильной группы, существует высокая вероятность того, что природа кислотно-основных свойств носителя окажет заметное влияние на селективность про-

цесса. С этой целью были изучены закономерности протекания реакции гидрирования фурфурола в присутствии платиносодержащих катализаторов на основе оксида кремния и сибунита. В табл. 3 представлены значения селективности образования основных продуктов гидрирования фурфурола при температуре 90 °С в присутствии платиносодержащих катализаторов на основе различных носителей и с различным содержанием активного компонента

Из данных табл. 3 видно, что максимальная селективность достигается при использовании в качестве носителя сибунита. Аналогичный результат был достигнут авторами работы [25] при использовании палладия в качестве активного компонента. При использовании оксида кремния в качестве носителя наблюдается резкое снижение селективности образования фурфурилового спирта и увеличение выхода продуктов осмоления фурфурола. Таким образом, можно заключить, что оксид кремния не подходит в качестве носителя катализаторов гидрирования фурфурола в предложенных условиях. Следует обратить внимание на то, что производительности по фурфуриловому спирту, достигаемые в присутствии катализаторов на основе

Таблица 3. Влияние природы носителя и количества активного металла на конверсию фурфурола и селективность образования продуктов при температуре 90 °С

| Носитель                              | Конверсия фурфурола, $x(\Phi\Phi)$ , % | Селективность образования фурфурилового спирта, $S(\PhiС)$ , % | Селективность образования ацеталя фурфурилового спирта, $S(\text{АЦ}\Phi)$ , % | Селективность образования сопутствующих продуктов, $S(\text{СП})$ , % |
|---------------------------------------|--|--|--|---|
| 0.5 Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 19.5                                   | 31.2   | 63.7   | 5.1   |
| 0.5 Pt/SiO <sub>2</sub>               | 44.2                                   | 12.4   | 55.7   | 31.9  |
| 0.5 Pt/C                              | 17.5                                   | 94.8   | 2.1  | 3.1   |
| 1.0 Pt/Al <sub>2</sub> O              | 34.1                                   | 43.2   | 52.6   | 4.2   |
| 1.0 Pt/C                              | 21.6                                   | 95.6   | 1.6  | 2.8   |

Примечание. Время контакта – 2 ч, растворитель – этанол (объемный избыток к реагенту – 10), 50 атм Н<sub>2</sub>, скорость перемешивания – 750 об/мин.

Таблица 4. Влияние температуры на конверсию фурфурола и селективность образования продуктов в присутствии биметаллических катализаторов

| Катализатор        | Конверсия фурфурола, $x(\Phi\Phi)$ , % | Селективность образования $S(\text{фуран})$ , % | Селективность образования $S(\alpha\text{-метилфуран})$ , % | Селективность образования ацеталя фурфурилового спирта, $S(\text{АЦ}\Phi)$ , % | Селективность образования сопутствующих продуктов, $S(\text{СП})$ , % |
|--------------------|--|---|---|--|---|
| Температура 90 °С  |  |   |   |  |   |
| Pt–Cu              | 69.6                                   | –   | 11.8  | 86.6   | 1.5   |
| Pt–Ni              | 66.3                                   | –   | 7.9   | 90.0   | 2.1   |
| Температура 150 °С |  |   |   |  |   |
| Pt–Cu              | 73.1                                   | 3.5   | 92.1  | 1.4  | 3.1   |
| Pt–Ni              | 99.7                                   | 4.7   | 92.1  | 0.7  | 0.8   |

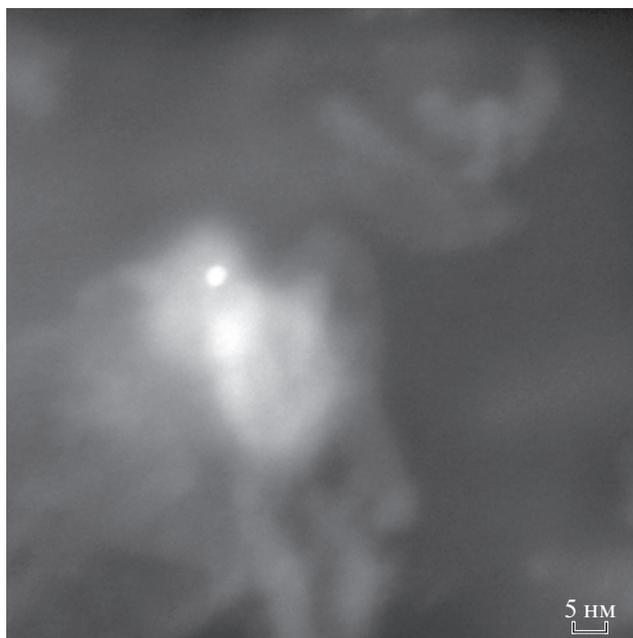
Примечание. Время контакта – 2 ч, растворитель – тетралин (объемный избыток к реагенту – 10), 50 атм Н<sub>2</sub>, скорость перемешивания – 750 об/мин.

