ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

УДК 547.722+544.478

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-7-10

Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков, П. М. Ширханян, Т. А. Гендлер, В. В. Шемет

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ ФУРФУРОЛА В ПРИСУТСТВИИ НАНЕСЕННЫХ НА MgO МЕДНЫХ И КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Гидрирование фурфурола при катализе наночастицами меди, нанесенными на MgO в реакторе вытеснения в газовой фазе или в системе газ–жидкость–твердый катализатор протекает при атмосферном давлении водорода селективно с образованием фурфурилового спирта.

Ключевые слова: катализ, наночастицы, медь, кобальт, фурфурол, 2-метилфуран, 2-метилтетрагидрофуран, фурфуриловый спирт, тетрагидрофурфуриловый спирт.

Интенсивный рост потребности в источниках сырья для химической промышленности ведет к поиску новых альтернативных ресурсов химических веществ. Частичным решением этой проблемы может быть разработка новых эффективных процессов переработки биомассы.

Биомасса, как известно, состоит из ряда ценных органических веществ, способных превращаться в нужное для химической промышленности сырье. Из этих веществ можно выделить углеводы, переработка которых с каждым годом затрагивает все больший круг исследователей. Наблюдается большой интерес к разработке новых эффективных процессов каталитической дегидратации углеводов C₅, приводящее к получению фурфурола [1], который находит широкое применение в химической промышленности.

Практическое применение фурфурола связано с его высокой реакционной способностью и возможностью его переработки в органические соединения различных классов.

Примерно половина мирового производства фурфурола расходуется на получение фурфурилового спирта, на основе которого синтезируют фурановые смолы для литейного производства. Фурфуриловый спирт также используют для получения различных производных фу-

рана, которые находят применение в качестве органических растворителей, добавок к топливам и смазочным материалам, а также для получения различных препаратов для сельскохозяйственных производств и медицины [2, 3].

Производство фурфурилового спирта в промышленности основано на гидрировании фурфурола в присутствии медно-хромовых катализаторов или оксида меди при высокой температуре (150–250 °C) и высоком давлении H₂ (30–60 атм.) [5, 6]. Очевидны недостатки этих способов получения фурфурилового спирта, связанные с использованием взрывоопасного H₂ при высокой температуре и высоком давлении. Эти способы требуют использования специального оборудования и имеют потенциальные проблемы с безопасностью проведения процесса. В связи с этим, в настоящее время активно разрабатываются новые каталитические процессы гидрирования фурфурола, проводимые в более мягких условиях.

Так, в присутствии Ir-ReO_x/SiO₂ при температуре 40 °C и избыточном давлении 80 атм. выход фурфурилового спирта составляет 96,9 %. Процесс протекает в течение 8 ч с использованием молекулярного водорода в качестве восстановителя [7].

Также известны способы гидрирования фурфурола с выходом по фурфуриловому спирту 99 %. При этом процесс осуществляют в присутствии Ni–Sn/TiO₂ в жидкой фазе в среде изопропанола в течение 1,25 ч при температуре 110 °С и давлении 30 атм. [8] или в среде изопропанола в присутствии смешанного медно-цинко-хромо-циркониевого катализатора Cu:Zn:Cr:Zr с мольным соотношением (3:2:1:4) при температуре 170 °С и избыточном давлении 20 атм в течение 3,5 ч. При этом достигается полная конверсия фурфурола с выходом продукта 96 % [9].

В присутствии Pt/C при температуре 130–175 °С и давлении 10–20 атм. селективность по фурфуриловому спирту составляет >98,5 % при конверсии фурфурола 58 % [10]. Также высокая селективность по фурфуриловому спирту (>98 %) с конверсией фурфурола 65–99 % достигается при использовании Ni-Ренея и медных катализаторов [11].

Также было изучено жидкофазное гидриро-

вание фурфурола в присутствии коллоидных частиц никеля в среде изопропанола [12]. Реакция проводилась в течении 10 часов при непрерывном барботаже водорода через перемешиваемую реакционную смесь при температуре 50–60 °С. Конверсия фурфурола достигала 69,5 % с выходом фурфурилового спирта 60 %. При этом, полная конверсия фурфурола достигалась при увеличении продолжительности процесса до 16 ч.

