

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «ТвГТУ»)

На правах рукописи

Сальникова Ксения Евгеньевна

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

Специальность 1.4.4. – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук, профессор
Матвеева Валентина Геннадьевна

Тверь – 2023

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	12
1.1 Общие сведения по теме исследования.....	12
1.1.1 Биомасса, как возобновляемый источник энергии.....	12
1.1.2 Различные пути производства фурфурола.....	14
1.1.3 Фурфуриловый спирт и другие производные фурфурола, как ценные химические соединения фуранового ряда.....	17
1.2 Физико-химические основы селективного гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта.....	19
1.2.1 Адсорбция фурфурола на поверхности гетерогенных композитов.....	19
1.2.2 Парофазное гидрирование фурфурола до фурфурилового спирта.....	24
1.2.3 Жидкофазное гидрирование фурфурола до фурфурилового спирта.....	27
1.2.4 Монометаллические каталитические системы в гидрировании фурфурола.....	32
1.2.5 Биметаллические каталитические системы в жидкофазном гидрировании фурфурола.....	39
1.3 Сверхсшитый полистирол и композиты на его основе.....	46
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ.....	51
2.1 Реактивы и материалы.....	51
2.2 Методики приготовления композитов на основе сверхсшитого полистирола.....	51
2.2.1 Методика приготовления Pd-содержащих композитов.....	51
2.2.2 Методика приготовления Cu -содержащих композитов.....	52
2.2.3 Методика приготовления Pd-Cu -содержащих композитов.....	52
2.3 Установка и методика проведения экспериментов по гидрированию фурфурола.....	53
2.4 Анализ продуктов гидрирования фурфурола.....	55
2.5 Физико-химические методы исследования композитов.....	57

2.5.1 Термогравиметрический анализ.....	57
2.5.2 Низкотемпературная адсорбция азота.....	57
2.5.3 Рентгенофлуоресцентный анализ.....	58
2.5.4 Просвечивающая электронная микроскопия.....	59
2.5.5 Рентгеновская дифракция.....	59
2.5.6 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	59
2.5.7 Малоугловое рентгеновское рассеяние.....	60
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	62
3.1 Физико-химические исследования Pd-содержащих композитов.....	62
3.1.1 Результаты термогравиметрического анализа СПС.....	62
3.1.2 Определение удельной поверхности и пористости СПС, Pd- содержащих композитов.....	62
3.1.3 Исследование Pd-содержащих композитов методом просвечивающей электронной микроскопии.....	67
3.1.4 Исследование Pd-содержащих композитов методом малоуглового рентгеновского рассеяния.....	68
3.1.5 Рентгенофлуоресцентный анализ Pd-содержащих композитов.....	69
3.1.6. Исследование Pd-содержащих композитов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.....	69
3.2 Результаты тестирования Pd-содержащих композитов в селективном гидрировании фурфурола до фурфурилового спирта.....	73
3.2.1 Влияние скорости перемешивания.....	73
3.2.2 Влияние природы растворителя.....	74
3.2.3 Влияние начальной концентрации фурфурола.....	78
3.2.4 Влияние массы композита.....	81
3.2.5 Влияние температуры.....	85
3.2.6 Влияние давления водорода.....	87
3.2.7 Влияние времени процесса.....	90
3.2.8 Определение стабильности палладиевых композитов.....	92
3.3 Физико-химические исследования Pd-Cu-содержащих композитов.....	96
3.3.1 Влияние содержания Pd и Cu в моно- и биметаллических композитах....	96
3.3.2 Определение удельной поверхности и пористости биметаллических	

образцов.....	99
3.3.3 Исследование Pd-Cu-содержащих композитов методом просвечивающей электронной микроскопии.....	102
3.3.4 Исследование Pd-Cu-содержащих композитов методом малоуглового рентгеновского рассеяния.....	103
3.3.5 Анализ Pd-Cu-содержащих композитов методом рентгеновской дифракции (РД).....	105
3.3.6 Рентгенофотоэлектронное исследование Pd-Cu-содержащих композитов.....	107
3.3.7 Рентгенофлуоресцентный анализ Pd-Cu-содержащих композитов.....	109
3.4 Результаты тестирования Pd-Cu -содержащего композита в селективном гидрировании фурфурола до фурфурилового спирта.....	110
3.4.1 Влияние начальной концентрации фурфурола.....	110
3.4.2 Влияние массы композита.....	112
3.4.3 Влияние температуры.....	114
3.4.4 Влияние давления водорода.....	117
3.4.5 Влияние времени процесса.....	119
3.4.6 Разработка математической модели процесса гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта в присутствии Pd–Cu наночастиц.....	121
3.4.7 Гипотеза о механизме реакции гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта в присутствии Pd-Cu наночастиц.....	125
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ..	128
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	130
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	134

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ФФ – фурфурол

ФС – фурфуриловый спирт

2-МФ – 2-метилфуран

ТГФ – тетрагидрофуран

ТГФС – тетрагидрофурфуриловый спирт

2-МТГФ – 2-метилтетрагидрофуран

СПС (HPS) – сверхсшитый полистирол (hypercrosslinked polystyrene)

ТГА – термогравиметрический анализ

РФА - рентгенфлуоресцентный анализ

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РД – рентгеновская дифракция

РФЭС – рентгенофотоэлектронная спектроскопия

БЭТ – модель Брунауэра–Эммета–Теллера

МУРР – малоугловое рентгеновское рассеяние

DFT – density functional theory, теория функционала плотности

Me - металл

SMSI - strong metal–support interaction, сильное взаимодействие металл–носитель

ГКП (СТН) – гидрирование с каталитическим переносом (catalytic transfer hydrogenation)

i-PrOH – пропанол-2

EA - ammonia evaporation method, метод испарения аммиака

TPR-H₂ - temperature-programmed reduction, температурно-программируемое восстановление

EXAFS - extended X-ray absorption fine structure, расширенная тонкая структура поглощения рентгеновских лучей

ВВЕДЕНИЕ

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 сверхсшитого 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 лиофобно-лиофильными 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 обеспечивают 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 ($\text{Pd}^{2+} - \text{Pd}^0$ и $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^0$) 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.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Общие сведения по теме исследования

1.1.1 Биомасса, как возобновляемый источник энергии

В настоящее время человечество сталкивается с огромной проблемой удовлетворения растущего спроса на энергию. Ископаемые виды топлива представляли собой крупнейший мировой источник энергии в прошлом столетии. Из-за частых кризисов в поставках нефти, возможности ее дефицита, нестабильности цен и строгое экологическое регулирование привели к разработке альтернативных источников для замены традиционных ископаемых видов топлива. Глобальное потепление вызвало дискуссию о социальной ответственности корпораций и стран в принятии сырья, генерирующего чистую энергию [1-2]. Современное общество требует разработки экономичных и энергоэффективных процессов для устойчивого производства химических веществ и экологически чистых видов топлива [3]. Использование таких топлив может быть решением проблемы дефицита предложения нефти, поскольку они генерируются из природных циклов, не вызывают изменений в тепловом балансе планеты и являются прибыльными, поскольку предоставляют компаниям возможность вести переговоры на рынке углеродных кредитов.

Одним из наиболее перспективных источников энергии является биомасса, которая перерабатывается и трансформируется для производства биотоплива и химических веществ. Существует три основных класса сырья, получаемого из биомассы: крахмал, триглицериды и лигноцеллюлоза, но последняя является наиболее распространенной, дешевой, и ее доступность не обязательно влияет на землепользование, поэтому она не конкурирует с пищевой цепочкой, поскольку считается уникальным устойчивым источником углерода. Лигноцеллюлозная биомасса в основном состоит из целлюлозы (40-50%), лигнина (15-25%) и гемицеллюлозы (20-35%) (Рисунок 1.1) [2, 4]. Фракция гемицеллюлозы представляет собой аморфный полимер, который обычно состоит из пяти различных мономеров сахара, среди которых наиболее распространена ксилоза.

Благодаря высокой функциональности ксилозы, эта молекула может подвергаться большому разнообразию реакций, приводящих к большому спектру химических веществ; например, ксилозу можно обезвоживать в кислых условиях для получения ФФ [5].

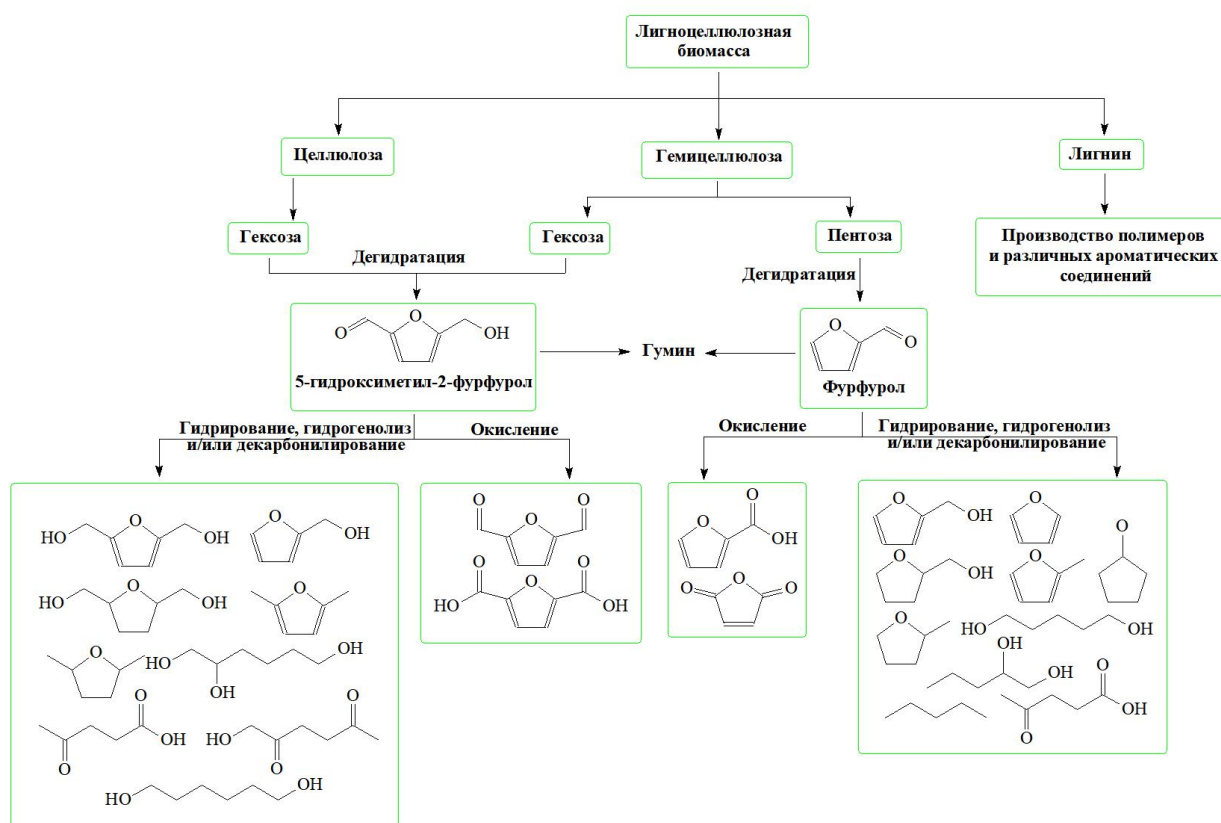


Рисунок 1.1 - Представление различных путей преобразования лигноцеллюлозной биомассы в промышленно важные химические вещества с добавленной стоимостью с помощью фуранов, полученных из биомассы [6]

Преобразование биомассы и ее производных соединений в топливо и различные химические вещества является одной из наиболее привлекательных альтернатив замене ископаемых ресурсов. В этом отношении лигноцеллюлозная биомасса является одним из наиболее распространенных и недорогих материалов, богатых углеродом. Поскольку лигноцеллюлозная биомасса имеет сложную структуру и состоит из различных полимеров (целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина), ее прямое использование сопряжено со многими сложностями. Поэтому различные сахара (гексозеорпентоза) и их производные соединения, такие как

фураны, выделенные или полученные из биомассы путем биологической или химической конверсии, обычно используются в качестве базового сырья в биотехнологических целях для достижения эффективного производства различных промышленных химикатов и биотоплива [6-8].

1.1.2 Различные пути производства фурфурола

Ксиланы, являющиеся одним из видов гемицеллюлоз и присутствующие в избытке в лигноцеллюлозах, состоят в основном из пентоз и, как правило, являются основными компонентами гемицеллюлоз в травах и древесине. В последнее время исследованиям, посвященным превращению ксиланов в биоэнергию, химикаты и биоматериалы, уделяется большое внимание в контексте биоочистки. Среди продуктов, которые можно получить из пентоз, есть ФФ, который является перспективной альтернативой, поскольку это универсальное соединение, которое может быть использовано в синтезе важных химических веществ, таких как фуран и ФС, и оно широко используется в ряде применений в нефтепереработке, производстве пластмасс, фармацевтической и агрохимической промышленности [9].

ФФ - потенциальная платформа для биотоплива и химических веществ, может быть получен кислотнo-катализируемым гидролизом и дегидратацией пятиуглеродных сахаров, которые получают из гемицеллюлозы, представленной в лигноцеллюлозной биомассе, или может быть получен в био-масле быстрым пиролизом биомассы. По структуре и составу ФФ представляет собой ненасыщенное альдегидное соединение ($C=O$ в разветвленной цепи и $C=C$ в фурановом кольце). Поэтому гидрирование является одним из важнейших процессов в конверсии ФФ [10].