оксида алюминия и сибунита, идентичны. С целью повышения производительности системы Pt/C были проведены исследования с увеличенной концентрацией активного компонента (табл. 3). Оказалось, что повышение концентрации нанесенной на сибунит платины с 0.5 до 1 мас.% увеличивает конверсию фурфурола с 17.5 до 21.6% и увеличивает селективность образования фурфурилового спирта с 94.8 до 95.6%. Высокая селективность действия катализатора на основе сибунита связана с подавлением реакции алкилирования фурфурола спиртом-растворителем. Эффект увеличения концентрации активного компонента на оксиде алюминия значительно более заметен: так, конверсия фурфурола увеличивается в 1.5 раза, а селективность образования фурфурилового спирта – на 12%.

Следующим этапом работы стало изучение свойств биметаллических систем Pt–Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и

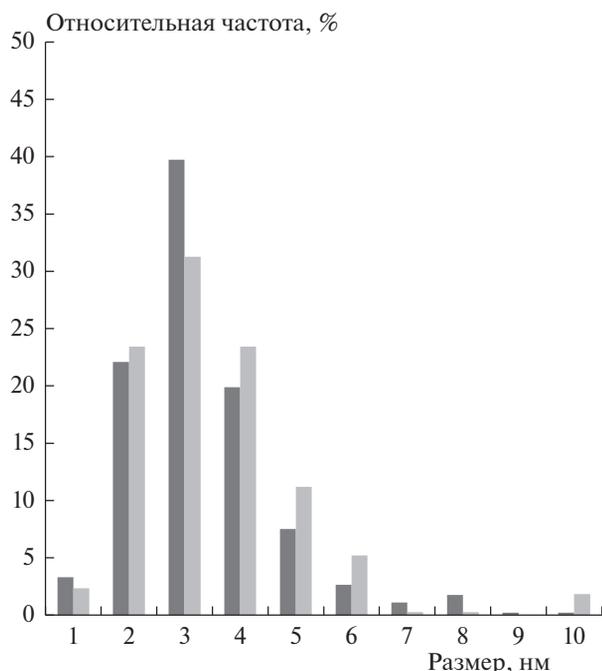
Pt–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных нанесением смеси монометаллических солей соответствующих металлов на  $\gamma$ -оксид алюминия. В качестве растворителя использовали тетралин, поскольку он не алкилирует фурфурол в присутствии кислотных катализаторов, а также может являться эффективным жидкофазным донором водорода для процесса гидрирования.

В табл. 4 представлены значения селективности образования основных продуктов гидрирования фурфурола в среде тетралина при различных температурах в присутствии биметаллических катализаторов. Установлено, что использование биметаллических катализаторов и тетралина в качестве растворителя позволяет значительно увеличить активность и селективность процесса гидрирования уже при 90 °С. Основным продуктом является фурфуриловый спирт, селективность образования которого достигает 90%. При температуре 150 °С в присутствии биметаллических катализаторов основным



**Рис. 1.** Микрофотография нанесенной частицы катализатора Pt–Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученная с помощью ПЭМ в режиме темного поля.

продуктом гидрирования фурфурола является α-метилфуран, селективность образования которого составила 92.1% в присутствии изучаемых катализаторов. Кроме α-метилфурана, также еще образуется небольшое количество фурфурилового спирта, продукта крекинга α-метилфурана — фурана и



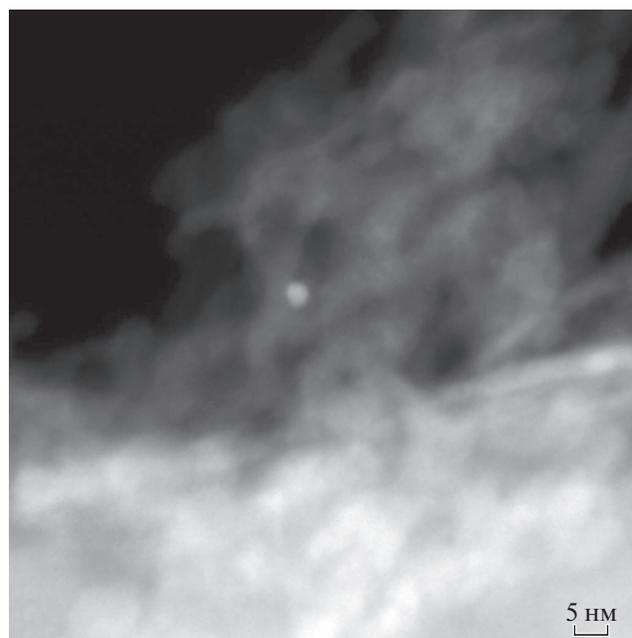
**Рис. 2.** Гистограммы распределения частиц по размерам в образцах катализаторов: темные столбцы – Pt–Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, светлые – Pt–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

