

Сальникова Ксения Евгеньевна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СЕЛЕКТИВНОГО  
ГИДРИРОВАНИЯ ФУРФУРОЛА В ПРИСУТСТВИИ  
Pd- И Pd-Cu-ПОЛИМЕР-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Тверь - 2023

Работа выполнена на кафедре биотехнологии, химии и стандартизации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет».

**Научный руководитель** доктор химических наук, профессор  
**Матвеева Валентина Геннадьевна**

**Официальные оппоненты:** **Локтева Екатерина Сергеевна,**  
доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», профессор кафедры физической химии

**Прозоров Дмитрий Алексеевич,**  
доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», заведующий научно-исследовательской лабораторией синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья

**Ведущая организация** Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

Защита состоится «01» июня 2023 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета 24.2.411.02 при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый переулок, 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Трехсвятская, 16/31 и на сайте ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»: <http://dissertations.tversu.ru>.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Е.В. Барабанова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы диссертации.** В условиях растущего спроса на химические вещества и топливо крайне важно искать и находить устойчивые альтернативы продуктам на основе нефти. Биомасса – возобновляемый источник, который может быть использован для производства топлива и химических веществ с высокой добавленной стоимостью без применения сокращающихся ископаемых ресурсов, сопряженного с необходимостью решения целого ряда экологических проблем.

Фурфурол (ФФ) является одним из продуктов переработки биомассы, извлекаемый главным образом путем гидролиза/дегидратации гемицеллюлозы. Из него получают высокоценные химические вещества, такие как фурфуриловый спирт (ФС), 2-метилфуран (2-МФ), тетрагидрофурфуриловый спирт (ТГФС) и 2-метилтетрагидрофуран (2-МТГФ). Одним из продуктов гидрирования ФФ является ФС, который обычно используется в производстве красок, в качестве растворителя и прекурсора при производстве стекловолокна и полимербетона.

Учитывая, что гидрирование ФФ – это сложный многостадийный процесс, протекающий с образованием большого числа продуктов, актуальным является синтез и подбор каталитической системы для селективного гидрирования. Для промышленного синтеза ФС газофазным гидрированием ФФ используются медно-хромовые композиты, главный недостаток которых – жесткие условия процесса и их опасность для окружающей среды, обусловленная присутствием оксидов хрома. В случае жидкофазного гидрирования условия реакции более мягкие, и возможно использование как гомогенных катализаторов, так и гетерогенных композитов на основе моно- (Pd, Pt, Ru, Ni, Cu) и биметаллов (Pd-Ni, Pd-Ir, Pd-Ru, Pt-Sn). В зависимости от условий проведения процесса, а именно от типа композита и природы растворителя, гидрирование ФФ идет с образованием большого числа продуктов. По этой причине многие исследовательские группы ведут разработку эффективных каталитических систем для жидкофазного гидрирования ФФ до ФС. Известно, что модификация Pd вторым металлом является отличным способом контроля пути реакции и селективности при гидрировании ФФ за счет ослабления адсорбции  $H_2$  на Pd и изменения координации ФФ. Медь является одним из предпочтительных металлов для модификации каталитически активных центров Pd.

**Цели и задачи исследования.** Целью настоящей работы является исследование физико-химическими методами состава и структуры Pd и Pd-Cu композитных систем на основе свёрхсшитого полистирола (СПС) и их изучение в процессе селективного гидрирования ФФ до ФС.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Синтезированы моно- (Pd и Cu) и биметаллические (Pd-Cu) композиты с разным содержанием активного металла путем стабилизации наночастиц металлов в полимерной матрице СПС.

2. Физико-химическими методами изучено влияние природы прекурсора палладия на структуру, состав и каталитические свойства палладийсодержащих композитов в процессе селективного гидрирования ФФ до ФС.

3. Исследованы состав, структура и свойства биметаллического Pd-Cu композита и сделано предположение о роли меди в данной композитной системе.

4. Выполнено тестирование синтезированных моно- (Pd и Cu) и биметаллических (Pd-Cu) композитов в селективном гидрировании ФФ до ФС и выбраны оптимальные условия проведения процесса: растворитель, интенсивность перемешивания, давление водорода, температура, начальная концентрация ФФ и количество композита.

5. Исследована стабильность моно- (Pd) и биметаллических (Pd-Cu) композитных систем при повторном использовании в селективном гидрировании ФФ до ФС в оптимальных условиях.

6. На основе полученных экспериментальных данных предложены формально-кинетическая модель реакции и гипотеза о механизме селективного гидрирования ФФ до ФС в присутствии Pd-Cu композитной системы.

**Научная новизна.** В настоящей работе впервые показано, что природа прекурсора палладия в синтезе композитных систем влияет на их состав и свойства в селективном гидрировании ФФ до ФС. С помощью ряда физических методов установлены размер и состав палладийсодержащих наночастиц, сформированных в мезопорах сверхсшитого полистирола. Показано, что реакция селективного гидрирования ФФ является процессом, зависимым от размера наночастиц Pd. Для синтезированных палладиевых композитов на основе СПС впервые исследовано влияние природы растворителя на конверсию ФФ и селективность по ФС. Установлено, что в связи со сложными гидрофобно-гидрофильными взаимодействиями между композитом на полимерном носителе, субстратом, растворителем и продуктом, оптимальным по конверсии ФФ и селективности по ФС является пропанол-2. При выполнении данного диссертационного исследования разработаны и синтезированы новые гетерогенные композиты на основе Pd-Cu наночастиц в порах СПС, проведено сравнение их свойств со свойствами монометаллических палладийсодержащих наночастиц и показано влияние меди, как модификатора. Физико-химическими методами показано, что сформированные Pd-Cu наночастицы имеют структуру сплава, их поверхность обогащена атомами Cu и содержит долю катионных частиц Pd и Cu. Оптимальный состав и строение Pd-Cu наночастиц обеспечивает высокие значения конверсии ФФ (90.9%) и селективности по ФС (99%), а также стабильность композита и возможность его повторного использования. Предложены формально-кинетическая модель реакции и гипотеза о механизме селективного гидрирования ФФ до ФС в присутствии Pd-Cu наночастиц, стабилизированных в порах СПС.

**Теоретическая и практическая значимость.** Были сформулированы теоретические основы селективного гидрирования ФФ до ФС в присутствии Pd и Pd-Cu композитов на основе СПС. Физико-химическими методами (ТГА, БЭТ, РФА, ПЭМ, РД, РФЭС, МУРР) была изучена структура композитных систем на основе наночастиц Pd и Pd-Cu. Изучение структуры носителя и композитных систем на его основе показало, что СПС остается стабильным до 350°C, что дает возможность использовать композиты в широком температурном интервале. Выявлено, что полимерный носитель имеет пористую структуру, где имеют место микро-, мезо- и макропоры. Показано, что при использовании разных прекурсоров Pd в порах СПС

формируются палладийсодержащие наночастицы с мономодальным и/или мультимодальным распределением по размеру. После использования композитных систем на основе Pd и Pd-Cu наночастиц в процессе гидрирования ФФ не обнаружено изменений элементного состава композитов.

Pd и Pd-Cu композиты на основе коммерчески доступного носителя могут быть успешно использованы для создания ресурсосберегающей технологии получения ФС, который имеет широкое практическое применение. ФС является важным исходным сырьем для производства полимеров и, прежде всего, для производства фурановых смол. Кроме того, он применяется в качестве растворителя, вкусовых и ароматических добавок, а также полупродукта синтеза фармацевтических препаратов.

**Методы и методология исследования.** Для достижения цели и решения задач диссертационной работы применялись такие современные физико-химические методы исследования, как термогравиметрический анализ (ТГА), низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), рентгеновская дифракция (РД), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР), хроматографический анализ.

**Основные положения, выносимые на защиту.**

1. Размер и состав палладий содержащих наночастиц, сформированных в мезопорах сверхсшитого полистирола, зависит от природы прекурсора палладия. При этом реакция селективного гидрирования ФФ является процессом, зависимым от размера наночастиц Pd.

2. Полярность растворителя влияет на каталитические свойства композитов на основе палладиевых наночастиц, стабилизированных в порах гидрофобной полимерной матрицы СПС. Среди исследованных растворителей, пропанол-2 является оптимальным растворителем в селективном гидрировании ФФ.

3. Сформированные в порах СПС Pd-Cu наночастицы, имеют структуру сплава, поверхность которого обогащена атомами Cu. Оптимальный состав и строение Pd-Cu наночастиц обеспечивают высокие значения конверсии ФФ и селективности по ФС, а также возможность повторного использования композита.

4. Присутствие окисленно-восстановленных пар ( $Pd^{2+} - Pd^0$  и  $Cu^{2+} - Cu^0$ ) на поверхности Pd-Cu наночастиц является благоприятным для диссоциативной адсорбции водорода и соответственно высокой конверсии ФФ. Модификация и обогащение поверхности Pd-Cu наночастиц медью приводит к подавлению адсорбции фуранового кольца и его гидрированию, что обеспечивает высокую селективность по ФС.

**Достоверность и обоснованность результатов.** Достоверность полученных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения исследований, согласованности и воспроизводимости результатов, полученных различными современными физико-химическими методами. Обоснованность результатов подтверждается фактом их публикации в рецензируемых журналах, в том числе, международных.

**Личный вклад автора** заключается в поиске, сборе и анализе данных научной литературы по теме исследования. Автор освоил методы и методики синтеза и

проведения исследований композитов на основе наночастиц Pd и Pd-Cu, стабилизированных в матрице СПС, а также интерпретации результатов физико-химических исследований образцов носителя и композитов на его основе. Автором разработана методика и лично проведены эксперименты по исследованию активности синтезированных композитов в селективном гидрировании ФФ до ФС. Автор принимал непосредственное участие в формулировке цели и задач, распределении экспериментов, обработке и теоретическом анализе, рассмотрении и обсуждении полученных результатов, подготовке публикаций. Результаты проведенного исследования в форме устных и стендовых докладов представлялись на российских и международных конференциях.