В настоящее время не существует синтетического способа производства ФФ, поэтому он производится исключительно путем кислотного гидролиза и обезвоживания пентозы, в основном ксилозы, таким образом, его можно получать из гемицеллюлоз (Рисунок 1.2 и 1.3). Для производства ФФ существует два процесса: один, который выполняется в один этап, и другой, выполняемый в два этапа. В одностадийном процессе одновременно происходит деполимеризация

пентозанов в ксилозе кислотами и дегидратация до ФФ. В двухэтапном процессе растворение и деполимеризация пентозанов происходят в мягких условиях с последующим обезвоживанием ксилозы до ФФ [1].

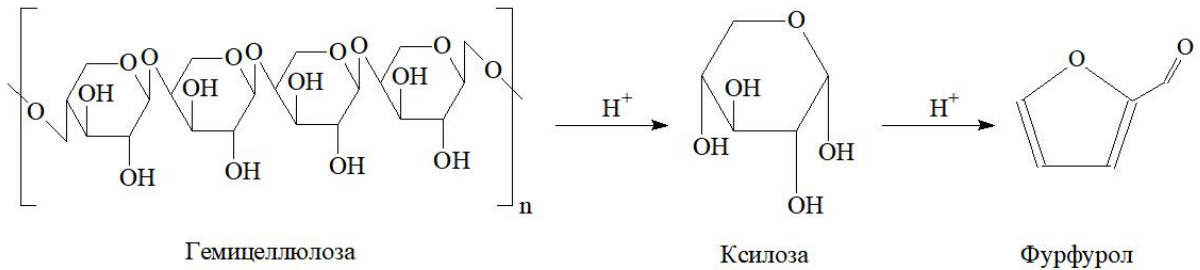


Рисунок 1.2 - Производство ФФ из гемичеселлюлоз [1]

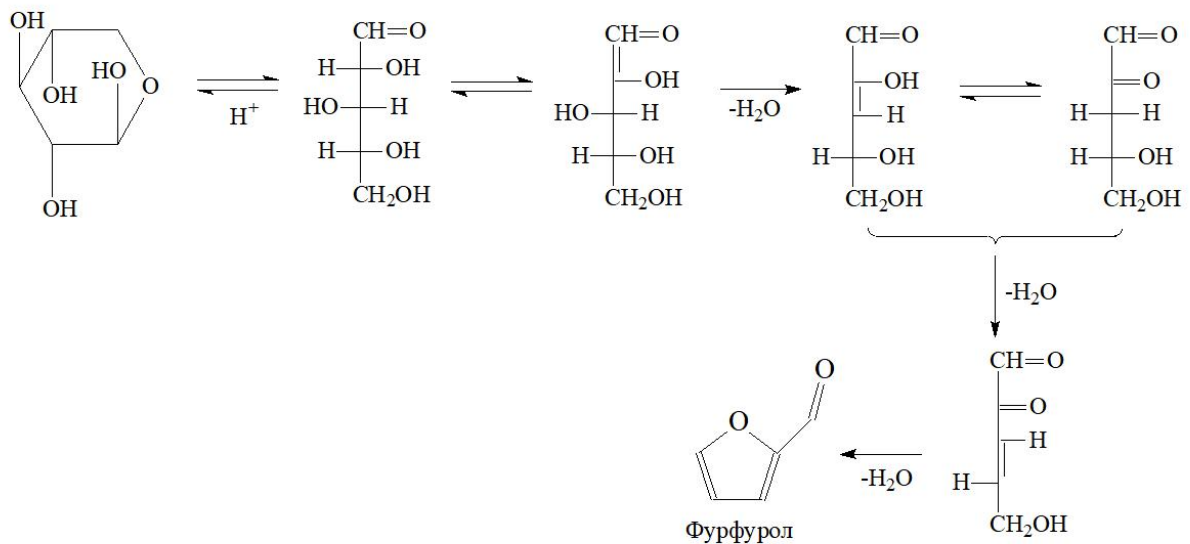


Рисунок 1.3 - Обезвоживание пентоз для производства ФФ [1]

ФФ промышленными масштабами производится периодически или непрерывными процессами с использованием минеральных кислот в качестве катализаторов, хотя этот процесс имеет такие недостатки, как коррозия, трудная рекуперация продукта и катализаторов из реакционной смеси и риски для здоровья и окружающей среды. С целью оптимизации процессов производства ФФ был проведен ряд исследований, связанных с использованием новых типов катализаторов

в однофазных и двухфазных реакционных системах. Было исследовано использование различных растворителей для замены воды, таких как ионные жидкости, органические растворители и сверхкритические жидкости в монофазных системах, в то время как в двухфазных системах были протестированы комбинации воды/органических растворителей. Среди многих органических растворителей, протестированных в двухфазных системах, которые могут увеличить выход продукта и селективность процесса, хорошим вариантом оказался 2-МТГФ. Это соединение может быть получено из лигноцеллюлозы и легко отделено от водной фазы благодаря его низкой растворимости в воде, стабильности в кислотных и щелочных условиях, низкой токсичности, легкости переработки и экологически чистым характеристикам, поскольку оно является продуктом зеленой химии. Помимо улучшения реакционной системы, было изучено использование композитов, которые не наносят такого вреда окружающей среде, как минеральные кислоты. Одним из возможных заменителей минеральных кислот являются хлориды металлов, которые показали увеличение скорости образования ФФ, и было доказано, что за производство ФФ отвечают как хлорид-ионы, так и катионы металлов [11].

Производство ФФ параллельно может являться решением проблемы утилизации отходов деревообрабатывающей и сельскохозяйственной промышленности.

ФФ может быть использован для производства широкого спектра химических веществ, таких как фуран, ТГФ и ФС, а также в таких областях, как сельское хозяйство (гербициды, фунгициды, инсектициды), пищевой (ароматизатор), медицине (туберкулезные препараты), фармацевтики, пластмассы, (смола и синтетических волокон). ФФ серийно производится с помощью гидротермального процесса с использованием гомогенного кислотного композита, который усиливает гидролиз пентозанов гемицеллюлозы в биомассе и впоследствии идет обезвоживание фрагментов сахара гемицеллюлозы для получения ФФ. В научной литературе описывается, что для получения ФФ используются различные виды сельскохозяйственных отходов такие, как оливковые деревья, листья березы и эвкалипта, початки кукурузы, финиковые

пальмовые деревья, солома пшеницы, сорго, солома, багассы сахарного тростника, рисовая шелуха и рисовая солома [12].

1.1.3 Фурфуриловый спирт и другие производные фурфуrolа, как ценные химические соединения фуранового ряда

ФФ имеет две важные функциональные группы, альдегид (СНО) и сопряженную систему (С=С-С=С), это универсальное соединение для многих применений (Рисунок 1.4). Альдегидная группа ФФ может подвергаться различным типам реакций, таким как ацелирование, ацилирование, конденсация альдола и Кневенагеля, восстановление до спиртов, восстановительное аминирование до аминов, декарбонилирование, окисление до карбоновых кислот и реакции Гриньяра. Система фурановых колец (С=С-С=С) может подвергаться алкилированию, гидрированию, окислению, галогенированию, реакциям с открытым кольцом и нитрованию [1, 13].

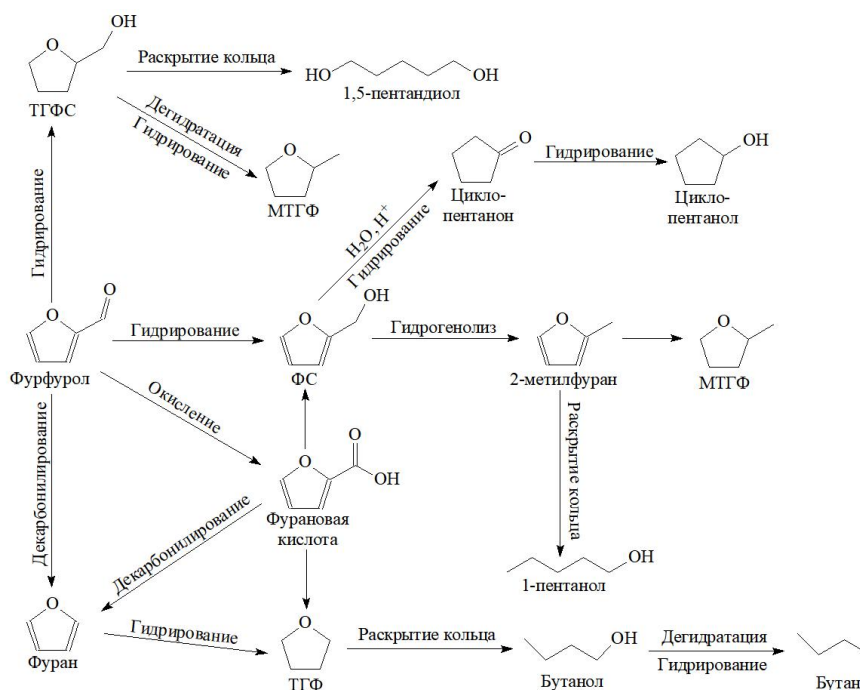


Рисунок 1.4 - Превращение ФФ в несколько химических веществ с высокой добавленной стоимостью [1, 13]

С коммерческой точки зрения, наиболее важным производным ФФ является ФС. ФС как одно из основных соединений, получаемых селективным

гидрированием ФФ, может применяться в качестве растворителя, а также имеет широкий спектр применения (Рисунок 1.5) для производства смол, ароматизаторов, компонентов моторных топлив (2-этоксиметилфурфурол, леулиновая кислота), фармацевтических средств (ранитидин, леулиновая кислота) [14].

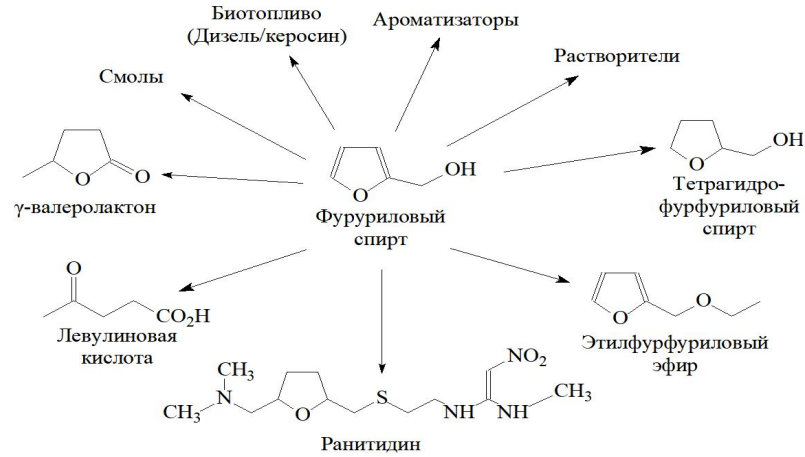


Рисунок 1.5 - Химические вещества и биотопливо, которые могут быть получены из ФС [14]

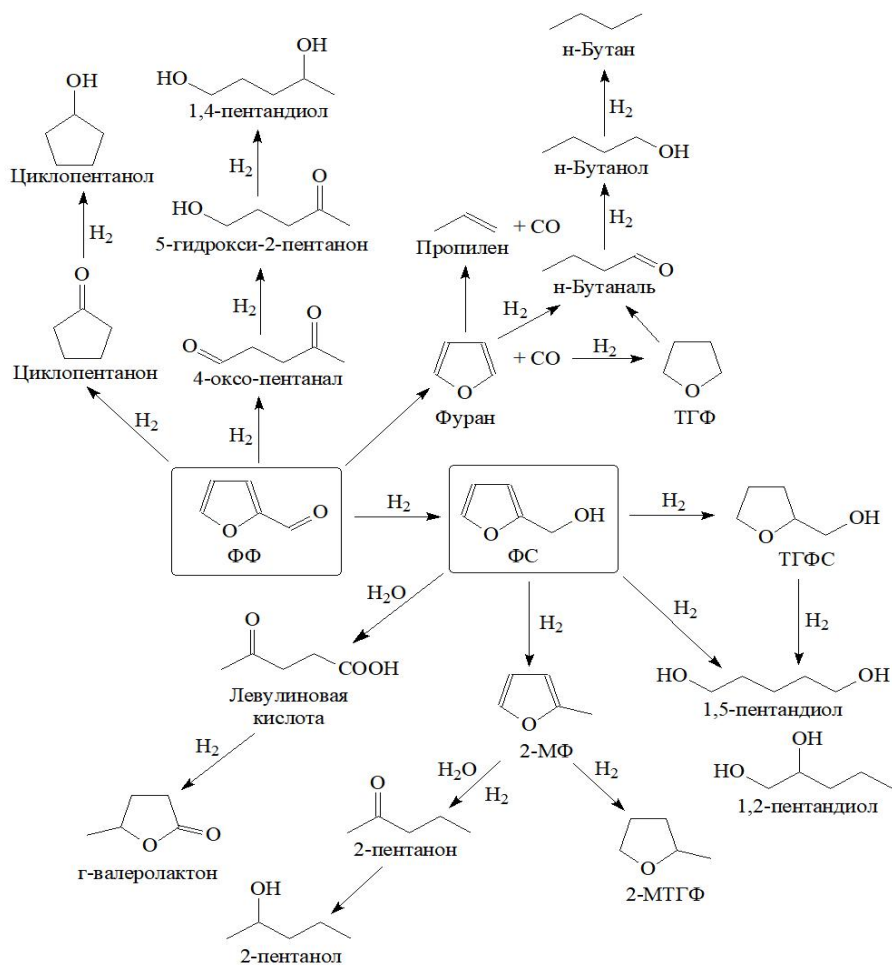


Рисунок 1.6 - Различные продукты, образующиеся при гидрировании ФФ в ФС [14]

Гидрирование ФФ также может привести к образованию других химических веществ, помимо ФС (Рисунок 1.6), таких как 2-МФ (путем гидрогенолиза связи С-ОН), ТГФС (путем гидрирования фуранового кольца ФС) и 2-МТГФ (из гидрирования 2-МФ). Другие второстепенные продукты включают фуран и ТГФ, различные пентандиолы, 2-пентанон и 2-пентанол, циклопентанон и циклопентанол. Как правило, тенденция к селективности для этих продуктов сильно зависит от условий реакции и природы используемого композита [14].