продуктов осмоления фурфурола. Следует отметить, что при достигаемых высоких степенях конверсии 66–99% продуктов осмоления фурфурола образуется не более 5%.

### **Структурные исследования биметаллических катализаторов**

Типичная микрофотография Pt–Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора приведена на рис. 1. На фотографии видна частица округлой формы, контрастирующая с поверхностью носителя. В спектре локального ЭДА отмеченной частицы присутствуют линии Cu, C, Al, O, а также линии Pt и Ni. Наличие в спектре линий меди и углерода обусловлено присутствием этих элементов в используемой для анализа сетке ПЭМ [26, 27]. Наличие линий алюминия и кислорода обусловлено присутствием в катализаторе носителя – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Оставшаяся комбинация элементов (Pt и Ni) относится к частице и позволяет сделать вывод о том, что она является биметаллической. Гистограмма распределения частиц образца Pt–Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по размерам приведена на рис. 2. Видно, что гистограмма узкая, модальная. Из гистограммы видно, что размер детектируемых частиц лежит в интервале от 1 до 10 нм. Средний размер частиц равен (3 ± 1) нм.

Типичная микрофотография образца Pt–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приведена на рис. 3. На фотографии видна частица округлой формы, контрастирующая с поверхностью носителя. В спектре локального ЭДА от-



**Рис. 3.** Микрофотография нанесенной частицы катализатора Pt–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученная с помощью ПЭМ в режиме темного поля.

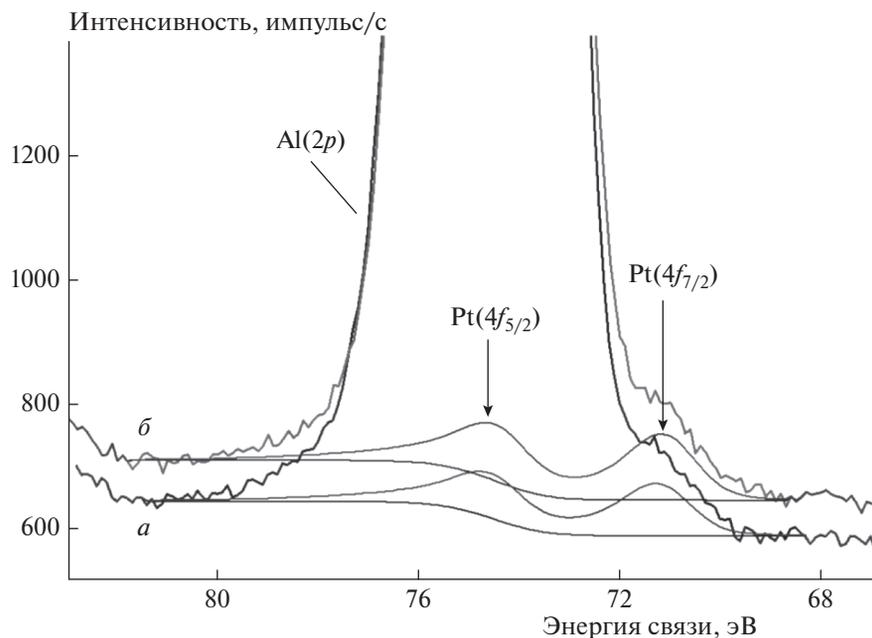


Рис. 4. Спектры РФЭ Al(2*p*) и Pt(4*f*) образцов Pt–Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) и Pt–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б).