В связи со значительными недостатками выше описанных процессов, а именно: большой продолжительности, высокого давления и повышенной температуры процесса гидрирования фурфурола, использования дорогостоящих катализаторов, целью данного исследования стало изучение непрерывного процесса гидрирования фурфурола в мягких условиях в присутствии наноструктурированных медных (Cu⁰/MgO) и кобальтовых (Co⁰/MgO) катализаторов в реакторе проточного типа.

Гидрирование фурфурола протекает по следующей схеме:

Катализаторы Cu⁰/MgO и Co⁰/MgO получали путем пропитки гранулированного оксида магния (фракция 1–1,2 мм) водным раствором дигидрата хлорида меди (II) CuCl₂·2H₂O или гексагидрата хлорида кобальта (II) CoCl₂·6H₂O в течение 1 суток в соотношении 0,4–2,2 г соли металла к 1 г MgO, фильтровании и промывки

дистиллированной водой с последующей обработкой раствором тетрагидробората натрия NaBH₄ в воде при 20–25 °С в течение 20–30 мин.

Процесс проводили при атмосферном давлении, температуре 120–200 °С при расходе фурфурола 2,09 г/ч и 3 л/ч. При этом объемная скорость реакционной смеси составила 0,5 л/г_{кат}·ч.

Зависимость изменения мольного содержания фурфурилового спирта в реакционной массе от температуры

Установлено, что производительность процесса по целевому продукту существенным образом зависит от используемого катализатора. Например, выход целевого продукта в присутствии медных катализаторов в интервале температур 120–200 °С и иных аналогичных условиях оказалась выше, чем в присутствии кобальтовых и с увеличением температуры возрастает (см. рисунок). Полная конверсия фурфурола достигается в присутствии Cu^0/MgO при 200 °С, давлении H_2 1 атм. и расходе фурфурола 2,09 г/ч с селективностью по фурфуриловому спирту 99,5 %. При этом установлено, что высокая селективность по отношению к фурфуриловому спирту сохраняется при повышении температуры до 280 °С. Выше данной температуры начинается процесс гидрогенолиза фурфурилового спирта с образованием 2-метилфурана и выход фурфурилового спирта падает до 95,7 %.

Таким образом, установлено, что процесс гидрирования фурфурола Cu^0/MgO , приготовленный методом пропитки оксида магния дигидратом хлорида меди (II) при температуре 200 °С протекает с 100 % конверсией фурфурола и селективностью по фурфуриловому спирту 99,5 %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хромато-масс-спектральный анализ был выполнен на приборе Saturn 2100 T/GC3900, ЭУ, 70эВ.

Реакция проводилась в реакторе вытеснения при атмосферном давлении и температурах 100–240 °С. Лабораторный реактор представляет собой трубку из стали 12Х18Н10Т с внутренним диаметром 9 мм, помещенный в электрическую печь с высотой зоны нагрева 30 мм. Температура внутри реакции контролируется при помощи термопары. Расход водорода регулировали генератором водорода ГВ-7.

Приготовление катализатора

Катализаторы Cu^0/MgO и Co^0/MgO получали путем пропитки гранулированного оксида магния (фракция 1–1,2 мм) водным раствором дигидрата хлорида меди (II) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или гексагидрата хлорида кобальта (II) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в течение 1 суток в соотношении 0,4–2,2 г соли металла к 1 г MgO , фильтровании и промывки дистиллированной водой с последующей обработкой раствором тетрагидробората натрия NaBH_4 в воде при 20–25 °С в течение 20–30 мин. Содержание Cu в полученном катализаторе

Cu^0/MgO , определенное фотоколориметрическим методом составляет 17,44 % (масс.).

Общая методика проведения гидрирования

Реакция проводилась в реакторе вытеснения при атмосферном давлении и температурах 120–200 °С. В этом температурном интервале реакция может осуществляться как в газовой фазе, так и в системе газ–жидкость–твердый катализатор, в зависимости от температур кипения исходных веществ. Лабораторный реактор представляет собой трубку из стали 12Х18Н10Т с внутренним диаметром 9 мм и высотой зоны нагрева 50 мм, помещенный в электрическую печь. Температура внутри реакции контролируется при помощи термопары. Расход водорода регулировали генератором водорода ГВ-7.