1.2 Физико-химические основы процесса селективного гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта

В органическом синтезе ФС является сырьем для получения ТГФС и 2,3-дигидропирана, а также промежуточным продуктом в синтезе лизина, витамина С, различных смазочных материалов и пластификаторов. Существует два способа получения ФС из ФФ: путем газофазного или жидкофазного гидрирования ФФ. В промышленности ФС получают композитным гидрированием ФФ паровой фазе. Газофазный процесс осуществляется с использованием медно-хромовых систем в качестве композитов (CrCu [15]). Основным недостатком медно-хромовых композитов является их токсичность для окружающей среды, обусловленная присутствием оксидов хрома [16, 17].

1.2.1 Адсорбция фурфурола на поверхности гетерогенных композитов

Адсорбция ФФ на каталитически активном металле в значительной степени определяет путь, по которому он проходит во время его восстановительного превращения.

Расчеты по методу DFT и измерения поверхностных свойств показали, что многофункциональные фурановые соединения могут адсорбироваться на поверхности металла либо через фурановое кольцо, либо через кислородсодержащие функциональные группы, либо через кратные связи. Более того, на поверхности могут сосуществовать различные конфигурации адсорбции (например, цис- и транс-конфигурации ФФ и ФС) [18].

В соответствии с DFT расчетами, транс-конфигурация является предпочтительной для ФФ на Pt, Pd и Cu, в то время как цис-конфигурация ФС является более стабильной на Cu(111) [19]. Кроме того, режим адсорбции фурановых соединений сильно зависит от природы металлов. Были обсуждены три типа режима адсорбции на металлах, активных при гидрировании ФФ, как показано на рисунке 1.7.

1) η^1 -(O)-Альдегидная конфигурация.

Взаимодействие ФФ с поверхностью Cu включает тип адсорбции η^1 -(O) через функцию альдегида, как показано на рисунке 1.7. Наклоненная η^1 -(O) конфигурация более стабильна, чем перпендикулярная [20].

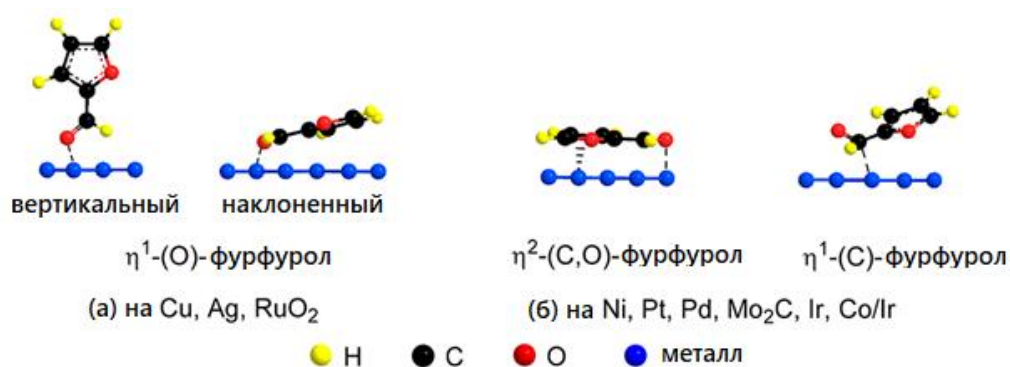


Рисунок 1.7 - Предпочтительные конфигурации адсорбции ФФ на различных поверхностях, основанные на DFT расчетах

Сильное отталкивание фуранового кольца поверхностью Cu(111) является результатом частичного перекрытия 3d-полосы атомов Cu с антисвязывающими орбиталями фуранового кольца [21]. Таким образом, режим плоской адсорбции ФФ на поверхности Cu не является стабильным и, как правило, не существует. О наклонном типе адсорбции фурановых соединений сообщалось также на Ag(110) [18]. Таким образом, альдегидная функциональная группа с большей вероятностью вступает в реакцию с адсорбированными атомами H, и этот тип адсорбции ограничивает превращение фуранового кольца. По сравнению с Pt(111), Pd(111), Ni(111) и Ni/Cu(111) энергия связи фуранового кольца на поверхности Cu(111) действительно низкая, что указывает на более низкую способность композитов на

основе Cu к гидрированию [20]. Все это объясняет высокую селективность композитов на основе меди по отношению к спиртовым продуктам.

Адсорбция ФС на RuO₂ также принимает наклонную η¹-(O)-альдегидную конфигурацию, при этом кислород из группы –ОН связывается с атомом Ru. Взаимодействие между фурановым кольцом и поверхностью RuO₂ (110) является слабым (-1.76 эВ против -1.0 эВ для ФС на металлическом Pd) [22]. Стабильность ФС на поверхности RuO₂ (110) объясняется водородной связью, образованной между функциональной группой –ОН и соседним O-центром. Основность Льюиса O-центра может улучшить депротонирование ФС и превращение в 2-МФ увеличивая активность фазы RuO₂ в гидрогенолизе.

2) η²-(C,O)-альдегидные и η¹-(C)-ацильные конфигурации.

В отличие от Cu, фурановое кольцо может легко адсорбироваться на Pt, Pd и Ni из-за сильного взаимодействия между металлом и π-связями в молекуле, возникающими в результате перегибридизации sp² в sp³ [18]. На этих металлах ФФ имеет тенденцию принимать η²-(C,O)-тип адсорбции альдегида, при котором фурановое кольцо лежит на поверхности металла, причем как атом C, так и другой атом карбонильной группы также связаны с поверхностью (Рисунок 1.7) [18]. Сила взаимодействия ФФ с Ni, Pd, Pt, и Cu соответствует ряду Ni > Pd > Pt ≈ Cu [23].

Поскольку в режиме адсорбции η²-(C,O)-альдегида, как фурановое кольцо, так и формильная группа (-CHO) взаимодействуют с металлом, то в реакции гидрирования участвует как фурановое кольцо, так и функциональная группа: гидрирование фуранового кольца идет до ТГФ, гидрирование –CHO до –CH₂ОН (или гидрирование/гидрогенолиз –CHO до –CH₃). Кроме того, возможна реакция раскрытия кольца. η¹-(C)-ацильная форма, скорее всего, является предшественником для декарбонилирования ФФ до фурана (Рисунок 1.7).

Экспериментальные результаты подтвердили данные теории адсорбции. Sitthisa S. и др. сообщил, что в присутствии Pd/SiO₂ при конверсии 69%, 80% ФФ было превращено в результате реакций декарбонилирования и гидрирования кольца с получением фурана и ТГФ [24]. Остальная часть ФФ гидрировалась до ФС (14%) и ТГФС (5%). При использовании Ni/SiO₂ реакция раскрытия кольца также происходят в дополнение к декарбонилированию и гидрированию из-за сильного взаимодействия фуранового кольца с Ni. Напротив, никакие продукты,

образующиеся в результате превращения фуранового кольца, не образуются над Cu/SiO₂ из-за вертикальной адсорбции ФФ.

Помимо природы металла, адсорбционные свойства фурановых реагентов очень чувствительны к микроструктуре композитов и условиям реакции.

Хорошо известно, что размер и форма частицы металла оказывают глубокое влияние на каталитическую активность и селективность [18]. В частности, соотношение различных центров адсорбции (углов, краев и граней) изменяется в зависимости от размера частицы. О таком эффекте подробно сообщалось при каталитическом гидрировании ненасыщенных альдегидов. Более крупные частицы Pt (в диапазоне 1.7–7.1 нм) благоприятны для образования кротилового спирта из кротонового альдегида, благодаря увеличенной доле плотно упакованных поверхностей Pt(111) и преимущественная адсорбция кротонового альдегида на этой грани с помощью ди-σ–C=O связи. Аналогичная корреляция была отмечена при селективном гидрировании акролеина на Au/TiO₂: более крупные частицы углерода (в диапазоне 1-5 нм) способствуют гидрированию группы –C=O по сравнению с гидрированием –C=C– связи [18].

Влияние размера частиц также наблюдалось при адсорбции фурановых соединений на композитах на основе благородных металлов. Pushkarev V. и др. показали, что декарбоксилирование и гидрирование группы –CHO ФФ очень чувствительны к размеру наночастицы Pt (при экспериментальных условиях 170-240 °C и атмосферном давлении): селективность по отношению к ФС увеличилась с 1 до 66%, когда размер частиц Pt увеличился с 1.5 до 7.1 нм, в то время как селективность по отношению к фурану продемонстрировала противоположную тенденцию. Авторы предположили, что с изменением размера частиц, изменяются число граней и тип адсорбции ФФ [25]. Форма металлических частиц также влияет на их каталитические характеристики. Например, сообщалось, что восьмигранные частицы Pt были более благоприятны для гидрирования ФФ до ФС по сравнению с кубическими частицами Pt, которые были более избирательны при декарбоксилировании ФФ до фурана. Гидрирование ФФ до ФС на нанокристаллах Cu также зависит от формы: нанопроволока Cu проявляет более высокую активность, чем нанодиски Cu, и почти в три раза более активна, чем сферические наночастицы Cu [26].

Адсорбционные и каталитические свойства металлических поверхностей также изменяются при добавлении металлических промоторов. Сообщалось, что оксофильные металлы, такие как Fe, Zn, Sn, Ir, Mn, Co и Mg, способствуют координации функциональной группы –CHO на металлических поверхностях [18]. Fe является первой металлической добавкой, которая была использована в этом типе реакции. В соответствии с расчетами DFT и экспериментальными измерениями поверхности, добавление Fe на поверхность Ni(111) значительно изменяет геометрию адсорбции ФФ по сравнению с Ni(111), на котором ФФ адсорбируется как через фурановое кольцо, так и через карбонильную группу: (i) связь C–O удлиняется, что указывает на более сильное связывание группы –CHO с поверхностью FeNi(111); (ii) длина связи O–Me уменьшается, в то время как длина связи C–Me увеличивается, что указывает на наклонный режим адсорбции, благоприятный для гидродеоксигенирования ФФ до 2-МФ [18]. Это преимущественное взаимодействие альдегидной группы с фурановым кольцом также подтверждается на нанесенных биметаллических композитах FeNi. Сообщалось, что добавление Fe к Ni/SiO₂ может стабилизировать поверхностные частицы η²-(C,O)-альдегида, сдерживать их превращение в η¹-(C)-ацильные формы и способствуют гидрированию –C=O (при низкой температуре) и гидрогенолизу –C–O (при высокой температуре), подавляя активность декарбонилирования и раскрытие фуранового кольца [27, 28]. Аналогичные эффекты также можно наблюдать с аморфным NiFeV. Сообщалось, что Zn играет аналогичную роль в биметаллических композитах, используемых для гидрирования ФФ. Zn был добавлен в качестве второго металла на Pt(111), что привело к изменению адсорбционной конфигурации ФФ с геометрии «плоского фуранового кольца», когда группа –CHO не взаимодействует с поверхностью, на геометрию с фурановым кольцом, наклоненным от поверхности [29]. Последнее конфигурация ослабляла карбонильную связь. Соответственно, основной продукт гидрирования ФФ переместился с продуктов открытия кольца на 2-МФ. Изменения в адсорбционной геометрии ФФ также наблюдается после добавления щелочных металлов, но с противоположными последствиями. Например, Zhang W. и его коллеги сообщили, что легирование K в Pd/Al₂O₃ привело к увеличению η¹-(C) конфигурации и уменьшению η²-(C,O) конфигурации [23]. В результате

превращения ФФ в качестве продукта декарбонилирования было получено больше фурана.

Другим возможным способом изменения селективности композита является обеспечение оксофильной функции за счет использования восстанавливаемого носителя, такого как TiO_2 и Fe_2O_3 . В обзоре [18] сообщили о корреляции между восстановимостью носителей на основе оксида железа ($\text{FeO}(\text{OH})$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и селективностью в отношении гидрирования сопряженных -C=O до α,β -ненасыщенных спиртов, что является результатом сильного взаимодействия между восстановленным носителем и активным металлом (здесь Au). Высокую реакцию способность $\text{Pd/Fe}_2\text{O}_3$ при гидрогенолизе ФФ до 2-МФ приписывали за счет SMSI. Аналогичные явления происходят, когда носителем является TiO_2 . В работе [18] представлены доказательства SMSI между металлическими наночастицами и частично восстановленным носителем TiO_2 , что также играет важную роль в активации связи C=O . Показано, что SMSI между наночастицами Pt и TiO_2 может привести к 50-кратному увеличению преобразования ФФ в ФС. DFT-расчеты и измерения поверхности подчеркивают роль поверхности раздела Pt/ TiO_2 в спilloвере водорода и роль частично восстановленного TiO_2 , содержащего O-вакансии, которые могут активировать образование фурфурил-оксидного промежуточного продукта (предшественника ФС) посредством переноса электронов к ФФ [18].

