

На правах рукописи



СЕЛИЩЕВА Светлана Александровна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОПРОЦЕНТНЫХ Ni- и Cu-
СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ ФУРФУРОЛА
ДО ФУРФУРИЛОВОГО СПИРТА**

02.00.15 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель: кандидат химических наук
Смирнов Андрей Анатольевич

Официальные оппоненты: Сульман Михаил Геннадьевич
доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Тверской государственный
технический университет», г. Тверь
заведующий кафедрой

Чистяков Андрей Валерьевич
кандидат химических наук
ФГБУН Ордена Трудового Красного
Знамени Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва
ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: ФГБНУ «Федеральный исследовательский
центр «Красноярский научный центр СО
РАН», Институт химии и химической
технологии СО РАН (ИХХТ СО РАН) –
обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО
РАН, г. Красноярск

Защита состоится "18" декабря 2019 г. в 16:00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», адрес сайта <http://catalysis.ru>.

Автореферат разослан

"28" октября 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н., доцент

Алексей Анатольевич Ведягин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время большое внимание уделяется способам переработки биомассы в различные ценные химические соединения. Перспективным сырьем для этой цели может выступать фурфурол, получение которого осуществляется путем кислотного гидролиза гемицеллюлозы. Большие объемы производства фурфурола (430 тыс. т/год) обусловлены тем, что он служит исходным сырьем для получения целого ряда химических веществ.

Основными продуктами переработки фурфурола являются фурфуриловый (ФС) и тетрагидрофурфуриловый (ТГФС) спирты, 2-метилфуран (2-МФ) и т.д. При этом около 65% фурфурола идет на получение ФС, который используется для синтеза растворителей, полимеров и в фармацевтике, что обуславливает увеличивающиеся объемы его производства.

В настоящее время для получения ФС используются хромсодержащие медные катализаторы, а также катализаторы на основе благородных металлов. При этом основным недостатком последних является высокая стоимость, тогда как применение хромсодержащих катализаторов приводит к загрязнению целевых продуктов соединениями хрома, что ограничивает их дальнейшее использование в таких областях, как фармацевтика. Использование других типов катализаторов не является рентабельным ввиду их быстрой дезактивации и недостаточной селективности в образовании ФС. Поэтому разработка более высокотехнологичных и экологичных катализаторов для селективного гидрирования фурфурола до ФС является актуальной задачей.

Основным подходом для решения данной задачи является использование недорогих высокопроцентных катализаторов на основе переходных металлов, модифицированных различными добавками. Известно, что никель обладает высокой гидрирующей способностью, в то время как

монометаллические медные катализаторы высокоселективны в образовании ФС. Ранее уже была показана высокая активность немодифицированного NiCu-SiO₂ катализатора в гидрировании фурфурола, однако данная система показала низкую стабильность активного компонента в условиях реакции. Введение молибдена в состав катализатора позволяет повысить прочность, термическую стабильность, устойчивость к действию кислой среды и образованию высокоуглеродистых продуктов. Другими перспективными каталитическими системами для гидрирования фурфурола являются сплавные Cu-содержащие катализаторы, стабилизированные оксидами железа и алюминия. При этом было показано положительное влияние стабилизирующей добавки Fe₂O₃ на образование дисперсных частиц меди, которые могут обладать высокими показателями активности и селективности в образовании ФС.

Важно отметить, что на настоящий момент большинство работ посвящено изучению процесса селективного гидрирования фурфурола до ФС в жидкой фазе в реакторах периодического действия в присутствии различных растворителей, но при этом мало внимания уделяется процессу в реакторе проточного типа без использования растворителя, что является одним из важных критериев для дальнейшего масштабирования процесса.

Цель и задачи исследования. Целью работы являлось исследование влияния модифицирующих добавок Mo и Fe на каталитические свойства Ni- и Cu-содержащих катализаторов в процессе селективного гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи:**

1. Исследование влияния состава активного компонента NiCu-содержащих катализаторов, модифицированных Mo, на их активность и селективность в реакции гидрирования фурфурола.

2. Изучение влияния условий процесса гидрирования фурфурола на селективность образования продуктов фуранового ряда.
3. Исследование влияния состава $\text{Cu}_x\text{Fe}_y\text{Al}_z$ катализаторов на их активность и селективность в реакции гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта.
4. Исследование каталитических свойств наиболее активного $\text{Cu}_x\text{Fe}_y\text{Al}_z$ катализатора в ресурсных испытаниях на установке проточного типа без участия растворителя.