**Апробация работы.** Работа проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 19-38-90049 «Разработка новых эффективных каталитических систем для создания ресурсосберегающей технологии селективного восстановления фурфурола») и Фонда содействия инновациям в рамках программы «У.М.Н.И.К.» (договор 13741ГУ/2018 «Разработка технологии получения фурфурилового спирта селективным гидрированием фурфурола с использованием магнитноотделяемых нанокompозитов»), а также в рамках стипендиальной программы Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики с темой (договор СП-2555.2022.1 «Разработка технологии получения фурфурилового спирта с помощью рутениевых катализаторов на различных носителях»).

Результаты исследования докладывались на следующих конференциях: XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Россия, 2016); 5th, 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level (Россия, 2018, 2021); 23rd International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2018) and 21st Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES 2018) (Чехия, 2018); XXVII, XXVII «Каргинские чтения» Всероссийская научно-техническая конференция молодых учёных «Физика, химия и новые технологии» (Россия, 2021, 2022); IX Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Россия, 2019); Catalysis for renewable sources: Fuel, Energy, Chemicals: Fifth International Conference (CRS-5) (Греция, 2019); 14th EuropaCat – European Congress on Catalysis «Catalysis without Borders» (Германия, 2019); IV Scientific-Technological Symposium «Catalytic hydroprocessing in oil refining» (STS-HydroCat – 2021) (Россия, 2021); IV Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (Россия, 2021).

**Публикации.** По теме диссертационного исследования с участием автора диссертации опубликовано 26 работ, в том числе в изданиях, входящих в международные реферативные базы данных Scopus, Web of Science и рекомендованных ВАК – 10; получен патент на изобретение (пат. 2775227 «Способ получения фурфурилового спирта с помощью магнитоотделяемого катализатора»).

**Структура и объем работы.** Работа состоит из списка сокращений и условных обозначений, введения, трех глав, основных результатов и выводов, списка использованных источников. Объем диссертации составляет 151 страницу.

Диссертация содержит 82 рисунка и 14 таблиц. Список использованных источников включает 152 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и основные задачи, отмечена научная новизна полученных результатов, продемонстрирована их теоретическая и практическая значимость, а также приведены положения, выносимые на защиту, и представлено описание апробации полученных результатов.

В **первой главе** «Обзор литературы» представлены данные о переработке биомассы с целью получения химических веществ с высокой добавленной стоимостью, в том числе и фурфурола. Приведены различные способы получения ФФ, ФС и других производных фурфурола как ценных химических соединений фуранового ряда. Рассмотрены физико-химические основы парофазного и жидкофазного гидрирования ФФ до ФС и механизмы адсорбции ФФ на поверхности металлосодержащих катализаторов на неорганических носителях. Также в главе уделяется внимание монометаллическим и биметаллическим каталитическим системам в гидрировании ФФ. Представлены преимущества сверхсшитого полистирола как носителя активной фазы для каталитических процессов.

Во **второй главе** «Материалы и методы» представлены материалы и методы исследования. Изложены методики синтеза Pd, Cu и Pd-Cu композитов. Гидрирование фурфурола проводилось при варьировании интенсивности перемешивания, давления и температуры в реакторе автоклавного типа. Анализ реакционной смеси проводился методом газовой хроматографии. Описаны методики и оборудование таких физико-химических методов, как термогравиметрический анализ, низкотемпературная адсорбция азота, просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофлюоресцентный анализ, рентгеновская дифракция, малоугловое рентгеновское рассеяние, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия для исследования исходного СПС и композитов на его основе.

В **третьей главе** «Результаты экспериментов и их обсуждение» представлены результаты экспериментальных исследований Pd, Cu и Pd-Cu композитов в селективном гидрировании ФФ до ФС.

**Физико-химические исследования Pd композитов.** Для изучения влияния природы прекурсора на структуру, состав и каталитические свойства наночастиц Pd использовали два коммерчески доступных соединения палладия: бис(ацетонитрил)хлорид палладия ( $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ) и ацетат палладия ( $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ). Все исследуемые композиты были синтезированы методом пропитки по влагеёмкости. В качестве подложки использовался СПС типа MN-270. Выбранные соединения Pd(II) имеют разную полярность, что влияет на их совместимость с СПС и, соответственно, на формирование наночастиц палладия. Предварительно методом ТГА была изучена стабильность СПС при повышенной температуре и установлено, что разрушение полимера начинается при температуре около 450°C. Полученные данные доказывают термоустойчивость СПС и

возможность восстановления палладиевого композита на его основе газообразным водородом при температуре 300°C.

Результаты исследования методом низкотемпературной адсорбции азота свидетельствуют о том, что СПС и Pd композиты относятся к мезопористым веществам, и распределение пор по размеру свидетельствует о присутствии микро- (<2 нм), мезо- (2–50 нм) и макропор (>50 нм). Это дает возможность предположить, что формирование палладиевых наночастиц возможно как в мезо-, так и в макропорах. В таблице 1 представлены данные удельной поверхности и пористости образцов СПС и Pd композитов.

Табл. 1. Данные удельной поверхности и пористости образцов СПС и Pd композитов

Образец	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г				Объем микропор, мл/г	Общий объем пор, мл/г
	Модель Ленгмюра	Модель БЭТ	t-график			
			Площадь поверхности мезопор	Площадь поверхности микропор		
СПС	1361	1232	330	929	0.41	0.99
3%Pd/СПС (PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> )	1251	1126	265	855	0.39	0.98
3%Pd/СПС (Pd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> )	1242	1120	256	864	0.40	0.73

Результаты показывают, что после введения палладиевого прекурсора удельная поверхность СПС уменьшается, что связано преимущественно с блокированием микро- и мезопор.

Из данных ПЭМ видно, что для композита 3%Pd/СПС с прекурсором PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> наночастицы Pd характеризуются распределением частиц со средним диаметром 5.4±1.2 нм (рис. 1а). При использовании более гидрофобного прекурсора Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> имеет место распределение частиц со средними размерами частиц 3.7±1.0 нм и 13.8±5.4 нм (рис. 1б).

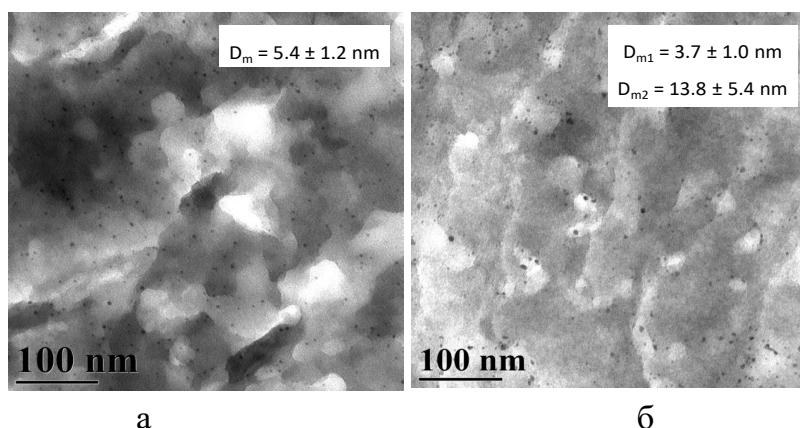


Рис. 1. ПЭМ изображения: а - 3%Pd/СПС (PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>) и б - 3%Pd/СПС (Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>)

Это наблюдение согласуется с литературными данными о том, что поведение соединений металлов в СПС зависит от гидрофобно-гидрофильного баланса между



ними. Полученные данные ПЭМ о размере частиц согласуются с данными БЭТ - наночастицы Pd формируются в мезопорах.

Результаты, полученные при изучении Pd композитов методом МУРР, показали, что в случае 3%Pd/СПС ( $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ) наночастицы Pd образуют мономодальное распределение со средним размером 7.5 нм. Для композита 3%Pd/СПС ( $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) имеют место две фракции: основная фракция мелких частиц ( $\approx 7$  нм) и незначительное количество более крупных частиц (10-35 нм) (рис. 2). В целом эти результаты согласуются с данными ПЭМ.

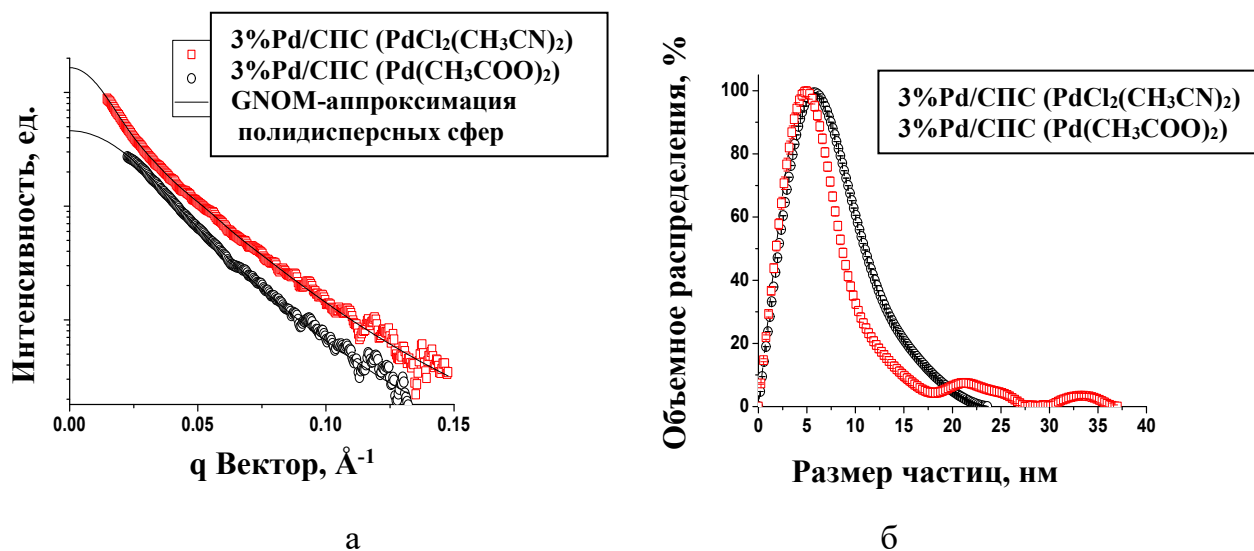


Рис. 2. Кривые МУРР для композитов 3%Pd/СПС ( $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ) и 3%Pd/СПС ( $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) (а) и объемное распределение частиц Pd по размерам (б)