1.2.2 Парофазное гидрирование фурфурола до фурфурилового спирта

В 50 годах прошлого века в различных лабораториях изучали преимущественно гидрирование ФФ в паровой фазе до 2-МФ. После того, как хромовый композит, который являлся основным композитом для гидрирования ФФ, использовался в течение нескольких дней, было отмечено, что были получены измеримые количества ФС. Однако композит терял свою активность, и выход как 2-МФ, так и ФС быстро снижался.

Сообщалось о ряде случаев гидрирования ФФ в паровой фазе до ФС. В основном, эти процедуры требовали более чем одного прохода для полноценной конверсии ФФ, либо получались различные продукты. Присутствие значительных

количеств 2-МФ, ТГФС и нескольких пентандиолов обусловлено использованием неселективного композита — например, никеля и/или довольно высокие температурами реакции.

Brown H.D. и Nixon R.M. [30] получали ФС непрерывным гидрированием ФФ в паровой фазе с использованием в качестве композита стабилизированного кальцием хромита меди, приготовленного по методике, предложенной Burnett L.W. и его соавторами [31]. Выход ФС при одном проходе газовой смеси достигал 95%. В лабораторном реакторе на каждый грамм композита можно прогидрировать по крайней мере 68 г. ФФ.

В промышленности, ФС получают путем композитного гидрирования ФФ в паровой фазе жидкости с композитами хромита меди, действующие между 130 и 200°C, при давлениях до 30 бар. Главный недостаток композитов хромита меди является природная токсичность оксидов хрома, что крайне нежелательно с точки зрения принципов зеленой химии.

Высокая токсичность оксидов хрома привела к разработке новых композитных систем, не содержащих Cr, с использованием Cu [32], Ni [33], Pd [34] или Pt [35] в качестве альтернативы традиционному хромиту меди. Помимо многих композитов на основе благородных (Pd, Pt) [34, 35], были предприняты многочисленные усилия по синтезу различных композитов без Cr для производства ФС с использованием не благородных металлов (Cu, Ni) [32, 33]. Особенно для композитов на основе Cu, таких как Cu/MgO [35] и Cu/ZnO [32], промотированных Ca [37] или Al [38], смешанные оксиды CuO-CeO₂ [38] и другие композитов на основе Cu [36], наиболее часто используемые для селективного гидрирования ФФ в ФС. Кроме того, аморфные сплавы Ni-P, Ni-B и Ni-P-B также показали отличные характеристики при селективном гидрировании ФФ до ФС [39]. Среди этих композитов Cu/MgO подвергался многочисленным исследованиям из-за его низкой стоимости, высокой активности и селективности по отношению к ФС. Стоит отметить, что сравнительный анализ активности различных композитов достаточно затруднителен ввиду широкого диапазона используемых условий реакции.

Jiménez-Gómez C.P. с соавт. [32] провели ряд экспериментов с композитом Cu/ZnO с различным содержанием Cu, а также с чисто медным композитом и с композитом оксида цинка. Было выявлено, что для этих композитов оптимальной

температурой процесса является 190°C, что позволяет получить конверсию по ФФ 90%, а селективность по ФС – 80%. Так себя повел только один композит с содержанием меди 13.1%. Наиболее распространенные композитные системы для селективного гидрирования ФФ до ФС в газофазных условиях представлены в таблице 1.1.

О производстве ФС в газовой фазе с использованием композитов на основе Pt на оксидных носителях, покрытых монослоями оксида переходного металла сообщили Kijenski J. и др. [41]. Система «2%Pt/TiO₂ - монослой/SiO₂» показала более высокую селективность (94%) при 68.3% конверсии. Nagaraja и др. [36] изучили газофазное гидрирование ФФ с использованием композита Cu/MgO и сообщили о высокой конверсии ФФ (98%) с высокой селективностью по отношению к ФС (98%). Однако такое гидрирование паровой фазы неэкономично из-за высоких энергозатрат на испарение ФФ.

Таблица 1.1 - Композиты селективного гидрирования ФФ до ФС в газофазном процессе

Катализатор	Скорость подачи сырья, ч ⁻¹	H ₂ /ФФ (мольное соотношение)	Температура, °С	Конверсия ФФ, %	Селективность ФС, %	Ссылка
Cu/ZnO	1.5	11.5	190	93	82	[32]
Cu–Ca/SiO ₂	0.33	5	130	100	98.7	[37]
CuOCeO ₂ /Al ₂ O ₃	0.58-0.77	-	162	90	87	[38]
Cu/MgO	0.05	2.5	180	98	98.5	[36]
23.5%Cu/ZnO	0.5	17	220	95	31	[40]

Основные проблемы гидрирования ФФ в газовой фазе связаны с выбором оптимального композита, который мог стать альтернативой традиционному экологически небезопасному хромиту меди. Композит с высокой гидрирующей активностью на основе таких металлов, как Pt, Pd или даже Ni, может раскрыть фурановое кольцо и привести к образованию побочных продуктов [34-35, 42]. Однако композит с более низким свойством гидрирования с таким металлом, как Cu, сохраняет фурановую структуру, приводящую к получению других продуктов, производным фурана, таким как в ФС, а также 2-МФ. Другим ограничением этого

композитного процесса является дезактивация композита в результате образования кокса, изменения степени окисления и спекания частиц металла в процессе реакции [32].

1.2.3 Жидкофазное гидрирование фурфурола до фурфурилового спирта

В последнее десятилетия все больше исследователей проводят гидрирование в жидкой фазе, хотя непрерывная реакция в газовой фазе в чем-то превосходит реакцию периодического действия в жидкой фазе. ФФ обычно получают композитным гидролизом ксилозы [4], что приводит к большим затратам энергии на испарение раствора ФФ при гидрировании в газовой фазе. Жидкофазное каталитическое гидрирование ФФ способствует не только соединению с продуктами, находящимися выше по потоку, но и более высокой селективности к ФС [6]. Кроме того, жидкофазное гидрирование имеет более мягкие условия реакции и четкий механизм гидрирования.

Изучая влияние природы растворителя, необходимо отметить, что многие исследователи рассматривают жидкофазное гидрирование с композитным переносом (ГКП). Этот процесс предлагается в качестве альтернативного подхода к каталитическому гидрированию, с использованием доноров водорода, таких как спирты и кислоты, в качестве источников водорода для замены молекулярного водорода [43]. В этом случае, растворитель играет двойную роль: непосредственно растворителя и источника водорода. Для процесса ГКП ФФ до ФС в качестве молекул-доноров водорода используются муравьиная кислота и пропанол-2. Однако, основным продуктом является не только ФС, но и 2-МФ [44, 45, 4].

Кроме того, пропанол-2 может выступать в качестве донора водорода, а водород, поступающий в результате дегидрирования, может участвовать в гидрировании с композитным переносом ФФ, особенно при высокой температуре (около 200°C) [46, 47].

При использовании молекулярного H_2 , процесс можно проводить при более низкой температуре (по сравнению с ГКП), но скорость гидрирования органических соединений и селективность процесса, также зависят от природы растворителя. В протонных растворителях гидрирование многих функциональных

групп идет быстрее, чем в нейтральных неполярных растворителях. Кроме того, более высокая каталитическая активность наблюдалась в протонных растворителях по сравнению с непротонными растворителями из-за плохой растворимости H_2 в неполярном растворителе. Более высокая каталитическая активность при гидрировании ФФ, достигаемая с помощью протонных растворителей, предположительно может быть обусловлена Н-связью между карбонильной группой ФФ и гидроксильной группой протонного растворителя [6].

Для медного композита, нанесенного на активированный уголь наблюдалась более низкая каталитическая активность реакции, проведенной в воде и этаноле, в то время как протонный растворитель (2-пропанол) с хорошим протонированием, полярностью и растворимостью показал самую высокую эффективность в отношении гидрирования ФФ [6].

Используемый растворитель с экологической точки зрения должен быть подходящий для промышленного производства, например это вода или пропанол-2.

Воднофазная конверсия полученного из биомассы ФФ является одним из перспективных способов превращения биомассы в полезные химические вещества. Композиты на основе металлов имеют решающее значение для гидрирования ФФ в водной фазе. Это фундаментальный этап конверсии биомассы в водной фазе, который позволяет превращать ее в топливо и химикаты. Посредством восстановления водородом в водной фазе можно гидрировать несколько функциональных групп, например связи $C=O$, связи $C=C$, гидроксильные или фурановые кольца и т.д. Авторы [49] преследовали цель изучить каталитическое гидрирование ФФ в водной фазе с использованием гетерогенных композитов на основе Ru, нанесенных на активированный уголь. Авторам требовалось улучшить производительность этой системы, поэтому было решено проанализировать эффект добавления Sn в качестве стимулятора конверсии и селективности. Добавление олова для получения с использованием биметаллических композитов авторы осуществляли с использованием методов, применяемых в металлоорганической химии (SOMC/M). Эти методы позволяют получать в мягких условиях проведения реакции высокодисперсные биметаллические композиты с четко определенными размерами частиц и составом поверхности. Гидрирование ФФ в водной фазе проводили с использованием композитов Ru/C, RuSn_{0,4}/C и RuSn_{0,8}/C. На рисунке

1.8 наблюдается превращение ФФ в зависимости от времени. Конверсия ФФ после 400 мин реакции достигла значений от 85 до 95%, что указывает на то, что три протестированных композита были активны в этой реакции. Это многообещающие результаты, особенно принимая во внимание, что условия реакции, используемые авторами в этой работе, более мягкие, чем те, которые обычно встречаются в литературе.

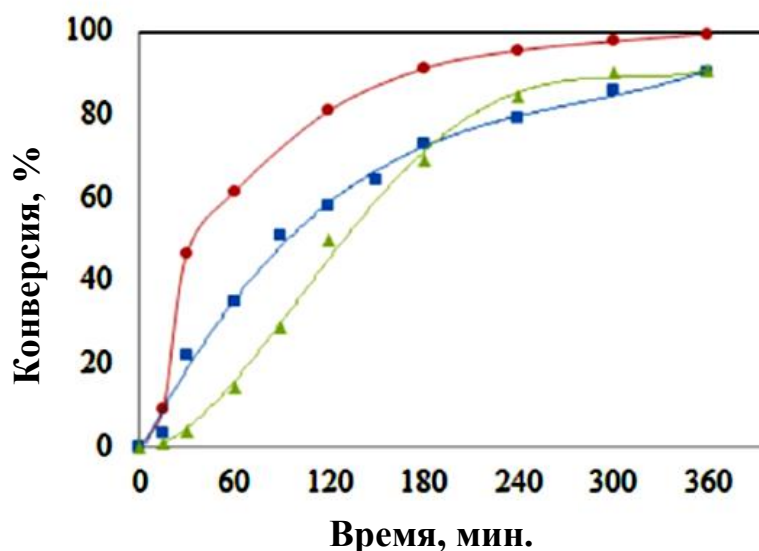


Рисунок 1.8 - Гидрирование ФФ в водной фазе: (■) Ru/C, (●) RuSn0.4/C и (▲) RuSn0.8/C (90°C и 1.25 МПа H₂) [49]

Авторами [50] было проведен анализ выбора растворителя для гидрирования ФФ. Сначала было проведено исследование жидкофазного гидрирования ФФ в водном растворе, что привело к выводу, что при определенных условиях реакции и присутствии определенного гетерогенного металлического композита ФФ может быть превращен в циклопентанон с очень высокой селективностью. Результаты, приведенные в таблице 1.2, показывают, что растворитель оказывает значительное влияние на распределение продуктов гидрирования ФФ. Когда в качестве растворителя использовалась вода, основными продуктами не были продукты гидрирования карбонильной группы или фуранового кольца. Неожиданно циклопентанон был получен в результате перегруппировки фуранового кольца.

Таблица 1.2 - Влияние растворителя на превращение ФФ

Растворитель	Конверсия, %	Выход, мол %						Σ
		Циклопентанон	Циклопентанол	ФС	ТГФС	2-МФ	2-МТГФ	
Вода	100	40.23	36.23	0	0.29	5.02	9.44	91.15
н-Бутанол	99.3	0.08	0.19	47.86	5.87	40.43	1.85	96.98
н-Бутанол/ вода (1:1)	99.7	10.13	2.44	0.69	7.27	30.84	0	51.67
н-Деканол	94.5	0.18	0.13	26.34	4.78	23.17	1.09	61.10
ТГФ	99.4	0.24	0.10	19.28	4.62	0	0	24.84

Таким образом, разные растворители действуют по-разному, например, превращение ФФ в циклопентанон является результатом действия воды, которая играет ключевую роль в перестройке кольца, в то время как на нее сильно влияют и другие факторы. Из представленных данных видно, что при гидрировании ФФ в водной фазе наблюдается низкая селективность по ФС.

Во многих исследованиях по проведению процесса гидрирования ФФ используют в качестве растворителя спиртосодержащие соединения, в особенности пропанол-2 [51, 52].