Научная новизна. В ходе работы были получены следующие оригинальные результаты:

1. Впервые показано, что содержание молибдена в количестве от 10 до 20 мас.% приводит к значительному увеличению активности в селективном гидрировании фурфурола и повышает выход фурфурилового спирта до 85%. Показано, что молибден способствует образованию 2-метилфурана, селективность образования которого возрастает с повышением температуры реакции до 200 °С. Установлено, что высокая активность и селективность образования целевых продуктов связана с формированием би- или триметаллических твердых растворов на основе никеля, меди и молибдена и образованием различных форм Mo^{x+} на поверхности катализатора.
2. Установлено, что маршрут процесса гидрирования фурфурола в присутствии NiCuMo-содержащих катализаторов в зависимости от температуры реакции может меняться, что приводит к значительному изменению в селективности образования целевых продуктов. При повышении температуры реакции от 100 до 200 °С селективность образования фурфурилового спирта снижается с 90 до 30% при конверсии фурфурола 80%, при этом селективность по 2- метилфурану возрастает от 4 до 47%. При более высокой температуре происходит более глубокое гидрирование, и реакция смещается в сторону образования тетрагидрофурфурилового спирта или 2-метилтетрагидрофурана.

3. Впервые использованы восстановленные медь-железо-алюминий содержащие катализаторы с высоким содержанием меди в процессе селективного гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта. Определен оптимальный исходный состав наиболее активного катализатора в оксидной форме: CuO 20 мас.%, Fe_2O_3 66 мас.%, Al_2O_3 14 мас.%. С помощью физико-химических методов определен состав его активного компонента, который представляет собой высокодисперсные металлические частицы меди, образующиеся в присутствии шпинелеподобных частиц Fe_3O_4 .

4. Впервые каталитические свойства $\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{66}\text{Al}_{14}$ катализатора были исследованы в реакторе проточного типа без участия растворителя. $\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{66}\text{Al}_{14}$ катализатор показал высокую активность в течение 30 часов при нагрузке 1 ч^{-1} , температуре 160°C , давлении водорода 5 МПа. При данных условиях конверсия фурфурола составляет 100%, селективность по фурфуриловому спирту – 96%, при этом количество углеродных отложений в катализаторе не превышает 1.7 мас.%. При исследовании катализатора на стабильность при повышении нагрузки в два раза при прочих равных условиях конверсия фурфурола после небольшого падения в течение первых часов сохраняется на уровне 90% на протяжении всего испытания продолжительностью 75 часов, при этом единственным продуктом является фурфуриловый спирт.

Практическая значимость работы. Данные, полученные при выполнении диссертационной работы, могут быть полезны при прогнозировании направления процесса гидрирования фурфурола в присутствии NiCuMo -содержащих катализаторов с различным содержанием модифицирующей добавки. Медь-железо-алюминиевый катализатор может быть использован в крупномасштабном процессе и является возможной альтернативой существующим традиционным хромсодержащим системам получения фурфурилового спирта из фурфурола ввиду своей экологичности,

высокой активности, стабильности и селективности образования фурфурилового спирта в течение длительного времени.

Методология и методы исследования. В ходе работы были синтезированы серии NiCuMo-содержащих катализаторов золь-гель методом, а также CuFeAl катализаторов методом совместного сплавления солей. Физико-химический анализ катализаторов проводился с использованием температурно-программируемого восстановления, хемосорбции CO, рентгенофазового анализа, рентгенофотоэлектронной микроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа, просвечивающей электронной микроскопии, элементного анализа CHNS-O, дифференцирующего растворения на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой, а также с помощью рентгеновского поглощения XANES и EXAFS. Каталитические свойства образцов исследовались в реакторах периодического и проточного типа.

Положения, выносимые на защиту:

1. Зависимость активности NiCu-катализаторов в селективном гидрировании фурфурола до фурфурилового спирта от содержания молибдена при 100 °C и давлении водорода 6 МПа.
2. Зависимость селективности образования продуктов гидрирования фурфурола от температуры процесса (100, 150 и 200 °C) в присутствии NiCuMo(30)-SiO₂ катализатора при давлении водорода 6 МПа.
3. Влияние состава CuFeAl катализаторов на активность и селективность в процессе гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта при 100 °C и давлении водорода 6 МПа в реакторе периодического действия.
4. Зависимость активности Cu₂₀Fe₆₆Al₁₄ катализатора в селективном гидрировании фурфурола до фурфурилового спирта от условий проведения процесса в реакторах периодического и проточного типа.

5. Данные о каталитической активности и стабильности $\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{66}\text{Al}_{14}$ катализатора в процессе гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта в реакторе проточного типа без участия растворителя.

Личный вклад соискателя. Автор диссертации принимал непосредственное участие в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, все представленные экспериментальные данные были получены лично либо при непосредственном участии соискателя. Автор принимал участие в синтезе катализаторов, а также сам синтезировал катализаторы, принимал участие в интерпретации данных, полученных физико-химическими методами, участвовал в подготовке докладов для научных конференций и публикаций в рецензируемых журналах.

Апробация работы. Результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: Научно-практическая конференция «Актуальные задачи нефтеперерабатывающего и нефтехимического комплекса», форум «Стратегия объединения» (Москва, 2017); 5th International school-conference on catalysis for young scientists «Catalyst design: from molecular to industrial level» (Москва, 2018); 5th International conference «Catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals» (Agios Nikolaos, 2019); XXI Mendeleev congress on general and applied chemistry (Saint Petersburg, 2019).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 10 печатных работ, из которых 3 статьи в рецензируемых журналах, 3 патента на изобретения РФ и 4 тезиса докладов конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Объем диссертации составляет 122 страницы. Диссертация содержит 47 рисунков и 23 таблицы. Список цитируемой литературы включает 177 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность проблемы, формулируются цель и задачи диссертационной работы, отмечаются научная новизна, практическая значимость и личный вклад соискателя.