1. Фурфуриловый спирт. а) В реактор со стационарным слоем Cu^0/MgO с массой 6 г при температуре 200 °С подается фурфурол с расходом 2,09 г/ч, прямоточно с ней одновременно подается водород с расходом 3 л/ч. Конверсия фурфурола – 100 %. Фурфуриловый спирт, выход – 99,0 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (Iотн, %): 98.8 (4) [M+1], 97.8 (51) [M], 96.8 (10), 81.9 (9), 81.0 (100), 69.0 (11), 53.0 (10), 41.0 (4).

б) Аналогично **1(а)** при температуре 180 °С. Конверсия фурфурола – 82 %. Фурфуриловый спирт, выход – 82 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (Iотн, %): 98.8 (4) [M+1], 97.8 (51) [M], 96.8 (10), 81.9 (9), 81.0 (100), 69.0 (11), 53.0 (10), 41.0 (4).

в) Аналогично **1(а)** при температуре 160 °С. Конверсия фурфурола – 29 %. Фурфуриловый спирт, выход – 29 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (Iотн, %): 98.8 (4) [M+1], 97.8 (51) [M], 96.8 (10), 81.9 (9), 81.0 (100), 69.0 (11), 53.0 (10), 41.0 (4).

г) Аналогично **1(а)** при температуре 200 °С в присутствии Co^0/MgO . Конверсия фурфурола – 14 %. Фурфуриловый спирт, выход – 14 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (Iотн, %): 98.8 (4) [M+1], 97.8 (51) [M], 96.8 (10), 81.9 (9), 81.0 (100), 69.0 (11), 53.0 (10), 41.0 (4).

д) Аналогично **1(а)** при температуре 160 °С в присутствии Co^0/MgO . Конверсия фурфурола – 5 %. Фурфуриловый спирт, выход – 5 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (Iотн, %): 98.8 (4) [M+1], 97.8 (51) [M], 96.8 (10), 81.9 (9), 81.0 (100), 69.0 (11), 53.0 (10), 41.0 (4).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