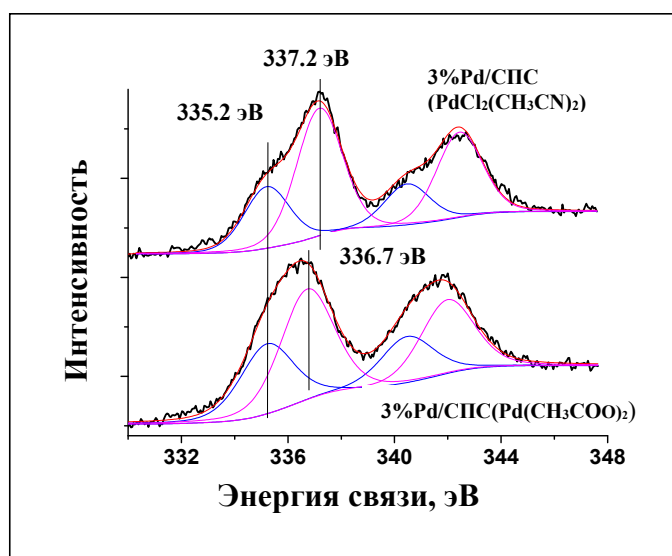


Рис. 3. Спектры РФЭС 3d подуровня Pd для образцов Pd/СПС и их деконволюция на металлической и оксидной формах Pd

Состояние палладия на поверхности в Pd композитах определялось методом РФЭС. РФЭС спектр для композита 3%Pd/СПС ( $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ) деконволютирован на две составляющие: с энергиями связи Pd  $3d_{5/2}$  335.2 эВ и 337.2 эВ, которые определяются как  $\text{Pd}^0$  (32%) и  $\text{Pd}^{2+}$  (68%), в случае композита 3%Pd/СПС ( $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) - на две составляющие: с энергиями связи Pd  $3d_{5/2}$  335.2 эВ и 336.7 эВ, которые также определяются как  $\text{Pd}^0$  (73%) и  $\text{Pd}^{2+}$  (27%) (рис. 3).

**Результаты тестирования Pd композитов в селективном гидрировании фурфурола до фурфурилового спирта.** Палладиевые композиты на основе СПС, полученные при использовании разных прекурсоров, были протестированы в селективном гидрировании ФФ до ФС (схема представлена на рис. 4).

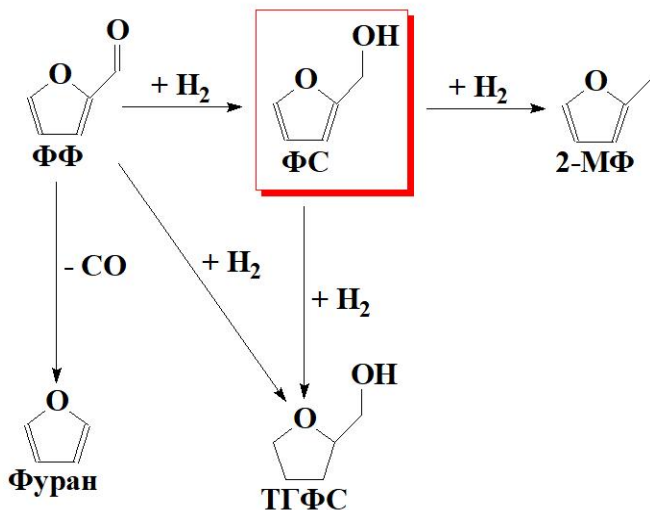


Рис. 4. Схема гидрирования ФФ

Для подбора оптимальных условий селективного гидрирования ФФ до ФС и для определения влияния природы прекурсора палладия на каталитические свойства полученных композитов варьировали условия гидрирования ФФ, а именно скорость перемешивания, природу растворителя, начальную концентрацию исходного вещества, массу композита, парциальное давление водорода, температуру реакции и время процесса.

Для устранения влияния внешнедиффузионных ограничений на

скорость реакции и определения кинетической области протекания процесса для Pd композитов варьировали скорость перемешивания реакционной смеси от 200 до 1500 об/мин (условия гидрирования ФФ до ФС: давление водорода - 6 МПа, температура - 120°C, начальная концентрация ФФ - 0.48 моль/дм<sup>3</sup>, масса композита - 0.10 г, время реакции - 180 мин). Было установлено, что с увеличением интенсивности перемешивания от 200 до 1000 об/мин происходит линейный рост конверсии ФФ как для одного, так и для другого палладиевого композита. При скорости перемешивания выше 1000 об/мин конверсия ФФ остается неизменной. Это свидетельствует о переходе протекания реакции из диффузионной в кинетическую область (снятие внешнедиффузионных торможений).

Роль растворителя в протекании химической реакции связана с характером процессов сольватации всех участников взаимодействия (исходных, промежуточных и конечных продуктов реакции). В процессах сольватации может происходить перераспределение электронной плотности, что должно приводить к ослаблению или упрочнению химических связей. Такие полярные растворители как вода и спирты, облегчающие разделение зарядов, благоприятствуют реакциям, включающим гетеролитическое расщепление, т.е. благоприятно влияют на процесс гидрирования ФФ. Гексан как неполярный растворитель плохо взаимодействует в процессе гидрирования, что может привести к образованию большего количества побочных продуктов.

Гидрирование ФФ до ФС в присутствии палладиевых композитов исследовали в таких растворителях, как гексан, пропанол-2, этанол, метанол и вода, отличающихся диэлектрической проницаемостью (рис. 5). Полученные данные свидетельствуют о том, что значения конверсии ФФ и селективности по ФС зависят от природы растворителя ( $\epsilon$  изменяется от 1.9 и 78.5). Оптимальным растворителем оказался пропанол-2 ( $\epsilon=20.1$ ).

Для исследования влияния условий проведения процесса на каталитические свойства Pd композитов были проведены эксперименты при варьировании следующих параметров: начальная концентрация ФФ от 0.12 до 0.72 моль/дм<sup>3</sup>, масса композита от 0.05 г до 0.25 г, парциальное давление водорода от 4 до 8 МПа,

температура от 100 до 140°C. Определены оптимальные параметры селективного гидрирования ФФ до ФС: скорость перемешивания – 1000 об/мин, растворитель – пропанол-2, начальная концентрация ФФ – 0.48 моль/дм<sup>3</sup>, масса композита – 0.10 г, температура – 120°C, давление водорода – 6 МПа, время реакции – 180 мин. Конверсия ФФ и селективность по ФС при данных условиях составили 86.9% и 94.4% в присутствии 3%Pd/СПС (PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>), 78.0% и 90.3% в присутствии 3%Pd/СПС (Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>), соответственно. В качестве побочного продукта гидрирования ФФ отмечается образование тетрагидрофурурилового спирта (ТГФС).

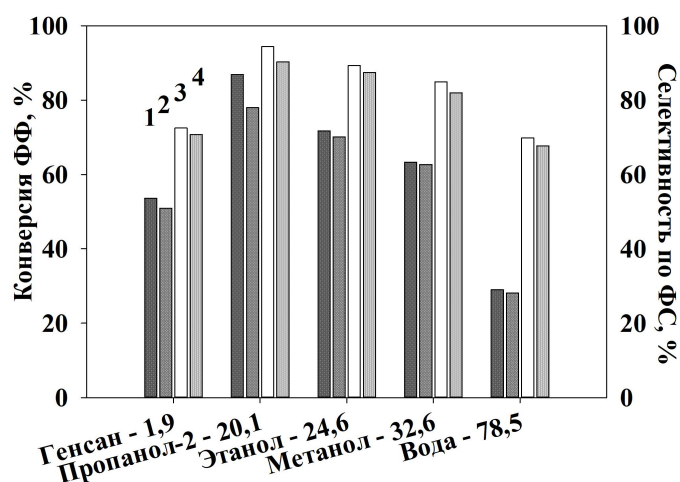


Рис. 5. Диаграмма зависимости конверсии ФФ и селективности по ФС от полярности растворителя: 1 – Конверсия ФФ 3%Pd/СПС (PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>); 2 – Конверсия ФФ 3%Pd/СПС (Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>); 3 – Селективность по ФС 3%Pd/СПС (PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>); 4 – Селективность по ФС 3%Pd/СПС (Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) (P (H<sub>2</sub>) = 6 МПа, T = 120°C, C<sub>ФФ</sub>=0.48 моль/дм<sup>3</sup>, время = 180 мин, масса композита = 0.10 г, скорость перемешивания = 1000 об/мин)

Из данных, представленных выше, видно, что в присутствии палладиевых композитов не была достигнута 100%-ная конверсия ФФ. В связи с этим время реакции было увеличено до 300 минут, и полученные данные представлены на рис. 6. В присутствии композита 3%Pd/СПС (PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>) была достигнута полная конверсия ФФ (99.9%) (рис. 6а), тогда как для 3%Pd/СПС (Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) конверсия ФФ составила 95.9%. При этом селективность по ФС для композита с прекурсором PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> при 180 мин была максимальна (94.4%), при дальнейшем проведении реакции до 300 мин. селективность снижалась до 91% (рис. 6б). Аналогичная зависимость наблюдалась и для композита с прекурсором Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>. При 180 минутах селективность по ФС достигла 90.3% и с увеличением времени снижалась до 85.9% (рис. 6б).