В первой главе диссертации представлен литературный обзор, в котором рассматриваются способы получения фурфурола из гемицеллюлозы. Кратко описываются способы переработки фурфурола в ценные химические соединения, обсуждаются возможные механизмы его гидрирования в зависимости от типа катализатора. Представлен подробный обзор катализаторов селективного гидрирования фурфурола до ФС на основе никеля и меди, рассматривается влияние модифицирующих добавок на селективность и активность таких систем. Основные выводы из литературного обзора, обосновывающие цель работы, представлены в заключении к первой главе.

Во второй главе указаны материалы, используемые для синтеза катализаторов, представлено описание методик их синтеза, экспериментальной установки и условий проведения каталитических экспериментов. Описаны используемые в работе физико-химические методы исследования катализаторов.

В третьей главе представлены результаты о влиянии модифицирующей добавки молибдена на свойства никель-медного катализатора в реакции гидрирования фурфурола. NiCu-SiO₂ катализаторы были получены с помощью золь-гель метода с последующим пропитыванием раствора (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O разной концентрации с получением катализаторов NiCuMo(X)-SiO₂, где X-содержание молибдена в металлической фазе и равно 0, 5, 10, 20 и 30 мас.%; соотношение Ni/Cu оставалось постоянным, мольное отношение металлической фазы к стабилизирующей добавке (SiO₂) сохранялось одинаковым. Основываясь на данных ТПВ, для восстановления катализаторов была выбрана температура

500 °С, при которой происходит восстановление оксидов меди и никеля, а также частичное восстановление оксидов молибдена.

В исследуемой серии наблюдается тенденция к снижению количества хемосорбируемого СО (Таблица 1), что в свою очередь указывает на уменьшение поверхности активного компонента. Также при переходе от системы NiCu-SiO₂ к образцу с содержанием молибдена 5 мас.% количество хемосорбированного СО увеличивается, что, вероятно, обусловлено хемосорбцией на дополнительных активных центрах Mo^{x+} (x = 4, 5).

Таблица 1 - Элементный состав катализаторов в оксидной форме и текстурные характеристики после восстановления в водороде при T= 500 °С

Катализатор	Содержание элемента, мас. %				A _{БЭТ} , м ² /г	Количество адсорбированного СО, мкмоль/г _{кат}
	Ni	Cu	Mo	Si		
NiCu-SiO ₂	50.7	6.5	0	10.3	250	458
NiCuMo(5)-SiO ₂	49.4	6.3	3.1	11.4	252	509
NiCuMo(10)-SiO ₂	47.1	6.2	6.1	10.8	212	344
NiCuMo(20)-SiO ₂	42.8	5.6	12.3	10.5	179	260
NiCuMo(30)-SiO ₂	39.1	5.0	18.8	7.2	178	166

Согласно данным, полученным с помощью метода РФА, фазовый состав Mo-содержащих катализаторов представлен металлической медью, оксидом никеля и твердыми би-(Ni_{1-x}Cu_x, Ni_{1-x}Mo_x) или триметаллическими растворами (Ni_{1-y-z}Cu_yMo_z), на образование которых указывает рост параметра решетки металлического никеля с введением Мо (Рисунок 1). Расчет теоретического состава твердого раствора показал, что содержание Мо в его составе не превышает 5 мас. %.

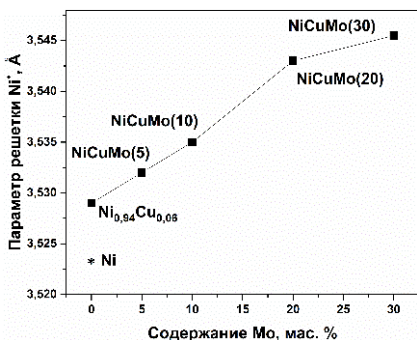


Рисунок 1 – Параметр решетки Ni в зависимости от содержания Мо в NiCuMo(X)-SiO₂ катализаторах

По данным РФЭС анализа на поверхности катализаторов находятся металлические Cu и Ni, а также Мо в состоянии 0, +4, +5, +6, при этом количество молибдена растет с увеличением его содержания, что объясняет снижение количества адсорбированного СО и общей поверхности образцов.

При гидрировании фурфурола в реакторе периодического действия при давлении водорода 6.0 МПа и температуре 100 °С в присутствии NiCuMo катализаторов было показано, что основными продуктами являются ФС и ТГФС. Это указывает на то, что в условиях реакции в основном происходит гидрирование альдегидной группы фурфурола до спиртовой с последующим гидрированием ароматического кольца фурфурола. Стоит отметить, что с введением молибдена увеличивается выход ФС с 35% для NiCu-SiO₂ до 85% для образцов с содержанием молибдена 10 и 20 мас.%. Введение молибдена способствует также образованию 2-МФ, хотя его максимальная концентрация и не превышает 10%. Данная зависимость, вероятно, связана с наличием на поверхности катализаторов различных форм Mo^{x+}, которые могут способствовать селективному гидрированию альдегидной группы. В Таблице 2 представлены значения удельной активности катализаторов (мин⁻¹), рассчитанные как начальная скорость гидрирования фурфурола (моль_{фурф.}·мин⁻¹), нормированная на количество активных центров, определенных хемосорбцией СО (моль_{со}).