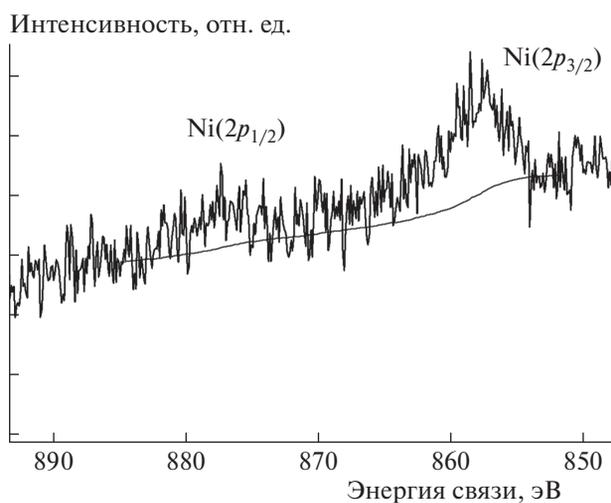


Рис. 5. Спектр РФЭС Ni(2*p*) образца Pt–Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

меченной частицы присутствуют интенсивные линии Ni, C, Al, O и слабые линии Pt и Cu. Наличие в спектре линий никеля и углерода обусловлено присутствием этих элементов в используемой для анализа сетке ПЭМ. Наличие линий алюминия и кислорода обусловлено присутствием в катализаторе носителя – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Оставшаяся комбинация элементов (Pt и Cu) относится к частице и позволяет сделать вывод о том, что она является биметаллической. Гистограмма распределения частиц образца Pt–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по размерам приведена на рис. 2. Видно, что гистограмма узкая, мо-

номодальная. Из гистограммы видно, что размер детектируемых частиц лежит в интервале от 1 до 10 нм. Средний размер частиц равен  $(3 \pm 1)$  нм.

Рассчитанные из спектров РФЭС концентрации элементов на поверхности образцов приведены в табл. 5. Спектры РФЭС высокого разрешения в области 68–80 эВ приведены на рис. 4. В спектрах наблюдается интенсивная линия Al(2*p*), которая накладывается на низкоинтенсивный спектр Pt(4*f*)-электронов. Тем не менее со стороны меньших энергий связи в спектрах на рис. 4 можно заметить слабое плечо в области 71.1 эВ, которое

Таблица 5. Концентрации элементов на поверхности образцов (ат.%)

| Образец                              | O    | C    | Al   | Pt  | Ni   | Cu |
|--------------------------------------|------|------|------|-----|------|----|
| Pt–Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 57.8 | 15.6 | 26.4 | 0.1 | 0.07 | 0  |
| Pt–Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 57.2 | 14.8 | 27.9 | 0.1 | 0    | *  |

\* Ввиду малого количества металла зарегистрировать спектр Cu(2*p*) образца Pt–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не представляется возможным.

можно отнести к линии Pt(4*f*<sub>7/2</sub>) металлической платины: (71.0 ± 0.1) эВ. Таким образом, есть основания полагать, что платина в образцах Pt–Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> находится в состоянии Pt<sup>0</sup>. Спектр Ni(2*p*) образца Pt–Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приведен на рис. 5. Спектр представляет собой низкоинтенсивный дублет линий Ni(2*p*<sub>3/2</sub>) и Ni(2*p*<sub>1/2</sub>) с энергиями связи, которые характерны для окисленных форм никеля. Ввиду малого количества металла зарегистрировать спектр Cu(2*p*) образца Pt–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не представляется возможным. Тем не менее, исходя из структурных данных по высокопроцентным Pd–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторам, полученных тем же способом, что и Pt–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, наиболее вероятными формами содержания меди в Pt–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> являются ее оксиды [28, 29].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен скрининг активности монометаллических катализаторов на основе γ-оксида алюминия, модифицированного металлами триады железа, медью, золотом и платиной. Установлено, что при пониженной температуре 90°C наибольшую активность и селективность в гидрировании фурфурола в фурфуриловый спирт проявляет Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатор.

Изучение влияния природы носителя на параметры реакции гидрирования фурфурола показало высокую чувствительность процесса к кислотно-основным свойствам поверхности носителя. При использовании в качестве разбавителя фурфурола алифатических спиртов наибольшую селективность в образовании фурфурилового спирта, достигающую 96%, проявляют катализаторы на основе сибунита. Катализаторы на основе γ-оксида алюминия наиболее активны в превращении фурфурола, однако при использовании в качестве разбавителя алифатических спиртов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> основными продуктами превращения являются соответствующие ацетали фурфурола. Изучение влияния природы спирта-разбавителя фурфурола на параметры процесса гидрирования показали, что в ряду этанол–пропанол–бутанол варьирование растворителя мало влияет на селективность реакции, а основными продуктами превращения фурфурола являются ацетали фурфурола.

Варьирование количества нанесенного компонента показало, что наиболее заметный эффект достигается в катализаторах на основе γ-оксида алюминия. При увеличении доли нанесенной платины с 0.5 до 1 мас.% увеличивается конверсия фурфурола в 1.5 раза и селективность образования фурфурилового спирта увеличивается на 20%.