В жидкой фазе композитного гидрирования, проводимого в алифатических спиртах, может быть получен алкилфурфуриловый эфир (Рисунок 1.9). Алкилфурфуриловые эфиры также образуются при катализируемой кислотными центрами этерификации ФС. При гидрировании ФФ в алифатических спиртах на композитах, содержащих благородные металлы, таких как Pt/C, Pd/TiO₂, Pt-Sn/SiO₂, PtCo₃/C получали алкилфурфуриловые эфиры [46, 53, 54].

Среди различных коммерческих композитов на основе Ni, Cu, Co, Ir, Pd, Pt и различных носителей (SiO₂, Al₂O₃, CaCO₃, TiO₂, углерод), композиты на углеродной основе, особенно композиты, содержащие Pd, способствуют образованию алкилфурфурилового эфира при гидрировании ФФ в метаноле [46]. Тип углерода сыграл свою роль, обеспечив самый высокий выход алкилфурфурилового эфира по сравнению с 5% Pd/древесный уголь. Li C. и соавт. [55] заметили, что тип носителя влиял на селективность алкилфурфурилового эфира, которая составляла 9% по сравнению с Pd/TiO₂ и 54% по сравнению с Pd/SiO₂. Выход алкилфурфурилового эфира увеличивался при низкой температуре реакции [54].

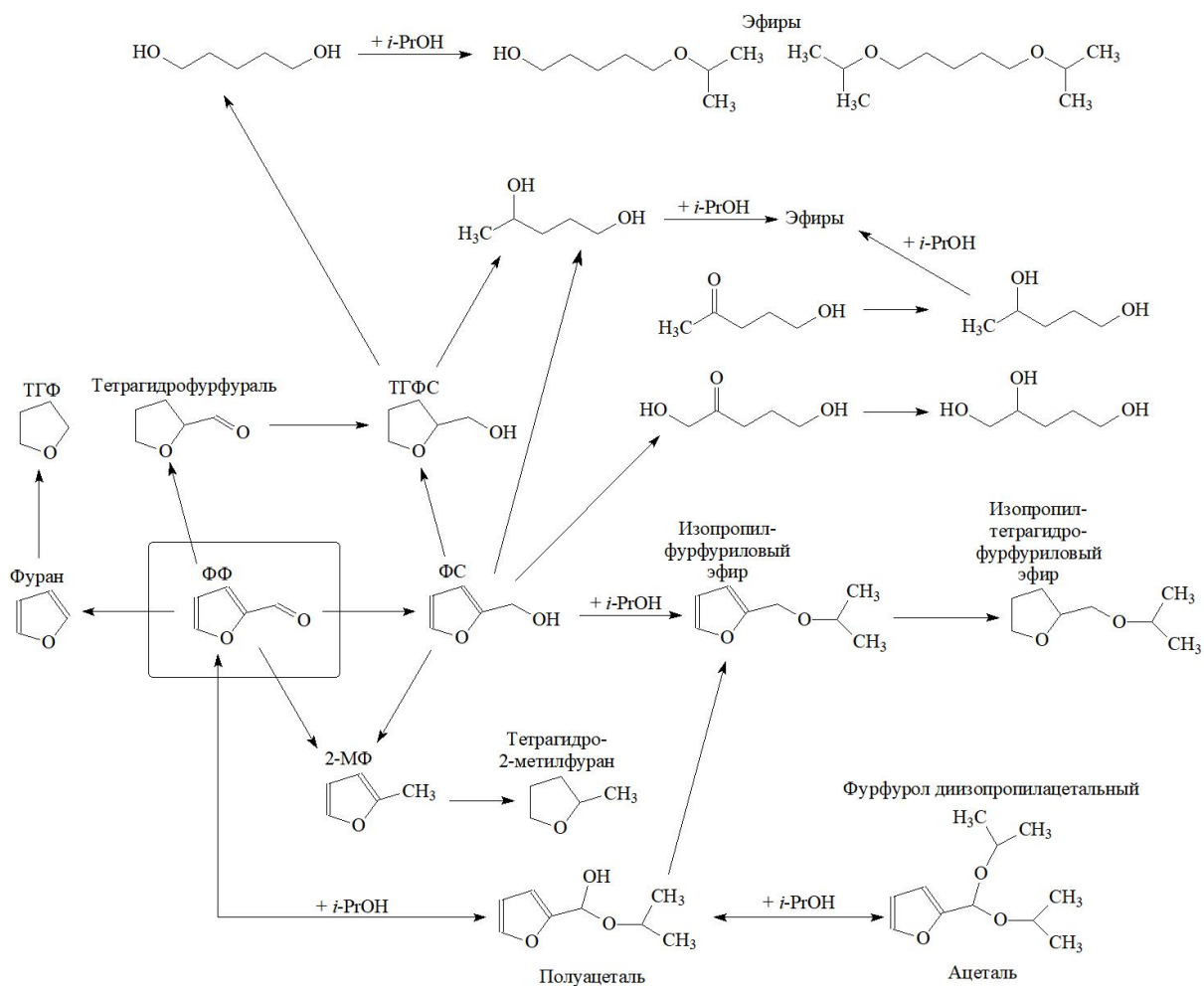


Рисунок 1.9 - Возможные пути реакции при гидрировании ФФ в пропаноле-2 (*i*-PrOH)

Данные литературы показывают, что реакция образования ацетала является необходимым условием для получения алифатического эфира. В общем случае задействованы две стадии равновесной реакции при ацетализации альдегидов. Первая стадия - это катализируемое кислотой образование полуацетала. На второй стадии полуацеталь вступает в реакцию с другим молем спирта с образованием ацетала и выделением моля воды. Образование полуацетала происходит быстро по сравнению с образованием ацетала [56]. Ацетализации альдегида способствуют слабые кислотные центры [57], было высказано предположение, что образование диэтилацетала ФФ катализируется даже протонами, выделяемыми этанолом [12]. Реакция ацетализации протекает легче со стерически беспрепятственными спиртами [58]. При гидрировании ФФ, проведенном на композите Pt-Sn/SiO₂, в

пропан-1-оле было получено большее количество ацетала, чем в растворителе пропан-2-ол [59].

Образованию ацеталей во время гидрирования ФФ способствуют кислотные свойства композитов, таких как Ir/TiO₂, NiPd/TiO₂-ZrO₂, в то время как ингибирование образование ацеталей наблюдалось с основными композитами, такими как Pt/MgO и Pt/ZnO [46].

Авторами в работе [51] была изучена растворимость водорода в ФФ, и в широко применяемом растворителе - 2-пропанол. Измерения, выполненные для этого исследования, проводились в диапазоне температур 323-476 К и диапазоне давлений 0.3-12.5 МПа. Полученные данные показали зависимость растворимости водорода как от температуры, так и от давления, а также от параметров бинарного взаимодействия ФФ:2-пропанол. Результат, представленный авторами [51] является важной информацией для моделирования реакций гидрирования ФФ для производства химических веществ и биотоплива. Незначительные термические реакции ФФ происходили при температурах ниже 399 К, но при 476 К были обнаружены продукты гидрирования ФФ (ФС, 2-МФ), даже в отсутствие композита. Количество прореагировавшего ФФ составляло менее 5% даже при самой высокой температуре.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что не только композит влияет на выход основного продукта реакции, но и природа растворителя.

1.2.4 Монометаллические каталитические системы в гидрировании фурфура

В настоящее время в жидкофазном гидрировании ФФ используют композиты из благородных металлов, например палладий [12, 14, 23, 24, 45, 46, 54, 55], рутений [44, 60, 61, 62] и платина [12, 63, 64, 65], которые проявляют высокую активность гидрирования. Однако гидрирование может приводить к образованию большого количества побочных продуктов.

Платина известна как композит гидрирования ФФ с 1923 года [66]. Однако обычно используемая платина на основе активного оксида (а также другие благородные металлы) катализирует глубокое гидрирование ФФ и активирует

получение нежелательных побочных продуктов и последовательные реакции, такие как гидрогенолиз связи С-О, декарбонилирование, гидрирование фуранового кольца и раскрытие кольца. Существует несколько методов модификации систем платина/оксид металла для повышения селективности гидрирования, среди прочего, легирование нанесенной платиновой фазы электроположительным переходным металлом (Sn, Fe, Ga), осаждение Pt на частично восстанавливаемые носители (TiO_2 , ZrO_2), контроль размера кристаллитов Pt и др. [41].

Также использовали платину, нанесенную на подложки (SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO , TiO_2), покрытую монослоем оксида переходного металла (TiO_2 , V_2O_5 , ZrO_2), при гидрировании ФФ до ФС. Реакции проводили при атмосферном давлении и при температурах от 423 до 573 К. Селективность восстановления от ненасыщенного альдегида до ненасыщенного спирта (93.8% для Pt/ TiO_2 / SiO_2) была выше по сравнению с реакцией, проводимой на классических композитах из металла платины/оксида металла (33.8% для Pt/ SiO_2 соответственно) [41].

Pd является идеальным композитом для процессов гидрирования, поскольку он легко диссоциирует водород в обычных условиях. Недавние исследования показали, что системы на основе Pd/ TiO_2 способны эффективно гидрировать ФФ в ФС в мягких условиях (комнатная температура, 1-3 бар водорода). Исследования были сосредоточены на наночастицах Pd, которые показали, что МФ и ФС были основными продуктами и что основной продукт может быть изменен путем подбора растворителя реакции и загрузки металла [41].

ФС и ТГФС образуются при комнатной температуре в присутствии композита Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [67]. Высокая температура реакции (выше 180°C) способствует образованию фурана, но в то же время приводит к увеличению выхода 2-МФ. Среди Pd-композитов с различными носителями Pd на углеродной подложке проявлял наиболее многообещающую активность, а также способность к образованию эфиров. Также сообщалось, что тип углеродного материала (активный, технический углерод, УНТ) повлияли на характеристики Pd-композитов с точки зрения их активности и селективности к ФС [46]. Различная селективность Pd/сажи и Pd/УНТ была объяснена различной электронной модификацией Pd-центров углеродными носителями [68]. Оксигенированные углеродные группы на поверхности Pd, Pt композитов на углеродной подложке снижали их активность,

тогда как селективность по отношению к ТГФС повышалась [69]. Комбинация наночастиц Pd с кислотными центрами Бренстеда, подобными тем, что находятся в SO₃H-группе или цеолитах -ОН-группы, привели к созданию гибридных активных центров [Pd_n-H]⁺, который может способствовать как Pd-, так и кислотнокатализируемым реакциям. Протоны, связанные с поверхностью палладия на этих центрах, приводили к электронно-дефицитной поверхности Pd, сопровождающейся повышенной кислотностью протонов из-за роста электронной плотности на атомах кислорода (ОН⁻, SO₃H⁻) [46].

В работе [70] исследовано влияние природы носителя (различные углероды, оксид алюминия, смешанный оксид MgAl) на активность палладиевых композитов и на направление протекания реакции воднофазного гидрирования ФФ при температуре 423 К и давлении водорода 3 МПа. Было обнаружено, что композиты на углеродной основе являются наиболее активными, и достигается почти полная конверсия ФФ. В присутствии этих композитов реакция протекает преимущественно по двум параллельным путям с участием воды в зависимости от природы углеродного носителя: композиты, нанесенные на углеродные наноглобулы селективны к 4-оксопентаналу (селективность примерно до 63%), в то время как композиты, нанесенные на углеродные нанотрубки, дают в основном циклопентанон (селективность до 57%). Палладиевые композиты на основе оксидных носителей (γ-Al₂O₃, MgAlO_x) менее активны при воднофазном гидрировании ФФ по сравнению с композитами на углеродной подложке, и полной конверсии ФФ не происходит (только до 55%). В присутствии композитов, приготовленных с использованием основного носителя (т.е. оксида MgAl), не происходит реакций с участием воды и основными продуктами являются ФС и ТГФС. Согласно результатам определения характеристик композитов, выявленные различия в свойствах палладиевых композитов обусловлены влиянием природы носителя на образование и диспергирование наночастиц Pd, а также различиями в структуре и кислотно-основных свойствах носителей. Оптимальные условия для воднофазного гидрирования ФФ до ФС составили: температура - 150°C, давление водорода - 3.0 МПа, время реакции - 1 час. При этих условиях была достигнута селективность по ФС 48.6% при конверсии ФФ 62.9%.

Авторы [71] сообщили о синтезе наночастиц Pd на различных носителях (MCM-41, TiMCM-41, ZrMCM-41, SnMCM-41, SiO₂, Al₂O₃) методами химического осаждения. Полученные композиты были исследованы в селективном гидрировании ФФ, полученного из биомассы. Различное распределение продуктов было тесно связано с типом носителя, а также с прочностью взаимодействия между фурановым кольцом и металлической поверхностью. Было обнаружено, что наночастицы Pd, нанесенные на аморфные носители (SiO₂, Al₂O₃), эффективны для синтеза ФС. Pd катализаторы, нанесенные на мезопористые носители (TiMCM-41, ZrMCM-41, SnMCM-41), были высокоселективными для получения ФС и ТГФС. Максимальная селективность по ФС была достигнута в присутствии 5% Pd/SiO₂ и составила 81% при конверсии ФФ 32% (условия реакции: растворитель – октан, 140 °С, PН₂ 3МПа, 3 часа).

Относительно адсорбции ФФ на палладию, общепризнано, [72] что ФФ обычно адсорбируется на Pd (111) фурановым кольцом, лежащим на поверхности в конфигурации η²-(C,O)-альдегида (Рисунок 1.10), высокая температура реакции индуцирует изменение конформации до η¹-(C)-ацильных форм.