Согласно рассчитанным значениям, оптимальному составу катализатора соответствует содержание молибдена в диапазоне 10-20 мас.%. Вероятно, введение небольшого количества Мо, как в случае с катализатором

NiCuMo(5)-SiO₂, не приводит к значительному изменению структуры активного компонента. Для каталитических систем с содержанием Mo 10 и 20 мас.% может наблюдаться образование твердых растворов, что приводит к существенному изменению природы активного компонента.

Таблица 2 – Значения удельной активности NiCuMo(X)-SiO₂ катализаторов

Катализатор	Удельная активность, мин ⁻¹
NiCu-SiO ₂	4.5
NiCuMo(5)-SiO ₂	1.6
NiCuMo(10)-SiO ₂	20.1
NiCuMo(20)-SiO ₂	26.7
NiCuMo(30)-SiO ₂	5.8

Далее было изучено влияние температуры процесса на селективность выхода ФС и 2-МФ при тех же условиях. В качестве катализатора был выбран образец NiCuMo(30)-SiO₂, поскольку он обладает относительно низкой активностью, что позволит более детально проследить изменение селективности образования продуктов реакции во времени при изменении температуры процесса. Анализ состава реакционной смеси показал, что конверсия фурфурола значительно возрастает уже при 150 °С, а также появляются дополнительные маршруты реакции, приводящие к образованию 2-метилтетрагидрофурана (2-МТГФ) и 1,5-пентандиола, как представлено на Рисунке 2.

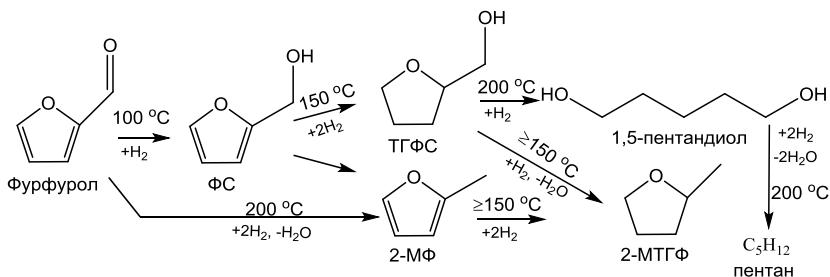


Рисунок 2 – Схема гидрирования фурфурола на NiCuMo(30)-SiO₂ катализаторе

Повышение температуры реакции с использованием NiCu катализаторов, модифицированных молибденом, приводит к увеличению

селективности образования 2-МФ с 4% при температуре 100 °С до 47% при 200 °С (Рисунок 3).

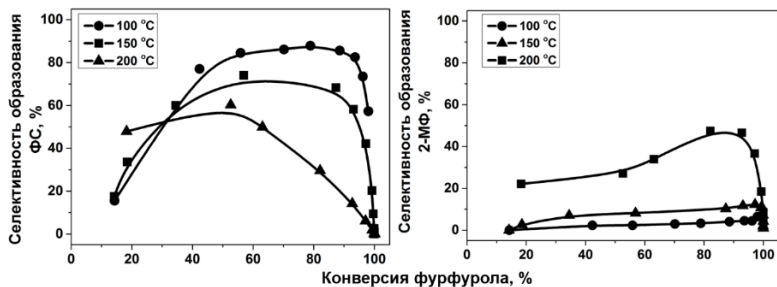


Рисунок 3 – Зависимости селективности образования ФС и 2-МФ от конверсии фурфуrolа при разных температурах процесса

Вероятно, высокая селективность образования 2-МФ в начале реакции свидетельствует о том, что одним из дополнительных маршрутов может быть прямое полное гидрирование альдегидной группы фурфуrolа до 2-МФ при температуре 200 °С. Таким образом, NiCuMo(X)-SiO₂ катализаторы активны в гидрировании фурфуrolа, при этом сильную гидрирующую способность никеля снижает присутствие меди и молибдена, которые образуют смешанные твердые растворы. Тем не менее, целесообразно использовать катализаторы с меньшей гидрирующей способностью, которые были бы высокоселективны при гидрировании фурфуrolа до ФС.