Синтезированы биметаллические катализаторы на основе γ-оксида алюминия с нанесенными парами активных компонентов: Pt–Ni, Pt–Cu. Изучение каталитической активности разработанных катализаторов показало их большой потенциал. Установлено, что при температуре 90°C основным продуктом гидрирования фурфурола является фурфуриловый спирт, селективность образования которого достигает 90% при конверсии фурфурола 67–74%. При температуре 150°C кардинально меняется селективность процесса – основным продуктом является α-метилфуран, селективность образования которого достигает 92% при степени конверсии фурфурола 73–99%. Особо следует отметить, что выход продуктов осмоления фурфурола в проведенных экспериментах не превышает 5%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским научным фондом (грант № 18-73-10216).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жарова П.А., Чистяков А.В., Лесин С.В., Константинов Г.И., Арапова О.В., Цодиков М.В. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 6. С. 35.
2. Chatterjee C., Pong F., Sen A. // Green Chem. 2015. V. 17. № 1. P. 40.
3. Serrano-Ruiz J.C., Luque R., Sepulveda-Escribano A. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 11. P. 5266.
4. Alonso D.M., Wettstein S.G., Dumesic J.A. // Ibid. 2012. V. 41. № 24. P. 8075.
5. Luo Y., Li Z., Li X. et al. // Catal. Today. 2019. V. 319. P. 14.
6. Alipour S., Omidvarborna H., Kim D.S. // Renew. Sustain. Energy. Rev. 2017. V. 71. P. 908.
7. Agirrezabal-Telleria I., Gandarias I., Arias P.L. // Catal. Today. 2014. V. 234. P. 42.
8. Клещевников Л.И., Логинова И.В., Харина М.В. и др. // Вестн. технол. ун-та. 2015. Т. 18. № 19. С. 95.
9. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. The Sixth edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. P. 313.
10. Barr J.B., Wallon S.B. // J. Appl. Polym. Sci. 1971. V. 15. № 5. P. 1079.
11. Schneider M.H., Phillips J.G. Furfuryl alcohol and lignin adhesive composition. Патент US 6747076 B2, 2004.
12. Adkins H., Connor R. // J. Amer. Chem. Soc. 1931. V. 53. P. 1091.
13. Connor R., Folkers K., Adkins H. // J. Amer. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 3. P. 1138.
14. Wojcik B.H. // Ind. Eng. Chem. 1948. V. 40. № 2. P. 210.

15. *Panagiotopoulou P., Vlachos D.G.* // *Appl. Catal. A–Gen.* 2014. V. 480 P. 17.
16. *Sharma R.V., Das U., Sammynaiken R. et al.* // *Ibid.* 2013. V. 454. P. 127.
17. *Villaverde M.M., Bertero N.M., Garetto T.F. et al.* // *Catal. Today.* 2013. V. 213. P. 87.
18. *Biradar N.S., Hengne A.A., Birajdar S.N. et al.* // *Org. Process Res. Dev.* 2014. V. 18. P. 1434.
19. *Fulajtárova K., Soták T., Hronec M. et al.* // *Appl. Catal. A–Gen.* 2015. V. 502. P. 78.
20. *Selishcheva S.A., Smirnov A.A., Fedorov A.V. et al.* // *Catalysts.* 2019. V. 9. № 10. P. 816.
21. *Селищева С.А., Смирнов А.А., Федоров А.В. и др.* // *Катализ в промышленности.* 2019. Т. 19. № 2. С. 95.
22. *Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В. и др.* // *Хим. физика.* 2019. Т. 38. № 1. С. 3.
23. *Badalyan S.M., Romyantseva M.N., Nikolaev S.A. et al.* // *Inorg. Mater.* 2010. V. 46. № 3. P. 232.
24. *Смирнов А.А., Шилов И.Н., Алексеева М.В. и др.* // *Катализ в промышленности.* 2017. Т. 17. № 6. С. 517.
25. *Li H., Luo H., Zhuang L. et al.* // *J. Mol. Catal. A–Chem.* 2003. V. 203. № 1–2. P. 267.
26. *Zanaveskin K.L., Lukashev R.V., Makhin M.N. et al.* // *Ceram. Intern.* 2014. V. 40. № 10. P. 16577.
27. *Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др.* // *Хим. физика.* 2018. Т. 37. № 9. С. 74.
28. *Гришин М.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. С. 1.
29. *Nikolaev S.A., Golubina E.V., Shilina M.I.* // *Appl. Catal. B–Environ.* 2017. V. 208. P. 116.