Сравнение каталитической активности Pd композитов показало, что образец палладия с наименьшим размером наночастиц (3%Pd/СПС (PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>)) обеспечивает более высокие значения конверсии ФФ и селективности по ФС. Полученные экспериментальные данные показывают, что природа прекурсора палладия влияет на каталитические свойства полученных образцов.

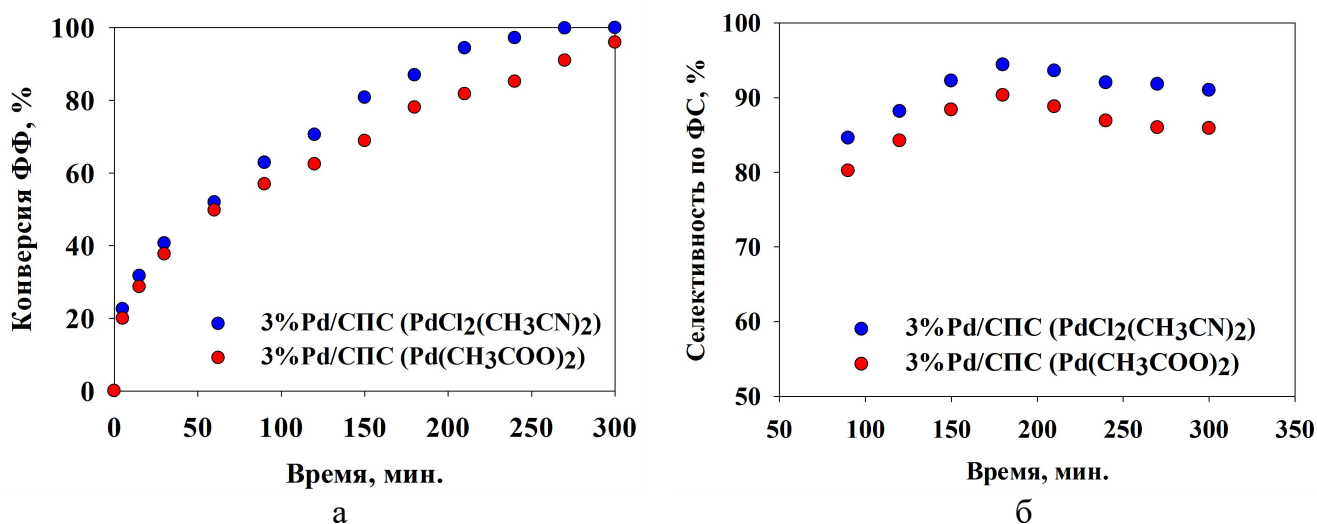


Рис. 6. Зависимости (а) конверсии ФФ и (б) селективности по ФС от времени реакции в присутствии палладиевых композитов ( $T = 120^{\circ}\text{C}$ ,  $P(\text{H}_2) = 6 \text{ МПа}$ , масса композита =  $0.10 \text{ г}$ ,  $C_{\text{ФФ}} = 0.48 \text{ моль/дм}^3$ , время = 180 мин, скорость перемешивания = 1000 об/мин)

Стабильность Pd композитов исследовалась при повторном использовании в семи последовательных циклах при оптимальных условиях. Результаты исследования показали незначительное снижение конверсии ФФ: с 86.9% до 84.9% для 3%Pd/СПС (PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>) и с 78.0% до 76.0% для 3%Pd/СПС (Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>). Селективность по ФС также уменьшилась незначительно: с 94.4% до 92.5% для 3%Pd/СПС (PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>) и с 90.3% до 88.5% для 3%Pd/СПС (Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>). Данные РФЭС отработанных композитов показали, что для обоих образцов на поверхности уменьшается содержание Pd<sup>0</sup> и увеличивается концентрация Pd<sup>2+</sup>, что связано с окислением палладия.

**Физико-химические исследования Pd-Cu композитов.** Следующий этап диссертационной работы посвящен исследованию модифицирующего влияния меди на каталитические свойства палладия в селективном гидрировании ФФ. Синтез биметаллического композита осуществляли путем одновременной пропитки СПС раствором, содержащим ацетаты палладия и меди. Совместное осаждение солей палладия и меди приводит к образованию смешанных оксидов Pd-Cu, восстановление которых проводили в потоке водорода при 275°C в течении 2 часов. Содержание Pd и Cu в композитах варьировали от 1 до 5 мас.% (табл. 2).

Прежде, чем изучать каталитические свойства биметаллических композитов Pd-Cu/СПС при гидрировании ФФ, необходимо было протестировать монометаллические композиты Cu/СПС и Pd/СПС, синтезированные аналогичным образом. Данные, представленные в таблице 2, демонстрируют, что Cu катализирует гидрирование ФФ с низкой конверсией, и основными продуктами гидрирования являются фуран и 2-МФ (см. рис. 4) без высокой селективности по отношению к какому-либо продукту. Для монометаллических композитов Pd/СПС (табл. 2) конверсия увеличивается с увеличением содержания Pd, и для всех образцов наблюдаются два продукта: ФС и ТГФС. Наибольшая селективность (90.3%) по отношению к ФС была получена для композита, содержащего 3 мас.% Pd. Более того, для всех образцов как конверсия, так и селективность, выше для композитов, в которых Pd наночастицы были восстановлены водородом по сравнению с

невосстановленными образцами, в которых окисленные частицы Pd были частично восстановлены *in situ* во время активации композита в каталитической реакции.

Табл. 2. Каталитические свойства Cu, Pd и Pd-Cu композитов в гидрировании ФФ

Композит	Pd/Cu содержание, мас. %	Конверсия ФФ, %	Селективность, %			
			ФС	ТГФС	Фуран	2-МФ
Cu/СПС(1)-as*	0/1	4.1	1.4	-	52.0	46.6
Cu/СПС(1)-r**	0/1	6.2	1.8	-	64.5	33.7
Cu/СПС(2)-as	0/3	10.3	0.6	-	58.5	40.9
Cu/СПС(2)-r	0/3	14.7	2.0	-	67.3	30.7
Cu/СПС(3)-as	0/5	12.4	1.7	-	60.2	38.1
Cu/СПС(3)-r	0/5	16.5	2.3	-	71.3	26.4
Pd/СПС(1)-as	1/0	60.8	71.7	28.3	-	-
Pd/СПС(1)-r	1/0	74.7	76.9	23.1	-	-
Pd/СПС-as	3/0	63.9	74.2	25.8	-	-
<b>Pd/СПС-r</b>	<b>3/0</b>	<b>78.0</b>	<b>90.3</b>	<b>9.7</b>	-	-
Pd/СПС(2)-as	5/0	74.5	57.4	42.6	-	-
Pd/СПС(2)-r	5/0	82.9	68.5	31.5	-	-
Pd-Cu/СПС-as*	3/3	88.5	86.2	7.7	2.3	3.8
<b>Pd-Cu/СПС-r*</b>	<b>3/3</b>	<b>90.9</b>	<b>99.0</b>	<b>0.5</b>	<b>0.3</b>	<b>0.2</b>
Pd-Cu/СПС(1)-as	1/1	69.2	76.2	11.2	7.4	5.2
Pd-Cu/СПС(1)-r	1/1	78.4	78.5	13.8	4.1	3.6
Pd-Cu/СПС(2)-as	5/5	87.9	77.2	12.7	5.4	4.7
Pd-Cu/СПС(2)-r	5/5	90.9	87.3	8.5	2.3	1.9
Pd-Cu/СПС(3)-as	1/5	66.2	67.9	8.9	13.2	10.0
Pd-Cu/СПС(3)-r	1/5	75.5	73.3	10.2	7.7	8.8
Pd-Cu/СПС(4)-as	5/1	86.5	61.6	20.3	10.5	7.6
Pd-Cu/СПС(4)-r	5/1	88.2	79.2	15.6	3.3	1.9

\* Все синтезированные образцы обозначаются как «as».

\*\* Все восстановленные образцы обозначаются буквой «r».

Для биметаллических Pd-Cu композитов (табл. 2) увеличение содержания металлов приводит к увеличению конверсии ФФ. Максимальная конверсия ФФ (90.9%) достигается для восстановленных композитов, содержащих 3 или 5 мас.% каждого металла. Наибольшая селективность по ФС (99.0%) достигается при 3 мас.% содержании обоих металлов, в то время как при более высоком содержании металлов (5 мас.%) селективность по ФС падает до 87.3% из-за увеличения количества ТГФС, что указывает на ускорение побочного процесса – гидрирования С=С фуранового кольца.

Для изучения влияния условий синтеза (стадии восстановления) и присутствия Cu на свойства биметаллических композитов Pd-Cu/СПС были исследованы структура, состав и свойства восстановленных и невосстановленных образцов Pd-Cu/СПС и Pd/СПС с содержанием каждого металла 3 мас.%.

Результаты исследования методом низкотемпературной адсорбции азота представлены на рис. 7, 8 и в табл. 3.