Таким образом, получение ФС из ФФ на монометаллических композитах на основе Pd показывает низкую селективность, поскольку других реакций (декарбонилирования, гидрогенолиза и кольцевого гидрирования) практически невозможно избежать. Соответственно, лишь несколько исследований, проведенных на композитах на основе Pd, сосредоточены на гидрировании ФФ до ФС. Однако, в обзоре [18] было показано, что композиты на основе Pd (5wt%Pd/C, 5wt%Pd/Al₂(SiO₃)₃, 5wt%Pd/Al₂O₃ и др.) могут быть эффективными для этой реакции при условии, что загрузка Pd, температура реакции и давление водорода не слишком высоки (как правило, загрузка Pd ≤ 5 мас.%, T ≤ 220 °С, P ≤ 5 МПа).

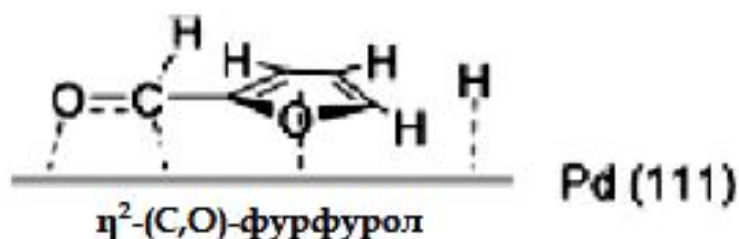


Рисунок 1.10 - Адсорбция ФФ на Pd (111)

В работе [73] селективное гидрирование ФФ ($C=O$ по сравнению с $C=C$) изучалось с использованием нескольких композитов Pd/TiH_2 с различными нагрузками Pd . Среди изученных композитов $0.5Pd/TiH_2$ показал 73%-ную селективность к ФС при 100% конверсии ФФ. Дефекты TiH_2 , размер частиц и электронное состояние Pd объясняют уникальные адсорбционные свойства ФФ и, таким образом, приводят к высокой селективности по отношению к ФС. Для композита $0.5Pd/TiH_2$, ФФ предпочтительно адсорбировался своей группой $C=O$ на дефектных/кислородных вакантных участках носителя и на границы раздела металлическая частица - носитель, и это было благоприятно для селективного гидрирования $C=O$ с получением ФС. Однако для $3Pd/TiH_2$ наблюдались более крупные частицы Pd и меньшее количество дефектов на поверхности, поэтому ФФ предпочтительно адсорбировался на частицах Pd своим фурановым кольцом по сравнению с адсорбцией $C=O$ на дефектах границы раздела, что снижает селективность ФС.

Данные результаты дают информацию для дальнейшего понимания и контроля селективности продукта при селективном гидрировании с учетом участков межфазных дефектов и вариантов адсорбционных взаимодействий.

Из благородных металлов для гидрирования ФФ было исследовано множество гетерогенных композитов на основе Cu [74] и Ni [75]. Композиты на основе Ni [14, 18, 75] известны своими хорошими свойствами гидрирования, но из-за сильного взаимодействия между фурановым кольцом и участком Ni [76] большинство композитов на основе Ni вызывают глубокое гидрирование до ТГФС. Вместе с тем, известно о применении Ni Ренея, Co Ренея и Cu Ренея в гидрировании ФФ, но эти композиты проявляют низкую активность или/и низкую селективность. Кроме этого, известно и о использовании Cu/C , Ni Ренея, аморфном сплаве никеля и смешанных оксидах меди и цинка с Al , Mn и Fe для производства ФС [77]. Также общеизвестно, что медь (Cu) является дешевым металлом, который нелегко дезактивировать, поэтому она все больше привлекает внимание в области катализа, более того, поверхность $Cu(111)$, как оказалось, имеет самую низкую поверхностную энергию и представляет собой наиболее стабильную поверхность [78]. Соответственно, для обеспечения всестороннего понимания каталитической конверсии ФФ на поверхности $Cu(111)$ крайне необходим поиск всех возможных

путей катализируемого гидрирования и декарбонилирования (дезоксигенирования) ФФ [79]. В данный момент Cu(111) возможно использовать для получения такого продукта, как 2-МФ, тогда как ФС образуется в небольших количествах [80].

Другими авторами [81] было изучено гидрирование ФФ в жидкой фазе до ФС и ТГФС с использованием композита Ni/AC-SO₃H (AC - активированный уголь), который был приготовлен и активирован методом восстановления в жидкой фазе. Этот функционализированный никелевый композит продемонстрировал улучшенные каталитические характеристики для селективного гидрирования ФФ, при котором авторами была получена почти 100% селективность по ФС (< 80°C) и ТГФС (> 100°C) с полной конверсией соответственно. Что еще более важно, конверсия гидрирования ФФ в ФС также может достигать почти 100% при оптимальных условиях (140°C, 4 ч). Влияние -SO₃H оценивали и систематически анализировали с помощью сочетания условий реакции и физико-химических методов.

Медь обычно используют в форме хромита Cu или в виде композитов на носителях, которые проявляют высокую селективность по отношению к ФС вследствие более выгодного применения Cu для связывания C=O по сравнению с C=C. Ni-композиты демонстрируют различное распределение продуктов в сравнении с Cu, причем первые лучше работают Cu композиты. Далее происходит декарбонилирование, которое включает в себя открытие фуранового кольца.

Исследовано [17] получение ФС в результате гидрирования ФФ в газовой фазе (250°C) на композитах Cu/SiO₂, приготовленных различными способами. На текстурные свойства и состояние меди в прокаленных образцах, очевидно, повлияли методы синтеза. Кроме того, было обнаружено, что эффективность гидрирования ФФ в значительной степени зависит от методов синтеза композита. Характеризация композитов показывает, что особенности гидрирования ФФ связаны с площадью поверхности доступной металлической меди, структурой, а также наличием частиц Cu⁺ в активированных образцах. Наилучшие результаты использования композита Cu/SiO₂-EA (ammonia evaporation method) (конверсия ФФ составила 85.2%, селективность ФС составила 99%) объясняются высокой дисперсностью меди, доступной площадью поверхности металлической меди, объемом пор, а также более высоким соотношением Cu⁺/(Cu⁺+Cu⁰). Подтверждение

полученных результатов было показано в работе [82], в которой авторы проводили сравнение адсорбции ФФ и H_2 на поверхностях Cu(111), CuO(100) и Cu₂O(100). Проведенное исследование убедительно демонстрирует, что Cu₂O(100) был самым активным веществом с высокой энергией адсорбции для ФФ и низким барьером миграции для диссоциированных атомов Н, что приводит к высокой активности при гидрировании ФФ.

Интересные результаты представлены в работе [83], в которой авторы предлагают синтез наночастиц меди в микро- и мезопорах носителя SBA-15. Полученный композит Cu/SBA-15, с размером наночастиц меди менее 10 нм, обладает высокой активностью (конверсия ФФ 88%) и селективностью (98%) при жидкофазном гидрировании ФФ с получением ФС (условия реакции: растворитель – циклопентилметилэфир, 150°C, P_{H₂} 2МПа, 2 часа).

Подбирая необходимые условия для селективного проведения гидрирования ФФ до ФС, необходимо принимать во внимание и адсорбцию реагентов на поверхности меди. Как экспериментальные, так и теоретические наблюдения показали [84], что ФФ предпочтительно адсорбируется перпендикулярно на поверхности Cu через одиночную пару атомов кислорода в режиме связывания η^1 -(O)-альдегид, в то время как взаимодействие С с Cu оказалось сравнительно слабым. Более того, расчеты DFT выявили два сценария начальной атаки атома Н на карбонильную группу, адсорбированную на поверхности Cu (Рисунок 1.11): а) возможно первичное взаимодействие Н с атомом С карбонильной группы с получением адсорбированного алкоксидного промежуточного продукта или б) возможно первичное взаимодействие Н с атомом О карбонильной группы с получением адсорбированных гидроксильных промежуточных продуктов. Исследование показало, что энергетический барьер активации для взаимодействия Н с атомом О карбонильной группы (гидроксильные промежуточные продукты, стабилизированные за счет фуранового кольца) был ниже по сравнению с взаимодействием Н с атомом С карбонильной группы (алкоксидный промежуточный продукт). Такое возможное взаимодействие приводит к селективному гидрированию карбонильной группы до гидроксильной.

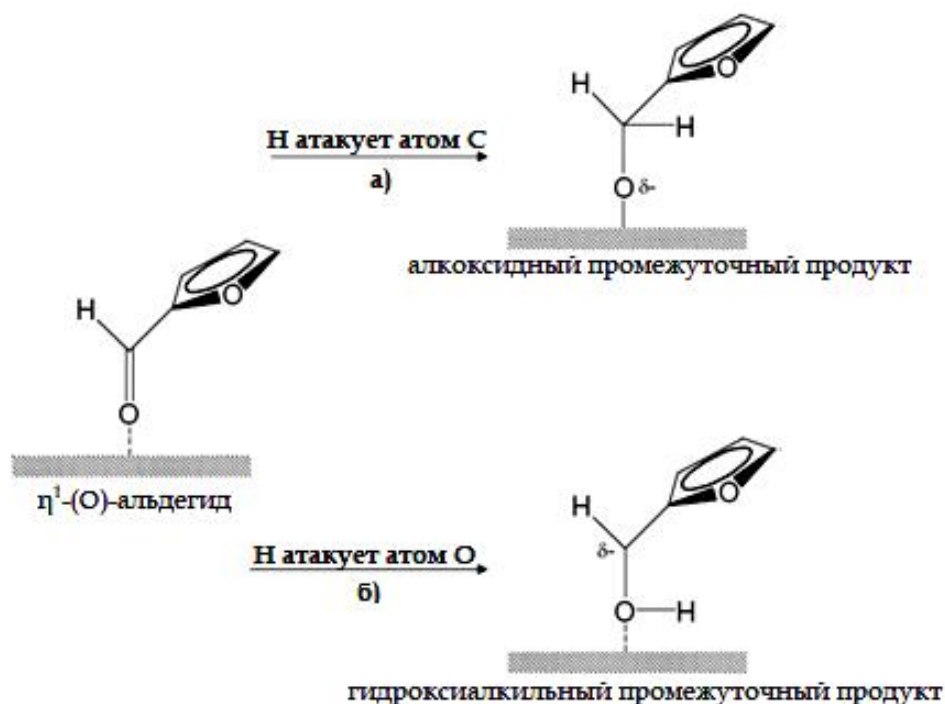


Рисунок 1.11 - Представление для первичного взаимодействия Н на поверхность η^1 -(O)-альдегидного промежуточного адсорбента на поверхности Си

Таким образом, в присутствии композитов гидрирования ФФ на основе как благородных металлов, так и неблагородных металлов, помимо целевого продукта ФС, возможно получение и ряда побочных продуктов в результате реакций декарбонилирования, гидрирования фуранового кольца и др. В последнее время большую актуальность приобретает создание биметаллических композитов для формирования каталитически активных центров селективного гидрирования ФФ до ФС.

1.2.5 Биметаллические каталитические системы в жидкофазном гидрировании фурфурола

Во многих исследованиях сообщается, что биметаллические композиты обладают отличными композитными свойствами и лучшей производительностью по сравнению с монометаллическими композитами [85]. Есть возможность, разработать недорогие биметаллические композиты. Для жидкофазного

гидрирования ФФ растворитель также играет важную роль в скорости реакции и распределении продуктов, например, композиты MgO-ZrO₂ [86], Co-B [87] и Ni-Cu [88] показали высокую селективность к ФС, но слабую активацию Н₂ и низкую стабильность. Также имеет большое значение возможность повторного применения композита в промышленных процессах, так как происходит потери частиц композита при использовании обычных методов (таких как фильтрация или центрифугирование)[89].

При исследовании Pt-Co/TiO₂ композитов в гидрировании ФФ Tolek W. с коллегами [90] установили, что добавление Co посредством совместной пропитки на композитах Pt/TiO₂ улучшило как конверсию ФФ, так и селективность по отношению к ФС. Модификация Pt/TiO₂ добавлением Co помогла увеличить конверсию ФФ и селективность по ФС с нарастанием загрузки Co до 0.2 мас.%, при которой в течение 2 ч. реакции ФФ полностью превращался в ФС, а селективность по ФС составила до 97.5%. Благодаря фазовому составу анатаза TiO₂, высокой дисперсности Pt и более сильному взаимодействию между металлами и носителем, образование Pt-Co/TiO₂ с помощью одностадийного пламенного пиролиза привело к снижению конверсии ФФ.

Авторами [91] были получены биметаллические PtSn композиты, содержащие различные количества олова, с помощью контролируемых поверхностных реакций и использованы в процессе жидкофазного гидрирования ФФ. Все изученные системы позволили получить ФС с высокой селективностью (96-98%). Побочный продукт был обнаружен, когда использовали спиртовой растворитель, в результате реакции между ФС и растворителем. Неспиртовые и неполярные растворители привели к резкому сокращению активности.

Биметаллические PtSn композиты показали определенную дезактивацию (25% за 3 цикла), но все же оказались весьма селективными к ФС. Наиболее эффективными оказались композиты с низким содержанием олова (PtSn0.3).