REFERENCES

1. Zhou, P. One-pot catalytic conversion of carbohydrate-sintofurfuraland 5-hydroxymethylfurfural / P.Zhou; Z. H. Zhang // Catalyst Science Technology. – 2016.–N6. – p.3694–3712.
2. Gas-phasehydrogenationoffurfuraltofurfurylalcoholoverCu/ZnO catalysts /C. P.Jimenez-Gomez [at al.]/ J. Catal. – 2016. – N336. – p.107–115.
3. Aqueous phase hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol on alkaline earth metal modified Ni/Al₂O₃ /Y. L.Yang [at al.] // J.RSCAdv. – 2016. – N6. – p.51221–51228.
4. Catalytic reduction of biomass-derived furanic compounds with hydrogen /Y. Nakagawa; M. Tamura; K. Tomishige //ACS Catal. – 2013. – N3. – p.2655–2668.
5. A highly efficient Cu/MgO catalyst for vapour phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol / B. M.Nagaraja [at al.] //Catal.Comm. – 2003. – N4. – p.287–293.
6. Vapor phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-MgOco precipitated catalysts / B. M. Nagaraja //J. Mol. Catal. A: Chem. – 2007. – N265. – p.90–97.
7. Tamura M, Tokonami K, Nakagawa Y, Tomishige K. Rapid / Synthesis of unsaturated alcohols under mild conditions by highly selective hydrogenation // Chem Commun 2013; 49: 7034–6.
8. Rodiansono Khairi S, Hara T, Ichikuni N, Shimazu S. Highly / Efficient and selective hydrogenation of unsaturated carbonyl compounds using Ni–Sn alloy catalysts // Catal Sci Technol 2012;2:2139–45
9. Sharma RV, Das U, Sammynaiken R, Dalai AK / Liquid phase chemo-selective catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol // Appl Catal A 2013;454:127–36
10. K. Yan, J. Liao, X. Wu, X. Xie, Adv / Inhibition of SIRT6 in prostate cancer reduces cell viability and increases sensitivity to chemotherapeutics // Mater. Lett. 2013; 4: 702–707.
11. Mertens P.G.N., Cuypers F., Vandezande P., Ye X., Verpoort F., Vankelecom I.F.J., De Vos D.E. / Ag⁰ and Co⁰ nanocolloids as recyclable quasihomogeneous metal catalysts for the hydrogenation of a,b-unsaturated aldehydes to allylic alcohol fragrances //Appl. Catal., A 2007;325:130–139.
12. Гидрирование производных фурана при катализе коллоидными частицами никеля / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, А. А. Донцова // Известия ВолГТУ : научный журнал № 4 / ВолГТУ. – Волгоград, 2016. – С. 65–68.
1. Zhou, P. One-pot catalytic conversion of carbohydrate-sintofurfuraland 5-hydroxymethylfurfural / P.Zhou; Z. H. Zhang // Catalyst Science Technology. – 2016.–N6. – p.3694–3712.
2. Gas-phasehydrogenationoffurfuraltofurfurylalcoholoverCu/ZnO catalysts /C. P.Jimenez-Gomez [at al.]/ J. Catal. – 2016. – N336. – p.107–115.
3. Aqueous phase hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol on alkaline earth metal modified Ni/Al₂O₃ /Y. L.Yang [at al.] // J.RSCAdv. – 2016. – N6. – p.51221–51228.
4. Catalytic reduction of biomass-derived furanic compounds with hydrogen /Y. Nakagawa; M. Tamura; K. Tomishige //ACS Catal. – 2013. – N3. – p.2655–2668.
5. A highly efficient Cu/MgO catalyst for vapour phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol / B. M.Nagaraja [at al.] //Catal.Comm. – 2003. – N4. – p.287–293.
6. Vapor phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-MgOco precipitated catalysts / B. M. Nagaraja //J. Mol. Catal. A: Chem. – 2007. – N265. – p.90–97.
7. Tamura M, Tokonami K, Nakagawa Y, Tomishige K. Rapid / Synthesis of unsaturated alcohols under mild conditions by highly selective hydrogenation // Chem Commun 2013; 49: 7034–6.
8. Rodiansono Khairi S, Hara T, Ichikuni N, Shimazu S. Highly / Efficient and selective hydrogenation of unsaturated carbonyl compounds using Ni–Sn alloy catalysts // Catal Sci Technol 2012;2:2139–45
9. Sharma RV, Das U, Sammynaiken R, Dalai AK / Liquid phase chemo-selective catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol // Appl Catal A 2013;454:127–36
10. K. Yan, J. Liao, X. Wu, X. Xie, Adv / Inhibition of SIRT6 in prostate cancer reduces cell viability and increases sensitivity to chemotherapeutics // Mater. Lett. 2013; 4: 702–707.
11. Mertens P.G.N., Cuypers F., Vandezande P., Ye X., Verpoort F., Vankelecom I.F.J., De Vos D.E. / Ag⁰ and Co⁰ nanocolloids as recyclable quasihomogeneous metal catalysts for the hydrogenation of a,b-unsaturated aldehydes to allylic alcohol fragrances //Appl. Catal., A 2007;325:130–139.
12. Gidrirovane proizvodnyh furana pri katalize kolloidnymi chasticami nikelya / YU. V. Popov, V. M. Mohov, A. A. Doncova // Izvestiya VolGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 4 / VolGTU. – Volgograd, 2016. – S. 65-68.

Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, D. N. Nebykov, P. M. Shirkhanyan, T. A. Gendler, V. V. Shemet

**THE INVESTIGATION OF FURAN DERIVATIVES HYDROGENATION PROCESS
IN PRESENCE OF COPPER AND COBALT CATALYSTS, SUPPORTED ON MgO**

Volgograd State Technical University

Abstract. The hydrogenation of furfural during catalysis by copper nanoparticles deposited on MgO in a gas phase displacement reactor or in a gas-liquid-solid catalyst system proceeds at atmospheric pressure of hydrogen.

Keywords: catalysis, nanoparticles, copper, cobalt, furfural, 2-methylfuran, 2-methyltetrahydrofuran, furfuryl alcohol, tetrahydrofurfuryl alcohol.