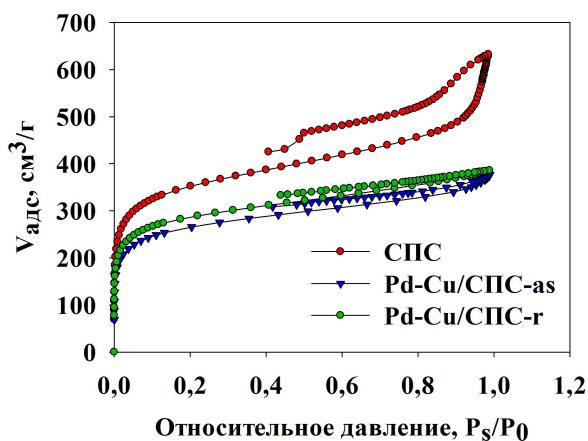


Рис. 7. Изотермы адсорбции-десорбции для: СПС, Pd-Cu/СПС-as, Pd-Cu/СПС-r

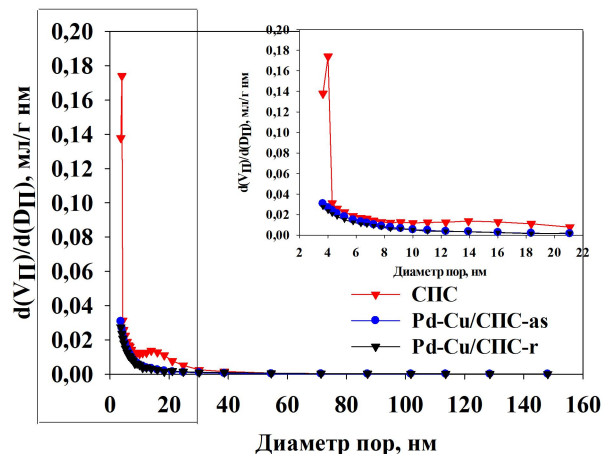


Рис.8. Распределение объема пор в зависимости от их диаметра для СПС, Pd-Cu/СПС-as, Pd-Cu/СПС-r

Табл. 3. Данные удельной поверхности и пористости Pd и Pd-Cu образцов на СПС с содержанием каждого металла 3 мас.%

Образец	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г				Объем микропор, мл/г	Общий объем пор, мл/г
	Модель Ленгмюра	Модель БЭТ	t-график			
			Площадь поверхности мезопор	Площадь поверхности микропор		
СПС	1361	1232	330	929	0.41	0.99
Pd-Cu/СПС-as	1111	1015	220	795	0.36	0.60
Pd-Cu/СПС-r	1047	915	202	764	0.33	0.58

Изотермы адсорбции-десорбции жидкого азота (рис. 7) типичны для мезопористых сверхсшитых полимеров. Изменения удельной поверхности и объема пор (табл. 3) показывают, что при осаждении прекурсоров металлов (невосстановленные образцы) и их дальнейшем восстановлении в порах СПС удельная поверхность уменьшается. Размер большей части мезопор (4 нм) остается неизменным (рис. 8), но их объем снижается после формирования наночастиц металлов. Более крупные мезопоры с диаметром до 20 нм демонстрируют аналогичное поведение. Эти данные указывают на то, что наночастицы образуются именно в мезопорах, однако, они не блокируют соединения пор, поскольку уменьшение пористости является умеренным.

Для оценки размеров Pd-Cu наночастиц, сформированных в порах СПС, использовали метод ПЭМ (рис. 9а). Распределение наночастиц по диаметру, полученное путем измерения 709 наночастиц для Pd-Cu/СПС-r, представлено на рис. 9в. Диаметр большинства Pd-Cu наночастиц лежит в пределах до 10 нм. Дополнительно для более точной оценки размеров Pd-Cu наночастиц использовали метод МУРР, данные которого для сферических наночастиц представлены на рис. 9б и 9в.

Радиусы вращения и диаметры наночастиц представлены в табл. 4. Для биметаллических (Pd-Cu) невосстановленных наночастиц размер меньше, чем после восстановления водородом. Увеличение размеров наночастиц металлов при восстановлении указывает на то, что происходит закупоривание пор, т.е. созревание, что неудивительно из-за высокой температуры восстановления водородом (275°C).

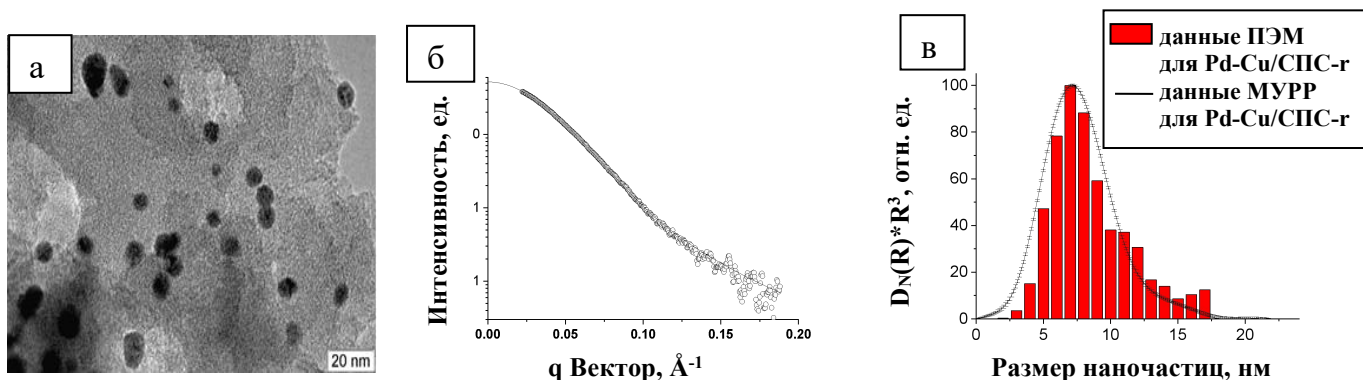


Рис. 9. а - Изображения ПЭМ; б - Кривые МУРР; в - Сравнение размеров наночастиц по данным ПЭМ и МУРР для Pd-Cu/СПС-г

Табл. 4. Радиусы вращения ( $R_G$ ) и диаметры наночастиц ( $D$ ) по данным МУРР

Образец	Pd-Cu/СПС-as	Pd-Cu/СПС-r
$R_G$ , нм	$5.0 \pm 0.1$	$4.3 \pm 0.8$
$D$ , нм	5.9	7.8

Размеры наночастиц, полученные из данных ПЭМ и МУРР, хорошо согласуются для Pd-Cu наночастиц. Средний размер наночастиц для обоих методов составляет около 6–7 нм. Это показывает, что наночастицы в основном расположены в соединениях или в устьях пор, но без их блокирования, поскольку около ~ 60% объема пор остается доступным.

Данные рентгеновской дифракции для образцов Pd/СПС-г и Pd-Cu/СПС-г представлены на рис. 10. Рентгенограмма Pd/СПС-г показывает типичные отражения  $Pd^0$ , уширение линии которого позволило определить размер кристаллитов 6 нм – это указывает на то, что наночастицы Pd, скорее всего, являются монокристаллами.

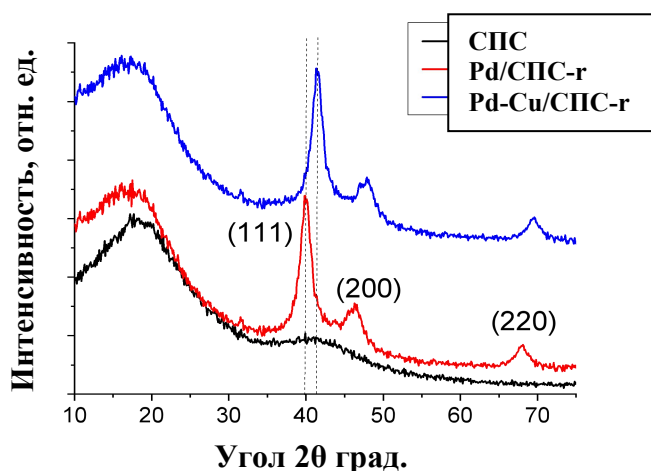


Рис. 10. Рентгенограмма исходного СПС и образцов Pd/СПС-г и Pd-Cu/СПС-г

Для биметаллических наночастиц Pd-Cu в образце Pd-Cu/СПС-г рентгенограмма почти идентична, но ее отражения смещены в сторону больших углов, а положения пиков находятся между положениями, характерными для фаз Pd и Cu.

Согласно литературным данным, такое расположение пика свидетельствует о формировании структуры биметаллического сплава Pd-Cu. Отсутствие отражений от металла Cu, а также его оксидов или

гидроксидов еще раз подтверждает образование структуры сплава. Размер кристаллитов наночастиц Pd-Cu также составляет ~ 6 нм. Согласно правилу Вегарда идеальная структура сплава Pd-Cu должна демонстрировать линейное увеличение параметров решетки с увеличением содержания Pd.

В случае Pd-Cu/СПС-г (37 ат.% Pd по элементному анализу) расчетный параметр решетки должен составлять 3.75 Å, в то время как на самом деле он составляет 3.87 Å, что свидетельствует о неоднородности сплава наночастиц, дополнительно подтвержденной с помощью РФЭС.

Для обоих образцов композитов Pd/СПС-г и Pd-Cu/СПС-г деконволюция спектров Pd 3d РФЭС высокого разрешения приводит к двум дублетам в областях Pd 3d<sub>5/2</sub> и Pd 3d<sub>3/2</sub> (рис. 11а).