Достаточно часто в селективном жидкофазном гидрировании ФФ используют композиты на основе Pd. Так, авторами [92] были получены *in-situ* нанокompозиты Cu-Pd/C, которые продемонстрировали наилучшие характеристики с полной конверсией ФФ и селективностью по ФС 98.1%. Основываясь на приведенных данных и предыдущих исследованиях, был предложен вероятный

механизм реакции гидрирования ФФ с композитным переносом в ФС, как показано на рисунке 1.12 [92]. Варьирование условий реакции показало, что селективность ФС в значительной степени зависит от содержания Cu. Основным механизмом показал, что Pd в сплавах Cu-Pd в основном способствует конверсии ФФ за счет усиления адсорбции водорода, в то время Cu служит для повышения селективности ФС; сплавы Cu-Pd функционируют синергетически. Испытания на выщелачивание и рециркуляцию показали превосходную стабильность композита Cu-Pd/C.

Авторами [93] была изучена газофазная конверсия ФФ в водороде на биметаллических Pd-Cu композитах на основе кремнезема. При коротких временных интервалах конверсия 2-метилпентанала дает в основном пентан (декарбонилирование), но при более длинных временных интервалах основным продуктом становится диметилпентиловый эфир (этерификация). При добавлении Cu, как активность, так и селективность декарбонилирования снижаются, в то время как селективность к гидрированию и этерификации увеличивается. В отличие от 2-метилпентанала, конверсия ФФ не дает продуктов этерификации за любое время в диапазоне температур 210-250°C, а только приводит к получению фурана путем декарбонилирования. Предполагается, что присутствие ароматического кольца в молекуле ФФ оказывает заметное влияние на ингибирование образования алкоксидного поверхностного промежуточного продукта, который требуется в реакции этерификации. Расчеты на основе теории функционала плотности были проведены для лучшего понимания различий во взаимодействиях молекулы с поверхностью между альдегидами и поверхностью Pd-Cu. Механизмы реакции и результирующая селективность по отношению к возможным путям реакции (гидрирование/этерификация/декарбонилирование) обсуждаются с точки зрения относительной стабильности поверхностных соединений η^2 -(C,O) и ацильных поверхностных соединений, встречающихся на различных металлических поверхностях.

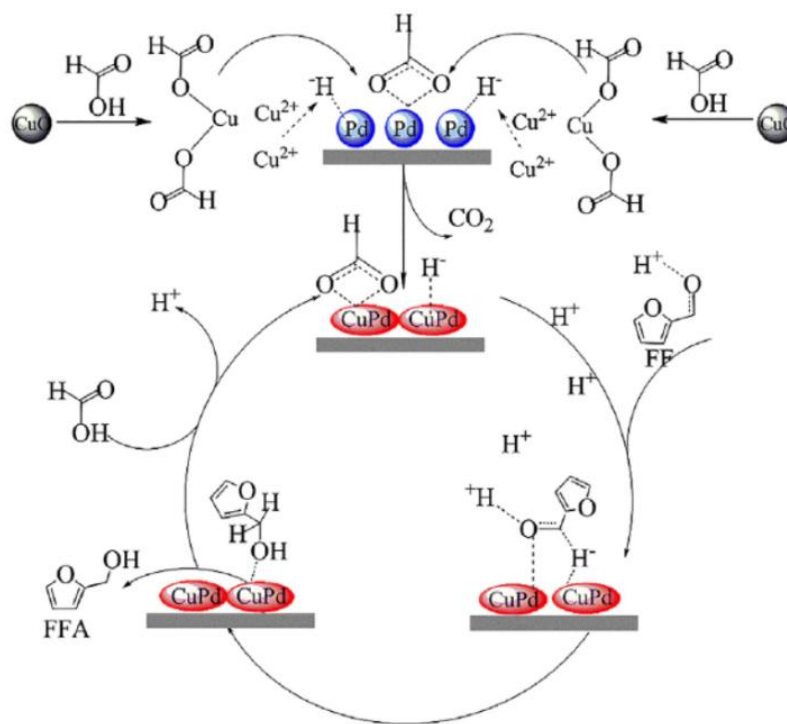


Рисунок 1.12 - Механизм реакции композитного переноса гидрирования ФФ в ФС [92]

В работе [94] основной целью было исследование влияния меди в биметаллических композитах Pd–Cu на активность и селективность образования ФС. Наилучшие каталитические характеристики показали композиты, приготовленные безэлектродным способом нанесения покрытия. Исследования по скринингу композитов показали, что функция как металла, так и носителя имели решающее значение для повышения селективности к ФС. Основные различия между образцами с разными нагрузками Cu объясняются изменениями между монометаллическими участками Pd⁰ и, вероятно, тесно взаимодействующими биметаллическими каталитическими центрами Pd⁰–Cu₂O на поверхности. Авторы предположили, что гидрирование карбонильной группы в основном происходит на месте, связанном с ионами Cu²⁺. На этих участках карбонильная группа поляризована, облегчая перенос водорода из соседних Pd–H центров. Для селективного получения ФС желательны более слабые взаимодействия между фурановым кольцом и поверхностью активных металлических частиц. Среди всех отобранных биметаллических Pd–Cu композитов, нанесенные на MgO или

$\text{Mg}(\text{OH})_2$, полученные модифицированным методом безэлектродного нанесения покрытий, показали самую высокую конверсию и селективность по отношению к ФС. При гидрировании ФФ в присутствии композита $5\% \text{Pd}-5\% \text{Cu}/\text{MgO}$ наблюдалась почти полная конверсия и селективность по ФС выше 98%. Это было достигнуто при температурах реакции $110-130^\circ\text{C}$ и давлении водорода $0.6-0.8$ МПа.

В работе [16] было изучено гидрирование ФФ в присутствии биметаллических композитов Co-Pd и Cu-Pd , нанесенные на SiO_2 . Оба нанесенных композита показали высокую реакционную способность по сравнению с чистому Pd при гидрировании ФФ. Для согласования с теоретическими положениями, авторами была предложена кинетическая модель, основанная на механизме Ленгмюра-Хиншелвуда. Модель Ленгмюра-Хиншелвуда, как правило, является хорошим приближением для описания кинетики этой реакции. Модель может рассматривать конкурентную и неконкурентную адсорбции, а также диссоциативную и не диссоциативную адсорбцию реагентов. В тех случаях, в которых водород используют в большом избытке, его парциальное давление остается по существу неизменным, и это, как правило, включается в константы реакции. Кроме того, в кинетическую модель можно представить одним или двумя видами адсорбционных центров. Кинетическая модель биметаллических композитов объясняется тем, что происходит повышенная реакционная способность и уменьшение покрытия водорода на поверхности композита по сравнению с чистым Pd композитом во время реакции, высвобождая больше доступных активных центров для поверхностной реакции или адсорбции ФФ. Также было изучено влияние концентрации кислородных вакансий на селективность продукта гидрирования ФФ. Предполагается, что кислородные вакансии могут координироваться с кислородсодержащими функциональными группами для облегчения реакций дезоксигенирования или взаимодействовать с ароматическим кольцом для облегчения реакций гидрирования кольца.

Проведено исследование жидкофазного гидрирования ФФ в водном растворе на композитах Pd, Cu и Pd-Cu [95] и сделаны следующие выводы: 1) на 5% композите Pd/ Al_2O_3 получают ФС, который затем гидрируется до ТГФС. Вероятно, это связано с активацией H_2 на поверхности палладия и образованием частиц водорода, активных при восстановлении двойных связей $\text{C}=\text{C}$ в кольце ФС. В

отличие от газофазного гидрирования ФФ, образование фурана не наблюдалось. 2) В то время как добавление меди лишь незначительно влияет на активность палладиевых композитов, оно значительно изменяет их селективность. По мере увеличения количества меди, вводимой в палладиевые композиты, их селективность по отношению к ФС также возрастает. 3) Легирование палладия медью, подтвержденное методами ДРЛ, TPR-H₂ и ИК-спектроскопией, может быть причиной изменения селективности биметаллических композитов Pd–Cu/Al₂O₃ по ФС при гидрировании ФФ.

Авторы исследовали PdCu одноатомные сплавы, нанесенные на оксид алюминия в селективном гидрировании ФФ до ФС [96]. Одноатомные композиты служат для контроля ценных металлов в гетерогенных композитах, где все активные центры доступны для каталитических реакций. Это особый класс атомо-эффективных одноузловых композитов, в которых следовые концентрации атомов Pd (0.0067 мас.%) вытесняют поверхностные центры Cu на наночастице-носителе. Подтверждено EXAFS, что атомы Pd полностью координированы с Cu, с длиной связи Pd-Cu, идентичной длине связи Cu-Cu. Эти композиты улучшают конверсию ФФ в ФС по сравнению с монометаллическими композитами, поскольку они обладают преимуществами композитов Cu (высокая селективность, но низкая активность) и Pd (превосходная активность, но низкая селективность), что делает их оптимальными композитами для экологически эффективного композитного процесса.

Благородные металлы являются дорогостоящими, поэтому многие исследователи пытаются найти альтернативу этим металлам. Авторы [85] синтезировали композиты на основе металлов Ni и Fe на оксиде кремния (SiO₂). По сравнению с монометаллическим композитом Ni/SiO₂ активность увеличилась в восемь раз, а селективность к ФС увеличилась с 50% до 91.7% по сравнению с биметаллическим композитом Ni₃Fe₁/SiO₂. Кроме того, эффект растворителя является значительным с точки зрения каталитической активности и распределения продуктов. Протоновые растворители, особенно спирты, способствовали самой высокой скорости реакции и селективности ФС. Побочный продукт ТГФС, образующийся в результате гидрирования, был почти полностью ингибирован из-за конкурентной адсорбции при использовании метанола в качестве растворителя.

При оптимизированных условиях композит $\text{Ni}_3\text{Fe}_1/\text{SiO}_2$ показал при 100% конверсию, 96.5% селективность по отношению к ФС в метаноле, что намного лучше, чем у большинства известных композитов из благородных металлов.

При рассмотрении других композитов из неблагородных биметаллов авторами [37] были получены такие биметаллические композиты $\text{Cu-Ca}/\text{SiO}_2$ золь-гель-методами и методами пропитки. По сравнению с композитом $\text{Cu-Ca}/\text{SiO}_2$, полученным методом пропитки, композит $\text{Cu-Ca}/\text{SiO}_2$, полученный золь-гель методом, показал более высокую дисперсность меди и более высокую активность. Кроме того, оба композита показали высокую селективность при гидрировании ФФ в ФС.

Авторами Weerachawanasak P. и др. [97] были разработаны биметаллические композиты $\text{Ni-Cu}/\text{SiO}_2$ с различным содержанием Cu (2-5 мас.%) для жидкофазного селективного гидрирования ФФ до ФС. Среди них биметаллические $2\%\text{Ni} \times \% \text{Cu}/\text{SiO}_2$ ($\times = 2.5$) композиты показали лучшие каталитические характеристики, чем монометаллические $2\%\text{Ni}/\text{SiO}_2$ и $2\%\text{Cu}/\text{SiO}_2$. Более того, биметаллический $2\%\text{Ni}-5\%\text{Cu}/\text{SiO}_2$ композит показал наилучшие каталитические характеристики с 94% конверсией ФФ и 64% селективностью по ФС. Синергетический эффект частиц сплава NiCu , присутствующих на биметаллических композитах $\text{Ni-Cu}/\text{SiO}_2$, изменяет конфигурацию адсорбции ФФ на поверхности композита, что приводит к высокой каталитической эффективности при жидкофазном селективном гидрировании ФФ до ФС.

Наночастицы металлов также могут быть синтезированы в сшитых полимерных гелях [102]. Однако из-за внутренней полидисперсности размеров пор в гелях практически невозможно обеспечить точный контроль над морфологией наночастиц, что приводит к образованию неоднородных частиц. Поскольку размер наночастиц может оказывать существенное влияние на свойства материала, контролируемое узкое распределение по размерам является основной целью современных методов получения наночастиц. Эту проблему можно было бы решить, если бы можно было использовать наноструктурированную полимерную матрицу для регулирования степени образования наночастиц металла. Отличными примерами четко определенных наноразмерных полимерных матриц являются мицеллы, образованные молекулами блок-сополимера в селективном растворителе.

В этом случае мицеллы служат «нанореакторами» для высоко контролируемого получения наночастиц. Недавно были проведены исследования по использованию микродоменов блок-сополимеров, разделенных микрофазой, для контроля роста наночастиц без использования растворителя [102-103].

Таким образом, можно сделать вывод о том, что биметаллические композиты являются более активными и стабильными, чем монометаллические. Конверсия и селективность повышается с добавлением второго металла в композит.

1.3 Сверхсшитый полистирол и композиты на его основе

Тип носителя композита также играет важную роль в гидрировании ФФ. Некоторые носители композитов имеют кислотные центры (кислоты Льюиса), такие как γ - Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , SiO_2 и Al-SBA-15, оксиды основных металлов (MgO и ZnO) и карбонаты основных металлов (CaCO_3), которые способствуют поляризации карбонильной связи ФФ и которые могут активно участвовать в одном из путей реакции. В некоторых исследованиях также использовались более нейтральные носители, такие как углерод [97].

Как известно, ввиду своей высокой активности монометаллические и биметаллические композиты, нанесенные на различные носители (SiO_2 [17, 37, 76, 84, 85, 93, 97], Al_2O_3 [23, 38, 95], MgO [36, 74, 86; 87], ZnO [32], TiO_2 [34, 90], СПС [99, 100] природный сепиолит и др.) могут повышать, либо понижать свою активность в различных химических процессах. В настоящее время все большую популярность проявляют полимерные носители.