В четвертой главе исследовалось влияние состава CuFeAl катализаторов на их активность и селективность в гидрировании фурфуrolа до ФС в реакторе периодического действия при давлении водорода 6.0 МПа и температуре 100 °С. Серия Cu катализаторов с постоянным соотношением Fe/Al, а также один образец с нулевым содержанием меди и образец без железа были приготовлены методом совместного сплавления солей. Согласно данным ТПВ для восстановления катализаторов была выбрана температура 250 °С, что позволяет восстанавливать CuO до Cu⁰. Образец, не содержащий меди в своем составе (Fe₈₂Al₁₈), практически не проявляет активности в конверсии фурфуrolа (выход ФС составляет не более 7%) по сравнению с

$\text{Cu}_5\text{Al}_{95}$ катализатором, для которого выход составляет около 50% через 2 часа от начала реакции (Рисунок 4). Присутствие меди и железа в катализаторе позволяет увеличить выход желаемого продукта до 97%. При этом наиболее активными являются катализаторы с содержанием оксида меди от 10 до 30% (выход ФС составляет 91-97%). Большее количество введенной меди снижает активность катализатора, по-видимому, вследствие образования более крупных частиц активного компонента (металлической меди), которые проявляют меньшую активность. Стоит отметить, что выход ФС линейно зависит от конверсии, что означает возможность проведения целевого процесса получения ФС при любой степени превращения (конверсии) фурфурола. Наибольшее значение удельной активности, рассчитанной с помощью хемосорбции CO , наблюдалось для катализатора с содержанием CuO 20 мас.%.

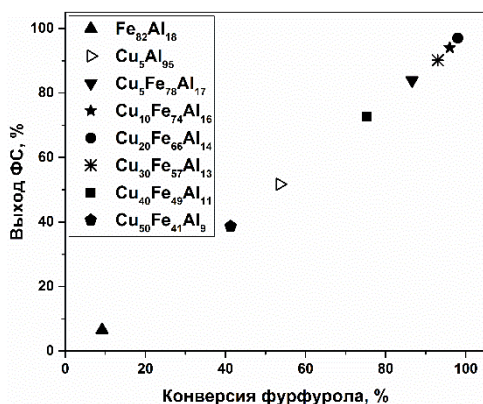


Рисунок 4 – Зависимость выхода ФС от конверсии фурфурола в присутствии Cu-Fe -содержащих катализаторов в реакторе периодического действия. Условия реакции: давление H_2 6.0 МПа, 100 °С, время 2 ч

размер кристаллитов которой увеличивается с ростом содержания CuO в исходном образце.

Для объяснения наблюдаемой активности катализаторы после реакции были исследованы методами РФА и РФЭС. Фазовый состав катализаторов (Таблица 3) с низким содержанием меди (5 и 10 мас.%) представлен шпинельной структурой типа Fe_3O_4 и рентгеноаморфной медью, при увеличении содержания CuO появляется фаза металлической меди,

Таблица 3 – Фазовый состав и размер ОКР кристаллитов медь-железных катализаторов

Катализатор	Фазовый состав, %	ОКР, Å
$\text{Fe}_{82}\text{Al}_{18}$	Fe_2O_3	$D = 200$
$\text{Cu}_5\text{Fe}_{78}\text{Al}_{17}$	Fe_3O_4	$D = 200$
$\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{74}\text{Al}_{16}$	Fe_3O_4	$D = 250$
$\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{66}\text{Al}_{14}$	93% Fe_3O_4 7% Cu	$D(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 250$ $D(\text{Cu}) = 450$
$\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{57}\text{Al}_{13}$	77% Fe_3O_4 23% Cu	$D(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 250$ $D(\text{Cu}) = 1000$
$\text{Cu}_{40}\text{Fe}_{49}\text{Al}_{11}$	55% Fe_3O_4 45% Cu	$D(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 250$ $D(\text{Cu}) > 1500$
$\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{41}\text{Al}_9$	45% Fe_3O_4 55% Cu	$D(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 300$ $D(\text{Cu}) > 1500$
$\text{Cu}_5\text{Al}_{95}$	AlOOH	$D = 60$

Стоит отметить, что под Fe_3O_4 подразумевается образование как медь-железных, так и алюминий-железных шпинелей, а также феррита меди CuFe_2O_4 , поэтому далее такая структура будет обозначаться как $(\text{Cu,Fe,Al})_3\text{O}_4$.

Методом РФЭС показано, что на поверхности катализатора после реакции медь находится в состоянии CuO и $(\text{Cu,Fe,Al})_3\text{O}_4$, алюминий в виде Al_2O_3 или шпинели и Fe в степени окисления $3+$, что может соответствовать как оксидным, так и шпинельным формам, что согласуется с данными, полученными для элементов Cu и Al. Таким образом, высокая активность CuFeAl катализаторов объясняется наличием металлической меди в присутствии шпинельных структур смешанного типа $(\text{Cu,Fe,Al})_3\text{O}_4$ при температуре восстановления $250\text{ }^\circ\text{C}$.