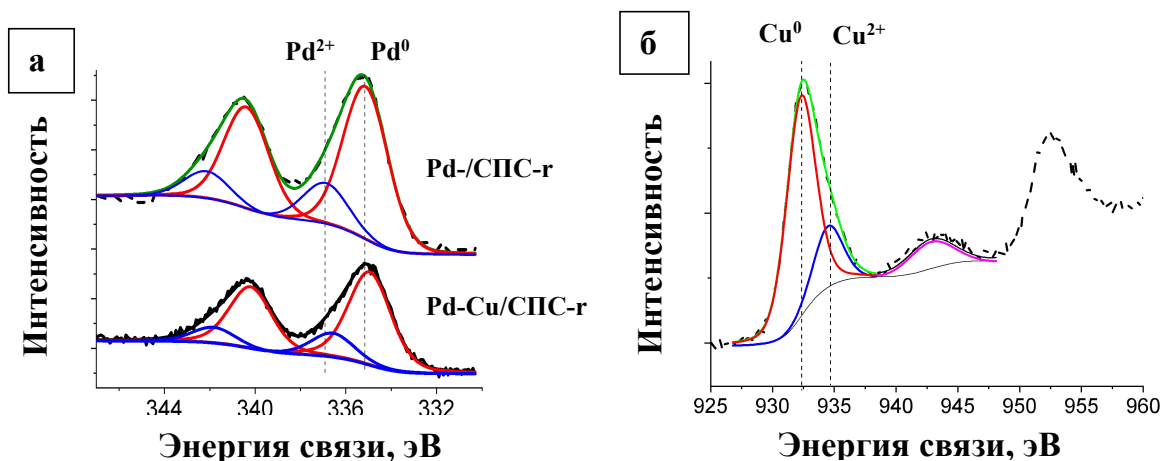


Рис. 11. РФЭС спектры высокого разрешения: а - Pd 3d для образцов Pd/СПС-г и Pd-Cu/СПС-г; б - Cu 2p для образца Pd-Cu/СПС-г (красная линия обозначает Cu<sup>0</sup>, синяя линия представляет Cu<sup>2+</sup>, пунктирная линия предназначена для экспериментальных данных, зеленая линия предназначена для подгонки, а пурпурный цвет указывает на сателлит, типичный для Cu<sup>2+</sup>)

Положения пиков Pd 3d<sub>5/2</sub> при 335.0-335.1 эВ и 336.5-336.9 эВ типичны для Pd<sup>0</sup> и Pd<sup>2+</sup> (наиболее вероятно, PdO), соответственно, с почти одинаковыми соотношениями Pd<sup>0</sup>:Pd<sup>2+</sup>. Спектр высокого разрешения Cu 2p в образце Pd-Cu/СПС-г (рис. 11б) показывает, что основным компонентом является Cu<sup>0</sup> с меньшей долей Cu<sup>2+</sup>.

Сравнение атомного соотношения Pd:Cu из данных РФЭС (1:3.21) и результатов элементного анализа рентгенофлуоресцентным методом (1:1.7) демонстрирует обогащение поверхности наночастиц медью, т.е. неоднородность. Как теория, так и эксперимент демонстрируют, что металл с наименьшей поверхностной энергией имеет тенденцию выходить на поверхность сплава. В нашем случае Cu со средней поверхностной энергией 113.9 МэВ·А<sup>-2</sup> способствует обогащению поверхности по сравнению с Pd, средняя поверхностная энергия которого составляет 131 МэВ·А<sup>-2</sup>. Тем не менее, рентгенография демонстрирует образование структуры сплава, который усиливает взаимодействия между атомами Pd и Cu и изменение каталитических характеристик наночастиц.

**Результаты тестирования Pd-Cu композита в селективном гидрировании фурфурола до фурфурилового спирта.** Для определения оптимальных условий гидрирования ФФ до ФС в присутствии Pd-Cu композита и проведения



кинетических экспериментов в качестве растворителя использовали пропанол-2, скорость перемешивания 1000 об/мин. При варьировании параметров гидрирования ФФ в присутствии Pd-Cu/СПС-г композита были определены оптимальные условия процесса: начальная концентрации ФФ - 0.48 моль/дм<sup>3</sup>, масса композита - 0.10 г, температура - 120°C, давление водорода - 6 МПа. Максимальные значения конверсии ФФ и селективности по ФС составили 90.9% и 99.0% для образца Pd-Cu/СПС-г и 78.0% и 90.3% для образца Pd/СПС-г, соответственно. Таким образом, экспериментально было показано, что добавление меди к палладию существенно влияет на каталитические свойства композита.

На основании данных по варьированию температуры была рассчитана кажущаяся энергия активации ( $E_{акт.}$ ) гидрирования ФФ, и ее значения составили  $56 \pm 5$  кДж/моль и  $50 \pm 5$  кДж/моль для композитов Pd/СПС-г и Pd-Cu/СПС-г, соответственно. Уменьшение значения  $E_{акт.}$  для биметаллического композита, вероятно, связано с влиянием меди на формирование каталитически активных центров.

**Разработка математической модели процесса гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта в присутствии Pd-Cu наночастиц.** По результатам определения кинетических зависимостей была предложена схема каталитического гидрирования ФФ, на основании которой было разработано кинетическое уравнение (кинетическая модель) (рис. 12).

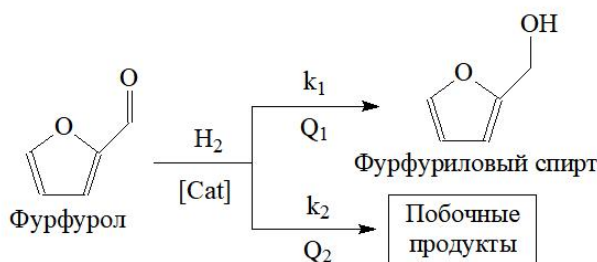


Рис. 12. Схема каталитического гидрирования ФФ в присутствии композитов

На основе представленной схемы (рис. 12) с учетом модели Ленгмюра-Хиншельвуда можно записать уравнения для скорости накопления фурфурилового спирта, побочных продуктов и скорости расходования фурфурола в виде системы (1-3):

$$r_{\text{фс}} = \frac{k_1 C_{\text{фф}} p_{\text{H}_2}}{1 + Q_{\text{фф}} C_{\text{фф}} + Q_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}} \quad (1)$$

$$r_{\text{поб}} = \frac{k_2 C_{\text{фл}} p_{\text{H}_2}}{1 + Q_{\text{фф}} C_{\text{фф}} + Q_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}} \quad (2)$$

$$r_{\text{фф}} = - \frac{(k_1 + k_2) C_{\text{фф}} p_{\text{H}_2}}{1 + Q_{\text{фф}} C_{\text{фф}} + Q_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}} \quad (3)$$

где –  $k_1$ ,  $k_2$  константы реакции образования фурфурилового спирта и побочных продуктов, 1/атм;  $Q_{\text{фф}}$ ,  $Q_{\text{H}_2}$  – константы адсорбции фурфурола и водорода на поверхности композита;  $C_{\text{фф}}$  – концентрация фурфурола, моль/л;  $p_{\text{H}_2}$  – парциальное давление водорода, атм.

Система уравнений 1-3 была решена методом наименьших квадратов путем итерационного перебора значений конверсии в принадлежащих им диапазонах в программе Matlab. В качестве оптимизационного параметра применялась сумма

квадратов отклонений измеренных и теоретических значений концентраций соответствующих веществ (4):

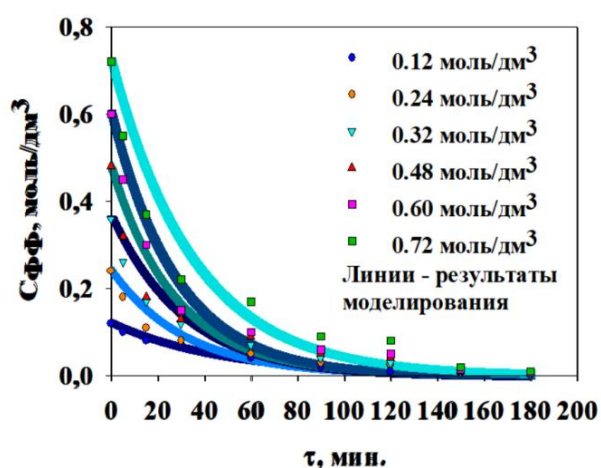
$$СКО = \sum a_1 \times (C_1^{\text{Практ}} - C_1^{\text{Расч}})^2 + \sum a_2 \times (C_2^{\text{Практ}} - C_2^{\text{Расч}})^2 \quad (4)$$

где  $C^{\text{Практ}}$  – практические значения концентраций реагирующих веществ;  $C^{\text{Расч}}$  – расчетные значения концентраций реагирующих веществ;  $a$  – весовые значения соответствующих реакций.

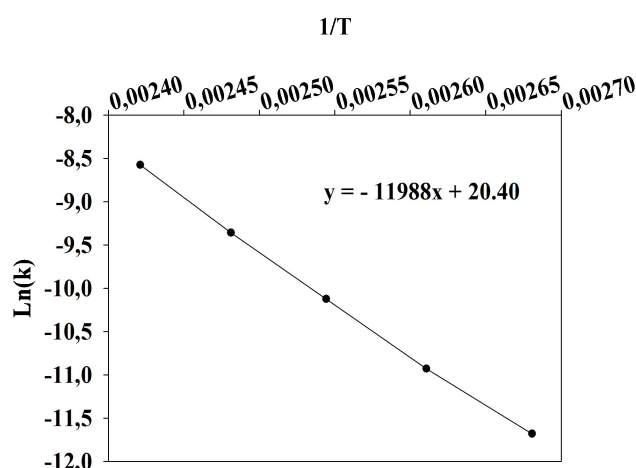
На основании проведенных расчётов были оценены константы скорости и адсорбционные коэффициенты при различных температурах (табл. 5).

Табл. 5. Значения констант скорости основной реакции образования фурфуроливого спирта и реакции образования побочных продуктов для композита Pd-Cu/СПС-г

t, °C	$k_1, 1/\text{атм}$	$k_2, 1/\text{атм}$	$Q_1$	$Q_2$
100	$8.4232 \cdot 10^{-6}$	$0.2928 \cdot 10^{-6}$	$0.9137 \cdot 10^{-2}$	0.1592
110	$17.8571 \cdot 10^{-6}$	$0.5797 \cdot 10^{-6}$	$0.7369 \cdot 10^{-2}$	0.1404
120	$40.0000 \cdot 10^{-6}$	$1.2000 \cdot 10^{-6}$	$0.6040 \cdot 10^{-2}$	0.1010
130	$86.0000 \cdot 10^{-6}$	$2.5680 \cdot 10^{-6}$	$0.4910 \cdot 10^{-2}$	0.0765
140	$188.3400 \cdot 10^{-6}$	$5.5726 \cdot 10^{-6}$	$0.4092 \cdot 10^{-2}$	0.0598



а



б

Рис. 13. а - Сопоставление экспериментальных точек и разработанной модели для композита Pd-Cu/СПС-г; б - Зависимость логарифма константы скорости от температуры для композита Pd-Cu/СПС-г

Полученная модель (рис. 13а) описывает экспериментальные данные с высокой точностью. На основе полученных констант была вычислена кажущаяся энергия активации (рис. 13б), которая составила  $57 \pm 8$  кДж/моль для композита Pd-Cu/СПС-г. Полученное значение  $E_{\text{акт.}}$  оказалось близким к тому, что было получено на основании экспериментальных данных ( $E_{\text{акт.}} 50 \pm 5$  кДж/моль), что еще раз доказывает правильность выбранной математической модели.

**Гипотеза о механизме реакции гидрирования фурфурола до фурфуроливого спирта в присутствии Pd-Cu наночастиц.** Для определения эффекта взаимодействия между палладием и медью в гидрировании ФФ до ФС в присутствии композита Pd-Cu/СПС-г первоначально были изучены функции

монометаллов - Cu и Pd. Результаты тестирования композитов Cu/СПС (с различным содержанием меди) показали (табл. 2), что продуктами гидрирования ФФ являются ФС, фуран и 2-МФ. Полученные данные согласуются с литературными данными, которые отмечают, что композиты на основе меди наиболее широко использовались для проведения селективного гидрирования связи C=O, оставляя связи C=C в ядре фурана нетронутыми. При этом отмечается также, что ФФ имеет тенденцию адсорбироваться на поверхности меди именно через карбонильную группу (рис. 14). Никаких продуктов гидрирования фуранового кольца не наблюдалось.

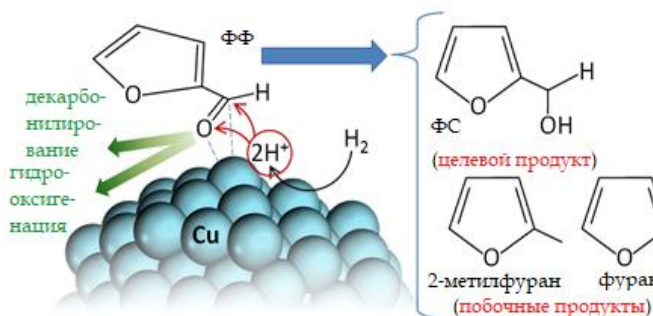


Рис. 14. Схема гидрирования ФФ на медном композите



Рис. 15. Схема гидрирования ФФ на палладиевом композите

В случае палладиевых композитов на основе СПС (Pd/СПС-г с разным содержанием палладия) продуктами гидрирования ФФ являются ФС и ТГФС (табл. 2). Полученные результаты находятся в соответствии с данными литературы, где отмечается, что на поверхности палладия адсорбируется не только карбонильная группа, но и имеет место взаимодействие Pd с фурановым кольцом. В отличие от меди, Pd может легко адсорбировать фурановое кольцо благодаря сильному взаимодействию между металлом и  $\pi$ -связями (C=C) в молекуле ФФ (рис. 15). Соответственно, образуется основной продукт гидрирования карбонильной группы ФФ (ФС) и побочный продукт гидрирования фуранового кольца (ТГФС).

В случае палладий-медных композитов на СПС (Pd-Cu/СПС-г) наблюдается увеличение конверсии ФФ с 78% до 90.9% и селективности по ФС с 90.3% до 99.0% по сравнению с монометаллическим образцом (Pd/СПС-г) (табл. 2). По данным литературы известно, что в случае биметаллических Pd-Cu композитов изменяются поверхностные свойства, структура активных центров и, соответственно, химическая реакционная способность. Выше было отмечено, что ФФ сильно адсорбируется на поверхности палладия (для монометаллических палладиевых композитов). Добавление Cu к Pd композиту уменьшает адсорбцию ФФ на активных центрах Pd, а именно снижает координацию палладия с ненасыщенными связями фуранового кольца. Для определения модифицирующих свойств меди на палладий проведено исследование физико-химическими методами Pd-Cu композита на основе СПС. Полученные данные рентгеновской дифракции композита Pd-Cu/СПС-г позволили предположить, что Pd-Cu наночастицы образуют сплав, который может иметь электронную структуру, отличную от структуры чистого Pd. Установлено, что комбинация Pd и Cu может изменять электронную структуру частиц Pd по сравнению с чистым Pd, снижая тем самым скорость декарбонилирования при

одновременном увеличении скорости гидрирования. При тестировании биметаллических Pd-Cu наночастиц в гидрировании ФФ обнаружено, что присутствие Cu улучшает селективность по ФС, в то время как Pd, в основном, увеличивает конверсию ФФ, скорее всего, из-за оптимизированной адсорбции водорода (рис. 16), предотвращая перенасыщение водородом поверхности и позволяя лучше адсорбировать ФФ.

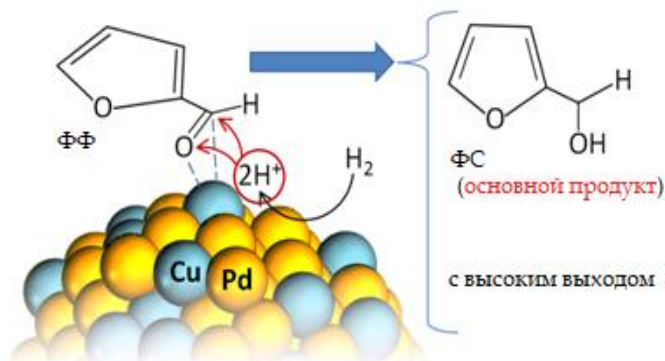


Рис. 16. Схема гидрирования ФФ на палладий-медном композите

Известно, что для диссоциативной адсорбции водорода на металле имеет важное значение присутствие нуль-валентных и катионных металлов. Данные РФЭС показали, что в наночастицах Pd-Cu (образец Pd-Cu/СПС-r) существуют пары  $\text{Pd}^0\text{-Pd}^{2+}$  и  $\text{Cu}^0\text{-Cu}^{2+}$  (примерно 20% окисленных частиц). Такое распределение окисленно-восстановленных частиц Pd-Cu, по-видимому, благоприятно для оптимальной адсорбции водорода и высокой конверсии ФФ, в то время как нарушение покрытия атомов Pd на поверхности наночастиц из-за легирования и обогащения медью ( $\text{Pd}:\text{Cu} = 1:3.21$ ) может привести к подавлению адсорбции фуранового кольца и его гидрированию, достигая, таким образом, высокой селективности по ФС.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ

В соответствии с поставленной целью с использованием физико-химических методов проведена разработка новых эффективных композитных систем для создания научных основ ресурсосберегающей технологии селективного гидрирования ФФ до ФС. Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Исследовано влияние природы прекурсора палладия на каталитические свойства композитов на основе СПС. Физико-химическими методами установлено, что при использовании прекурсора  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  в мезопорах СПС формируются наночастицы размером  $5.4 \pm 1.2$  нм, а при использовании  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  – наночастицы с размерами  $3.7 \pm 1.0$  нм и  $13.8 \pm 5.4$  нм. При тестировании композитов показано, что в случае каталитической системы 3%Pd/СПС ( $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ) достигнуты конверсия ФФ 86.9% и селективность по ФС 94.4%; тогда как для 3%Pd/СПС ( $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) конверсия достигала 78%, а селективность – 90.3%.

2. Синтезированы новые гетерогенные композиты на основе Pd-Cu наночастиц, стабилизированных в порах СПС, и проведено сравнение их свойств со свойствами палладий- и медьсодержащих композитов.

3. Установлено, что в связи со сложными гидрофобно-гидрофильными взаимодействиями между композитом на полимерном носителе, субстратом, растворителем и продуктом, оптимальным по конверсии ФФ и селективности по ФС оказался растворитель пропанол-2.

4. Физико-химическими методами показано, что формирующиеся Pd-Cu наночастицы имеют структуру сплава, поверхность которого обогащена атомами Cu и содержит долю катионных частиц Pd и Cu, что приводит к высокой конверсии ФФ (90.9%) и селективности по ФС (99%), а также обеспечивает стабильность и возможность повторного использования композита.

5. Определены оптимальные условия для проведения процесса селективного гидрирования ФФ до ФС (температура – 120°C, давление водорода – 6.0 МПа, время процесса – 180 мин., скорость перемешивания – 1000 об/мин, концентрация ФФ – 0.48 моль/дм<sup>3</sup>) в присутствии Pd-Cu/СПС-г, которые позволяют достигать конверсию ФФ 90.9% и селективность по ФС 99%.

6. Предложены формально-кинетическая модель реакции и гипотеза о механизме селективного гидрирования ФФ до ФС в присутствии Pd-Cu наночастиц, стабилизированных в порах СПС.

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*А. Работы, включенные в международные реферативные базы данных Scopus, Web of Science, и работы, опубликованные в научных журналах из рекомендованного перечня ВАК Минобрнауки РФ:*

1. Alibegovic, K. Efficient Furfuryl Alcohol Synthesis from Furfural over Magnetically Recoverable Catalysts: Does the Catalyst Stabilizing Medium Matter? / K. Alibegovic, D.G. Morgan, Yar. Losovyj, M. Pink, B.D. Stein, N.V. Kuchkina, E.S. Serkova, K.E. Salnikova, Z.B. Shifrina, V.G. Matveeva, E.M. Sulman, L.M. Bronstein // ChemistrySelect. – 2017. - Vol. 2. - P. 1945 – 5845.