Наиболее активный образец $\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{66}\text{Al}_{14}$ был исследован в реакторе периодического действия для определения оптимальной температуры процесса (Рисунок 5) при давлении водорода 6.0 МПа в течение 3.5 ч. Было показано, что оптимальным является диапазон температур $100\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$, при этом селективность по ФС составляет 97-99% при аналогичных выходах и 100 %-ной конверсии фурфурола. При дальнейшем увеличении температуры реакции до $190\text{ }^\circ\text{C}$ происходит гидрирование гидроксильной группы ФС с

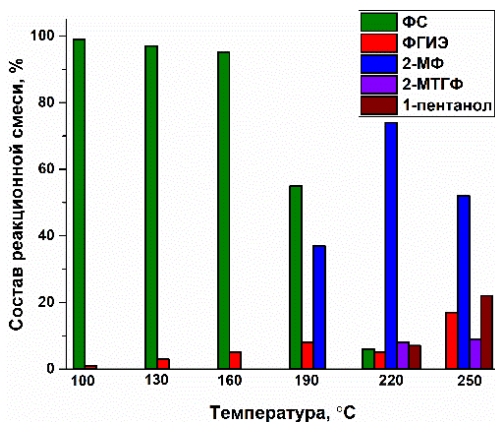


Рисунок 5 – Выход продуктов реакции гидрирования фурфуrolа до ФС в зависимости от температуры в присутствии $\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{66}\text{Al}_{14}$ катализатора

превышает 4% для диапазона температур 100–160 °C.

В пятой главе исследовались свойства наиболее активного катализатора $\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{66}\text{Al}_{14}$ в реакторе проточного типа без растворителя, а также более подробно изучался состав активного компонента с использованием физико-химических методов.

РФА анализ исходного катализатора (Рисунок 6А), восстановленного *in situ*, показал, что при температуре восстановления 250 °C, фазовый состав представлен металлической медью и шпинелью типа Fe_3O_4 , поскольку происходит уменьшение параметра решетки смешанного оксида железа. Также наличие смешанных шпинелей как в исходном, так и в восстановленном катализаторах подтверждается методами XANES и EXAFS. Медь в восстановленном образце находится в основном в виде Cu^0 , а также присутствуют некоторые количества Cu_2O и CuO . Наличие CuFe_2O_4 было показано методом ПЭМ (Рисунок 6Б), также были обнаружены дисперсные частицы CuO размером 2-5 нм (Рисунок 6В), которые образовались из Cu^0

образованием 2-МФ до 37%, который становится основным продуктом реакции при 220 °C с выходом до 74%. Более высокие температуры способствуют 2-МТГФ и 1-пентанола. Также в продуктах реакции наблюдается образование продукта взаимодействия фурфуrolа с растворителем – фурфурил гидроксил-изопропилового эфира (ФГИЭ), выход которого не

при пассивации образца после восстановления в водороде и диспергирования навески катализатора при нанесении на никелевые сетки.

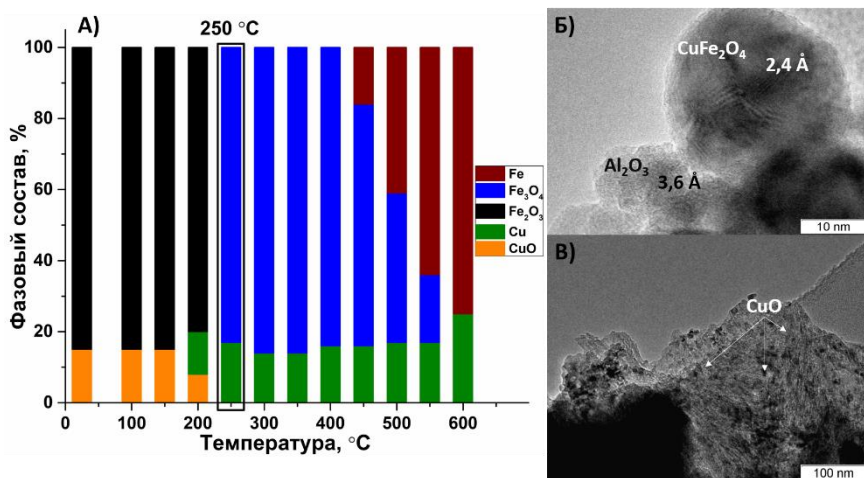


Рисунок 6 – Фазовый состав $\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{66}\text{Al}_{14}$ катализатора, восстановленного методом РФА *in situ* в температурном диапазоне 100–600 °C (А) и ПЭМ-снимки $\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{66}\text{Al}_{14}$ катализатора, восстановленного при 250 °C (Б, В)

Таким образом, совокупность физико-химических методов позволила сделать предположение о природе активного центра катализатора, который представляет собой стабилизированную высокодисперсную металлическую медь, образующуюся при восстановлении катализатора при температуре 250 °C в присутствии шпинели структуры $(\text{Cu,Fe,Al})_3\text{O}_4$.

При переходе от реактора периодического действия к проточному без использования растворителя была проведена оптимизация температурного режима в присутствии $\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{66}\text{Al}_{14}$ катализатора при давлении H_2 5.0 МПа, $\text{H}_2/\text{фурфурол}=22$ (моль/моль), время 6 ч, $\text{LHSV}=1 \text{ ч}^{-1}$ (Рисунок 7).

В диапазоне температур 100–140 °C конверсия фурфурола была низкой и составляла 20–30%. При повышении температуры до 180 °C процесс смещается в сторону образования 2-МФ, так как относительно высокая температура способствует более интенсивному и глубокому протеканию процесса гидрирования. При этом также образуется 2-МТГФ (до 8%) в результате дальнейшего гидрирования 2-МФ. Поскольку реакция

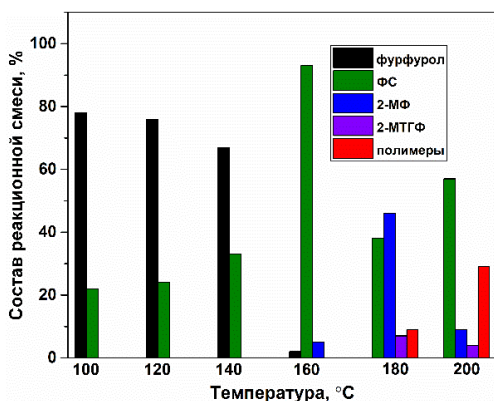


Рисунок 7 - Состав реакционной смеси в зависимости от температуры в присутствии $\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{66}\text{Al}_{14}$ катализатора в реакторе проточного типа без участия растворителя

протекает без участия растворителя, при повышенных температурах возможно образование продуктов полимеризации фурфурола. Для предотвращения данного нежелательного процесса необходимо снижение температуры и/или повышение давления водорода.

Наиболее оптимальной для проведения процесса в проточной установке является температура 160 °C, поскольку при данных условиях происходит практически полная конверсия исходного сырья (99%) с образованием ФС до 96%. В качестве побочного продукта был идентифицирован 2-МФ до 4%. В течение 30 ч активность и стабильность катализатора сохраняются.

При увеличении нагрузки на катализатор до $\text{LHSV}=2\text{ч}^{-1}$ в первые 10 ч процесса выход ФС составляет 100% (Рисунок 8) с последующим снижением до 90% и остается на таком уровне до конца ресурсного испытания, при этом селективность образования ФС достигает 100% на протяжении всего эксперимента. Выход ФС в присутствии промышленного хромсодержащего катализатора ГИПХ-105 составляет 80% в аналогичных условиях проведения процесса.

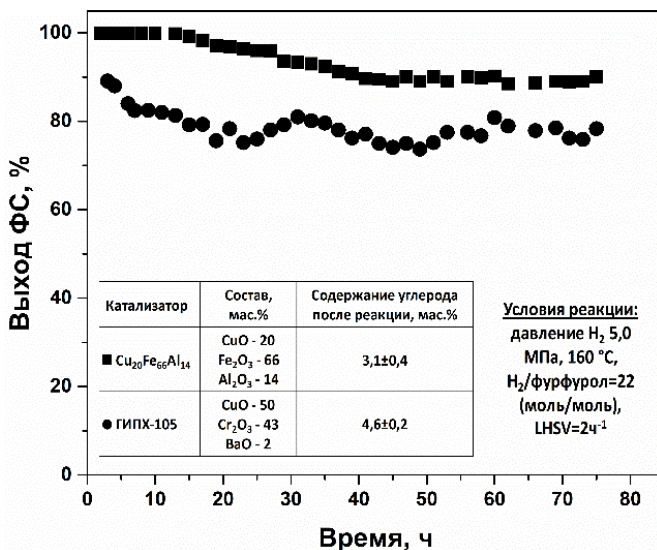


Рисунок 8 – Сравнение промышленного ГИПХ-105 и $\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{66}\text{Al}_{14}$ катализаторов в процессе гидрирования фурфурола до ФС в реакторе проточного типа без растворителя

На основании вышеизложенного $\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{66}\text{Al}_{14}$ катализатор можно назвать перспективной альтернативой существующим традиционным хромсодержащим катализаторам получения ФС из фурфурола. При этом данный катализатор является экологически безопасным, не загрязняющим целевой продукт, а также сохраняет необходимую активность, стабильность и селективность образования ФС в течение длительного времени.

ВЫВОДЫ

- Показано, что содержание молибдена в количестве от 10 до 20 мас.% в составе золь-гель NiCuMo(X)-SiO_2 катализаторов приводит к увеличению активности в гидрировании фурфурола и повышает выход фурфурилового спирта с 35 до 85% по сравнению с немодифицированной системой, что связано с образованием би- или триметаллических твердых растворов на основе никеля, меди и молибдена с образованием форм Mo^{x+} (где $x = 4, 5$ или 6) на поверхности катализаторов, восстановленных при 500 °С.

2. Установлено, что при увеличении температуры реакции от 100 до 200 °С селективность образования фурфурилового спирта снижается с 90 до 30% при конверсии фурфурола 80%, при этом селективность по 2-метилфурану возрастает с 4 до 47%. При температуре 150-200 °С наблюдается дальнейшее гидрирование фуранового кольца с образованием тетрагидрофурфурилового спирта и 2-метилтетрагидрофурана.

3. Показано, что CuFeAl катализаторы, полученные методом совместного сплавления солей металлов, позволяют получать фурфуриловый спирт с селективностью 96-99% при температуре 100 °С и давлении водорода 6.0 МПа в процессе селективного гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта в реакторе периодического действия в присутствии катализатора состава: CuO 20 мас.%, Fe₂O₃ 66 мас.%, Al₂O₃ 14 мас.%. Установлено, что активность восстановленных при 250 °С катализаторов обеспечивается за счет образования высокодисперсной металлической меди в присутствии би- и триметаллических частиц шпинели (Cu,Fe,Al)₃O₄, наличие которых подтверждено физико-химическими методами (РФА, ПЭМ, АЭС-ИСП, XANES, EXAFS).