2. Сальникова, К.Е. Изучения влияния палладиевых катализаторов на реакцию гидрирования фурфурола / К.Е. Сальникова, В.Г. Матвеева, В.С. Исаев, А.В. Быков, Э.М. Сульман // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. – 2017. - № 3. – С. 112 – 116.

3. Sal'nikova, K.E. Catalytic Hydrogenation of Furfural / K.E. Sal'nikova, V.S. Isaev, V.G. Matveeva, A.I. Sidorov, A.V. Bykov, I.P. Shkilyeva, E.M. Sul'man // Catalysis in Industry. - 2018. - Vol. 18. - № 2. - P. 6 - 10.

4. Salnikova, K. The Liquid Phase Catalytic Hydrogenation of the Furfural to Furfuryl Alcohol / K. Salnikova, V. Matveeva, A. Bykov, G. Demidenko, I. Shkileva, E. Sulman // Chemical Engineering Transactions. – 2018. – Vol. 70. – P. 379 – 384.

5. Salnikova, K.E. The liquid phase catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol / K.E. Salnikova, V.G. Matveeva, Y.V. Larichev, A.V. Bykov, G.N. Demidenko, I.P. Shkileva, M.G. Sulman // Catalysis Today. – 2019. – Vol. 329. - P. 142 – 148.

6. Salnikova, K. The synthesis of Ru- and Pd- containing nanoparticles stabilized by the hypercrosslinked polystyrene for the selective hydrogenation of the furfural to the

furfuryl alcohol / K. Salnikova, M. Sulman, Y.Larichev, Y.Kosivtsov, V. Matveeva // International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM. -2019. –Vol. 19 (4.1). - pp. 547 – 552.

7.Salnikova, K.E. Selective Hydrogenation of Biomass-Derived Furfural: Enhanced Catalytic Performance of Pd-Cu Alloy Nanoparticles In Porous Polymer / K.E. Salnikova, Yu.V. Larichev, E.M. Sulman, A.V. Bykov, A.I. Sidorov, G.N. Demidenko, M.G. Sulman, L.M. Bronstein, V.G. Matveeva // ChemPlusChem. – 2020. – Vol. 85. – P. 1 – 8.

8.Sulman, M. Catalytic Performance of Ru/polymer Catalyst in the Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol / M. Sulman, V. Matveeva, K. Salnikova, Y. Larichev, S. Mikhailov, A. Bykov, G. Demidenko, A. Sidorov, E. Sulman // Chemical Engineering Transactions. – 2020. – Vol. 81. – P. 1231 – 1236.

9.Сальникова, К.Е. Исследование каталитических характеристик наночастиц сплава Pd-Cu в пористом полимере с помощью селективного гидрирования фурфурола, полученного из биомассы / К.Е. Сальникова, В.Г. Матвеева, А.В. Быков, А.И. Сидоров, М.Г. Сульман // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». - 2022. - № 1 (47). - С. 37 – 42.

10.Сальникова, К.Е. Исследование Ru-содержащих катализаторов в селективного гидрирования фурфурола / К.Е. Сальникова, П.А. Цветкова, В.Г. Матвеева, А.В. Быков, А.И. Сидоров, М.Г. Сульман // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». - 2022. - № 3 (49). - С. 7 – 12.

#### **Б. Патент**

11.Патент № 2775227 Российская Федерация, МПК C07D 307/44 (2006.01). Способ получения фурфурилового спирта с помощью магнитоотделяемого катализатора : № 2021113282 : заявл. 07.05.2021 :опубл. 28.06.2022 / Манаенков О.В., Антонов Е.В., Быков А.В., Матвеева В.Г., Сульман М.Г., Сальникова К.Е. - 8 с. - Текст : непосредственный.

#### **В. Публикации в других изданиях**

12.Сальникова, К.Е. Гидрирование фурфурола с помощью палладиевых катализаторов на различных носителях / К.Е. Сальникова, В.Г. Матвеева, А.В. Быков, Э.М. Сульман // Бюллетень науки и практики. – 2016. - № 11 (12). – С. 120 – 125.

13.Матвеева, В.Г. Каталитическое гидрирование фурфурола / В.Г. Матвеева, К.Е. Сальникова, В.А. Стригина, А.С. Скворцов, Н.В. Лакина, М.Г. Сульман, Э.М. Сульман // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тез. докладов в 5 т. (Екатеринбург, 2016 г.). – С. 122.

14.Salnikova, K. The liquid phase catalytic hydrogenation of the furfural to furfuryl alcohol / K.Salnikova, V.Matveeva, A.Bykov, G.Demidenko, I.Shkileva, E.Sulman // 23rd International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2018) and 21st Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES 2018): proceedings. [Электронный ресурс]: <https://secure.confis.cz/chisa2018/UserPages/cd/Abstracts/Abstract133.html>. – Н 7.10 – 2pp.

15.Salnikova, K.E. Hydrogenation of Furfural over Palladium-Containing Catalysts / K.E. Salnikova, V.G. Matveeva, V.S. Isaev, S.P. Mikhailov, M.G. Sulman, E.M. Sulman // Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level: abstracts of 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists (Москва, 2018 г.). – PP-V-13 – P. 264 - 265.

16. Сальникова, К.Е. Эффективные катализаторы жидкофазного гидрирования фурфурола / К.Е. Сальникова, В.Г. Матвеева, А.И. Сидоров, А.В. Быков, Э.М. Сульман // Теоретические исследования и экспериментальные разработки студентов и аспирантов. Сборник научных трудов: в 2 ч. Тверь. - 2019. - С. 208 - 212.

17. Salnikova, K.E. Production of important fine chemicals by liquid phase catalytic hydrogenation of furfural / К.Е. Salnikova, M.G. Sulman, Yu.V. Larichev, S.P. Mikhailov, A.V. Bykov, V.G. Matveeva // 14th EuropaCat – European Congress on Catalysis “Catalysis without Borders”: book of abstracts (Германия, 2019 г.). – P. 867 - 868.

18. Matveeva, V.G. The treatment of the lignocellulosic biomass for obtaining to the organic synthesis products / V.G. Matveeva, E.M. Sulman, K.E. Salnikova, M.G. Sulman // V International Conference “Catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals” (CRS-5): book of abstracts (Греция, 2019 г.). – OP-IV-12 – P. 101 - 102.

19. Сальникова, К.Е. Палладиевые катализаторы жидкофазного гидрирования фурфурола / К.Е. Сальникова, В.С. Исаев, С.П. Михайлов, В.Г. Матвеева, А.В. Быков, Э.М. Сульман // «Химическая термодинамика и кинетика»: сб. науч. трудов IX междунар. науч. конф. (Тверь, 2019 г.) – С. 275 – 276.

20. Сальникова, К.Е. Разработка каталитических систем для процесса гидрирования фурфурола / К.Е. Сальникова, Э.М. Сульман // «Физика, химия и новые технологии», XXV Каргинские чтения, посвященные Международному году Периодической таблицы химических элементов: тез. докл. всеросс. науч.-технич. конф. молодых ученых (Тверь, 2019 г.). – С. 26.

21. Salnikova, K.E. Selective Hydrogenation of Furfural: Catalytic Performance by Pd-Cu Alloy Nanoparticles in Porous Polymer / К.Е. Salnikova, V.G. Matveeva, Yu.V. Larichev, A.V. Bykov, G.N. Demidenko, A.I. Sidorov, M.G. Sulman // 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level”: book of abstracts (Новосибирск, 2021 г.). – OP-IV-8 – P. 98 - 99.

22. Salnikova, K.E. Furfuryl alcohol as one of the products of lignocellulosic biomass hydrotreatment / К.Е. Salnikova, M.G. Sulman, S.P. Mikhailov, A.V. Bykov, V.G. Matveeva // IV Scientific-Technological Symposium «Catalytic hydroprocessing in oil refining»: book of abstracts (Новосибирск, 2021 г.). – PP-21 – P. 146 - 147.

23. Сальникова, К.Е. Исследование Ru/полимерного катализатора при гидрировании фурфурола до фурфурилового спирта / К.Е. Сальникова, В.Г. Матвеева, В.П. Молчанов // «Физика, химия и новые технологии», XXVII Каргинские чтения: тезисы докл. всеросс. науч.-технич. конф. молодых ученых (Тверь, 2021 г.). – С. 145.

24. Матвеева, В.Г. Селективное гидрирование фурфурола: каталитические свойства наночастиц металлов, стабилизированных в порах сверхсшитого полимера / В.Г. Матвеева, К.Е. Сальникова, Ю.В. Ларичев, А.В. Быков, А.И. Сидоров, М.Г. Сульман // IV Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (Казань, 2021 г.). – С. 530 – 531.

25. Цветкова, П.А. Исследование каталитических свойств Ru-содержащих катализаторов с помощью процесса гидрирования фурфурола / П.А. Цветкова, В.Г. Матвеева К.Е. Сальникова // «Физика, химия и новые технологии», XXVIII Каргинские чтения: тезисы докл. всеросс. науч.-технич. конф. молодых ученых (Тверь, 2022 г.). – С. 165.

26.Сальникова, К.Е. Сравнение Pd и Ru-содержащих композитов в процессе селективного восстановления фурфурола / К.Е. Сальникова, П.А. Цветкова, В.Г. Матвеева, А.И. Сидоров, М.Г. Сульман // Бюллетень науки и практики. – 2023. - № 9 (1). – С. 24 – 31.

Подписано в печать 30.03.2023 г.  
Бумага офсетная. Печать цифровая  
Печ. л. 1,5. Тираж 100 экз.  
Отпечатано в ООО «Наукоемкие технологии»  
Центр инженерной печати  
170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 24