4. Наиболее активный Cu₂₀Fe₆₆Al₁₄ катализатор позволяет получать фурфуриловый спирт с выходом до 90% и 100% селективностью в реакторе проточного типа без участия растворителя в течение 75 часов при нагрузке 2 ч⁻¹, 160 °С, давлении водорода 5 МПа. Выход фурфурилового спирта в присутствии промышленного хромсодержащего катализатора ГИПХ-105 составляет 80% в аналогичных условиях проведения процесса.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Смирнов, А.А. Исследование влияния состава модифицированных молибденом NiCu-содержащих катализаторов на их активность и селективность в гидрировании фурфурола с получением различных ценных химических веществ. / А. А. Смирнов, И. Н. Шилов, М. В. Алексеева и др. // Катализ в промышленности.– 2017.– № 6, Т. 17. – С. 517–526.

2. Селищева, С. А. Получение фурфурилового спирта в присутствии медь-железосодержащих катализаторов в реакции селективного гидрирования фурфурола. / С. А. Селищева, А. А. Смирнов, А. В. Федоров и др. // Катализ в промышленности.– 2019.– № 2, Т. 19.– Р. 95–103.
3. Selishcheva, S.A. Highly active CuFeAl-containing catalysts for selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. / S. A. Selishcheva, A. A. Smirnov, A. V. Fedorov et al // Catalysts. – 2019. № 10, V. 9. – № 816. – Р. 1–20.
4. Способ получения фурфурилового спирта путем селективного гидрирования фурфурола: 2680799 Рос. Федерация: МПК C07D 307/44, B01J 21/04 / С. А. Селищева, А. В. Федоров, А. А. Смирнов, В. А. Яковлев; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Новосибирский национальный исследовательский государственный университет". № 2018141574; заявл. 27.11.2018; опубл. 27.02.2019; Бюл. № 16
5. Способ приготовления катализатора селективного гидрирования фурфурола: патент 2689417 Рос. Федерация: МПК B01J 37/08, B01J 23/745, B01J 23/72, B01J 21/04, C07D 307/44 / А. В. Федоров, С. А. Селищева, А. А. Смирнов, В. А. Яковлев; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Новосибирский национальный исследовательский государственный университет". № 2018141573; заявл. 27.11.2018; опубл. 28.05.2019; Бюл. № 16.
6. Катализатор селективного гидрирования фурфурола: патент 2689418 Рос. Федерация: МПК B01J 23/745, B01J 23/72, B01J 21/04, C07D 307/44 / А. В. Федоров, С. А. Селищева, А. А. Смирнов, В. А. Яковлев; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Новосибирский национальный исследовательский государственный университет". № 2018141575; заявл. 27.11.2018; опубл. 28.05.2019; Бюл. № 16.

7. Смирнов, А. А. Исследование биметаллических Ni-Cu катализаторов в процессе переработки фурфурола для получения высокооктановых добавок. / А. А. Смирнов, С. А. Хромова, И. Н. Шилов и др. // Научно-практическая конференция «Актуальные задачи нефтеперерабатывающего и нефтехимического комплекса» - X Форум «Стратегия объединения». – ОАО "ВНИПИнефть". - 2017. - С. 40-41.
8. Selishcheva, S. A. Study of modified Cu-containing catalysts in the hydrogenation of furfural. / S. A. Selishcheva, A. A. Smirnov, A. V. Fedorov et al. // Catalyst design: from molecular to industrial level. 5th International school-conference on catalysis for young scientists: Abstracts. – Boreskov Institute of Catalysis SB RAS. - 2018. – С. 89-90.
9. Selishcheva, S. A. Selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-Fe-containing catalysts. / S. A. Selishcheva, A. A. Smirnov, A. V. Fedorov et al. // 5th International conference «Catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals (CRS-5)»: Abstracts. –Boreskov Institute of Catalysis SB RAS. - 2019. - С. 97-98.
10. Yakovlev, V. A. Development of catalysts for selective hydrogenation of furfural. / V. A. Yakovlev, S. A. Selishcheva, I. N. Shilov // XXI Mendeleev congress on general and applied chemistry. V.4. – Organizing XXI Mendeleev congress on general and applied chemistry. - 2019. - С. 44.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Соглашение № 14.575.21.0171, идентификационный номер соглашения — RFMEFI57517X0171, название: «Разработка методов переработки продуктов превращения непищевого растительного сырья в высокооктановые добавки фуранового ряда для моторного топлива и другие высокоценные продукты».

СЕЛИЩЕВА Светлана Александровна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОПРОЦЕНТНЫХ Ni- И Cu-СОДЕРЖАЩИХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ ФУРФУРОЛА ДО
ФУРФУРИЛОВОГО СПИРТА**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 17.10.2019. Заказ № 58.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>