СПС может быть использован для преимущественной адсорбции малых молекул [101]. СПС - это класс сшитых полимеров, характеризующийся уникальной топологией и необычными свойствами. СПС состоит из наноразмерных жестких микро- и мезополостей. Этот материал может выступать в качестве наноструктурированной матрицы, которая управляет ростом частиц. Интересным наблюдением является то, что тип полимерной матрицы играет важную роль в образовании наночастиц, контролируя размер, форму и, следовательно, свойства полученных наночастиц.

СПС обязаны своими удивительными и практически полезными свойствами необычной структуре, которая определяется условиями формирования полимерной сети. СПС обычно получают путем интенсивного сшивания полистирольных цепей в растворе или в набухшем состоянии с конформационно-жесткими мостиками. Такие жесткие мостики дифенилметанового типа образуются на сольватированных полистирольных цепях с монохлордиметилловым эфиром [104-105].

Благодаря высокой плотности сшивания, которая может превышать 100%, СПС состоит из жестких наноразмерных полостей. Преимуществами сверхсшитых полимеров являются чрезвычайно высокие площади внутренней поверхности (обычно в диапазоне 1000 м²/г) и их способность набухать в широком спектре различных растворителей, даже термодинамически бедных, например, в воде. Такая универсальность значительно облегчает включение различных наночастиц в СПС. Авторами [106] разработана процедура формирования наночастиц Pd в матрице СПС. Реакция кросс-сочетания Сузуки проводилась как в воде, так и в органических растворителях, а композит Pd был одинаково эффективен с арилбромидами и хлоридами и мог использоваться повторно несколько раз.

СПС применяется, как носитель композитов и для других реакций, например, получение стеариновой кислоты. Авторами [107] был синтезирован композит на основе Pd, который включен в сверхсшитую полистирольную матрицу. Выявлено, что использование Pd/СПС позволяет конвертировать стеариновую кислоту с выходом гептадекана до 97%. Характеристика композита показала образование довольно крупных частиц металла на внешней поверхности носителя (~32 нм) и в порах носителя (~12.5 нм). Такой композит, однако, пригоден при проведении декарбоксилирования в атмосфере водорода из-за его устойчивости к дезактивации СО, образующимся в результате реакции сдвига водяного газа. Авторами была предложена подробная кинетическая модель, учитывающая также начальный индукционный период, способная адекватно описать экспериментальные зависимости концентрации реагента от времени реакции, начальной концентрации субстрата, температуры и давления водорода.

Кроме этого, СПС также используется для композитов, с помощью которых получают D-глюкозу. Авторы данной работы [108] исследуют включение Ru(IV) в матрицу СПС, а также формирование и каталитические свойства полученных в нем

наночастиц рутения. Тестируемая реакция, окисление D-глюкозы, представляет как фундаментальный, так и технологический интерес.

В 2001 году был опубликован первый пример композитов на основе пористых органических полимеров, в которых частицы PtN были сформированы в микропорах СПС [109].

Внутренняя морфология СПС схематично показана на рисунке 1.13.

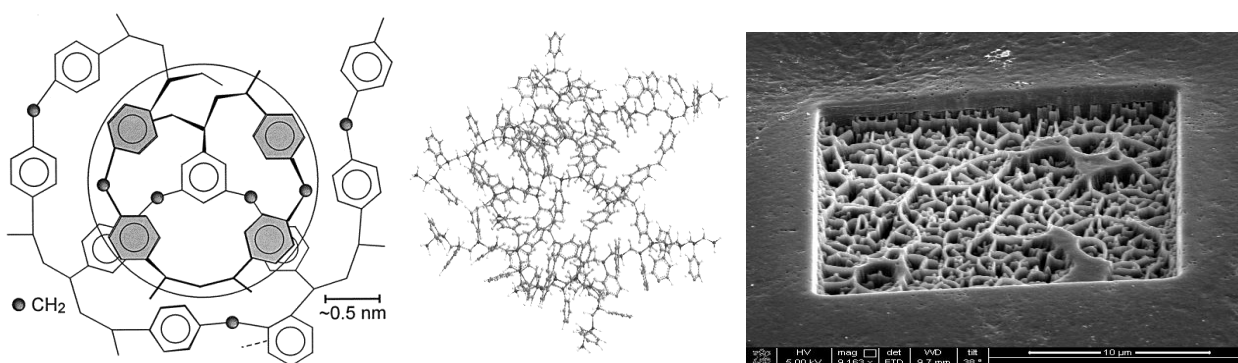


Рисунок 1.13 - Схематическое изображение внутренней сети СПС. Пятнистые фенильные кольца расположены в другой плоскости по отношению к непятнистым кольцам в сшитом материале, а круг обозначает предполагаемую полость, в которой могут расти наночастицы металла

Микропоры СПС (~2 нм, без функциональных групп) позволили стабилизировать наночастицы Pt размером 1.3 нм за счет ограничения количества прекурсора в порах. Эти композиты показали каталитическую активность при окислении L-сорбозы до 2-кето-L-гулоновой кислоты с селективностью 98% при 100% конверсии. Когда использовали коммерческий СПС с иерархической пористостью (Purolite), размер наночастиц Pt находили в диапазоне 1.5-1.7 нм, что указывало на то, что происходило образование наночастиц в микропорах, в то время как перенос массы был значительно облегчен за счет мезо- и макропор, что приводило к гораздо более высокой активности композита [110]. В случае наночастиц Pd, образованных в иерархических СПС, размеры наночастиц и каталитические свойства при окислении D-глюкозы сильно зависели от типа прекурсора Pd, отдавая предпочтение сравнительно гидрофобным комплексам, таким как $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$, $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ и ацетат Pd [111, 112], в то время как

полярные соли Pd (Na_2PdCl_4) производили большие наночастицы Pd из-за несовместимости с полимерной матрицей [113]. В последние годы для композитного образования наночастиц активно использовались пористые органические полимеры с иерархической пористостью, а также исключительно микро- или мезопористые полимеры.

Для лучшего контроля образования наночастиц и каталитических свойств использовали иерархические СПС, содержащие микро-, мезо- и макропоры и функционализированные аминогруппы [114-116]. Это позволило модифицировать каталитические наночастицы и обеспечить высокую каталитическую активность и стабильность при гидрировании 2-метил-3-бутин-2-ола, кросс-сочетании по Сузуки 4-броманизола и фенилбороновой кислоты, гидролитическом гидрировании целлюлозы. Однако в случае биметаллических наночастиц Au-ядро/Pd-оболочка [115] ни микропоры, ни мелкие мезопоры не контролировали формирование наночастиц, поскольку размеры наночастиц превышали 20 нм. Это может быть связано с прекурсором полярного золота (HAuCl_4), который был плохо совместим с СПС и, зародышеобразование которого, определяло положение и размеры наночастиц ядро-оболочка.

На основании литературных данных были сделаны следующие выводы:

1) Преобразование биомассы и ее производных соединений в топливо и различные химические вещества является одной из наиболее привлекательных альтернатив замене ископаемых ресурсов. ФФ - потенциальная платформа для биотоплива и химических веществ, может быть получен кислотнo-катализируемым гидролизом и дегидратацией пятиуглеродных сахаров, которые получают из гемицеллюлозы, представленной в лигноцеллюлозной биомассе, или может быть получен в био-масле быстрым пиролизом биомассы. С коммерческой точки зрения, наиболее важным производным ФФ является ФС. ФС как одно из основных соединений, получаемых селективным гидрированием ФФ, может применяться в качестве растворителя, а также имеет широкий спектр применения для производства смол, ароматизаторов, компонентов моторных топлив фармацевтических средств.

2) Возможно создание нетоксичного композита гидрирования ФФ, который не будет содержать Cr. Наиболее распространенными являются композиты на основе Pd, Pt и Ru. Pd – и Pd-Cu-содержащие композиты являются наиболее эффективными и селективными при гидрировании ФФ для получения ФС. Природа растворителя сильно влияет на конверсию исходного вещества и селективность основного продукта, а также влияет на образование побочных продуктов реакции. Наиболее эффективным растворителем при гидрировании ФФ оказался пропанол-2. Для палладиевых композитов было установлено влияние природы носителя на активность и селективность. Композит на основе меди показал хорошие результаты только в газовой фазе. На монометаллических композитах трудно достигнуть высокой селективности. Введение второго металла способствует повышению селективности.

3) Тип носителя композита также играет важную роль в гидрировании ФФ. Носители часто включают активные центры, которые способствуют поляризации карбонильной связи ФФ и которые могут активно участвовать в одном из путей реакции. СПС показал себя наиболее эффективным носителем в реакции гидрирования ФФ. Немногие из различных носителей имеют сразу все три типа пор, по сравнению с СПС.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1 Реактивы и материалы

В работе использовали следующие химические реактивы: СПС Macronet MN 270/3860 типа 2/100 был приобретен у Purolite Inc. (Великобритания), он был очищен промывкой водой и сушкой в вакууме; ацетат палладия ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 > 98\%$), бис(ацетонитрил)хлорид палладия ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2, >99\%$), ацетат меди ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} > 98\%$), ФФ (99%), ФС (98%); пропанол-2 ($\geq 99.5\%$), ТГФ ($\geq 99.9\%$), метанол (99.5%), карбонат натрия ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \geq 99\%$), были приобретены у Sigma-Aldrich и использовались без очистки; водород технический ГОСТ 3022-80 марки А, азот высший сорт ГОСТ 9293-74. Дистиллированную воду очищали с помощью системы очистки воды Elsi-Aqua.

2.2 Методики приготовления композитов на основе сверхсшитого полистирола

2.2.1 Методика приготовления Pd-содержащих композитов

Pd-содержащие композиты были приготовлены методом пропитки по влагоёмкости. В качестве подложки использовался СПС типа MN-270. 3 г. предварительно обработанных, высушенных и измельченных (<60 мкм) гранул СПС пропитывали раствором прекурсора ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (0.109 г.) или $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.213 г.)), растворенного в 8.5 мл ТГФ при перемешивании. В дальнейшем происходила обработка раствором Na_2CO_3 (0.09 г в 8 мл H_2O). После происходила сушка и отмывка образца до $\text{pH}=7.0$ для $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ и $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и опять сушка. (Была синтезирована серия композитов с разным содержанием Pd: 1%Pd/СПС ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$), 3%Pd/СПС ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$), 5%Pd/СПС ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$) и 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$).

Кроме того, для всех синтезированных композитов было проведено предварительное восстановление в потоке водорода при 275°C в течение 2 ч. После

охлаждения композит хранили в герметичном контейнере при комнатной температуре.

2.2.2 Методика приготовления Cu-содержащих композитов

Cu-содержащие композиты были приготовлены методом пропитки по влагеёмкости. В качестве подложки использовался СПС типа MN-270. 3 г. предварительно обработанных, высушенных и измельченных (<60 мкм) гранул СПС пропитывали раствором прекурсора ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.27 г.)), растворенного в 1 мл метанола, 1 мл дистиллированной воды и 7 мл ТГФ при перемешивании. В дальнейшем происходила обработка Na_2CO_3 (0.25 г. в 8 мл H_2O). После происходила сушка. (Была синтезирована серия композитов с разным содержанием Cu: 1%Cu/СПС ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), 3%Cu/СПС ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), 5%Cu/СПС ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)).

2.2.3 Методика приготовления Pd-Cu-содержащих композитов

Pd-Cu-содержащий композит был приготовлен методом пропитки по влагеёмкости. В качестве носителя использовался СПС типа MN-270. 3 г. предварительно обработанных, высушенных и измельченных (<60 мкм) гранул СПС пропитывали одновременно растворами прекурсоров ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.213 г.) и $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.27 г.)), растворенных в 1 мл метанола, 1 мл дистиллированной воды и 7 мл ТГФ при перемешивании. В дальнейшем происходила сушка, потом обработка Na_2CO_3 (0.25 г в 8 мл H_2O). После происходила сушка и отмывка и опять сушка (Рисунок 2.1). Эти синтезированные образцы обозначались как «as». Восстановление Pd-Cu образцов проводили перед каталитической реакцией в потоке водорода при 275 °С в течение 2 ч. После охлаждения композит хранили в герметичном контейнере при комнатной температуре. Восстановленные образцы обозначаются буквой «r». Содержание Pd и Cu в композитах варьировалось от 1 до 5 мас.% при загрузке, варьируя молярное соотношение Pd:Cu (Таблица 2.1).

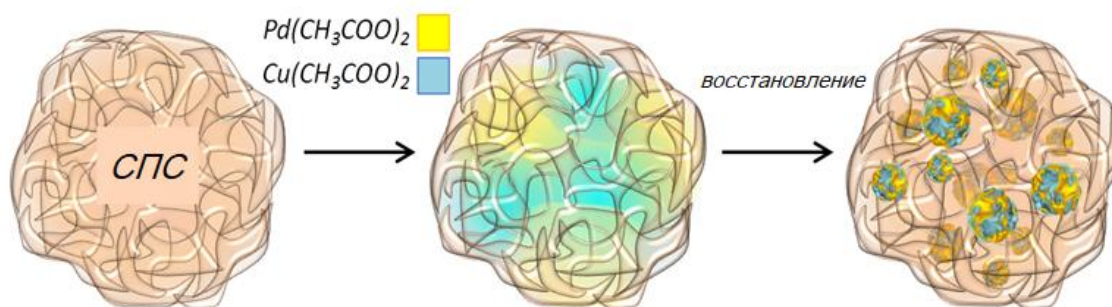


Рисунок 2.1 - Схематическое представление образования наночастиц Pd-Cu в порах СПС

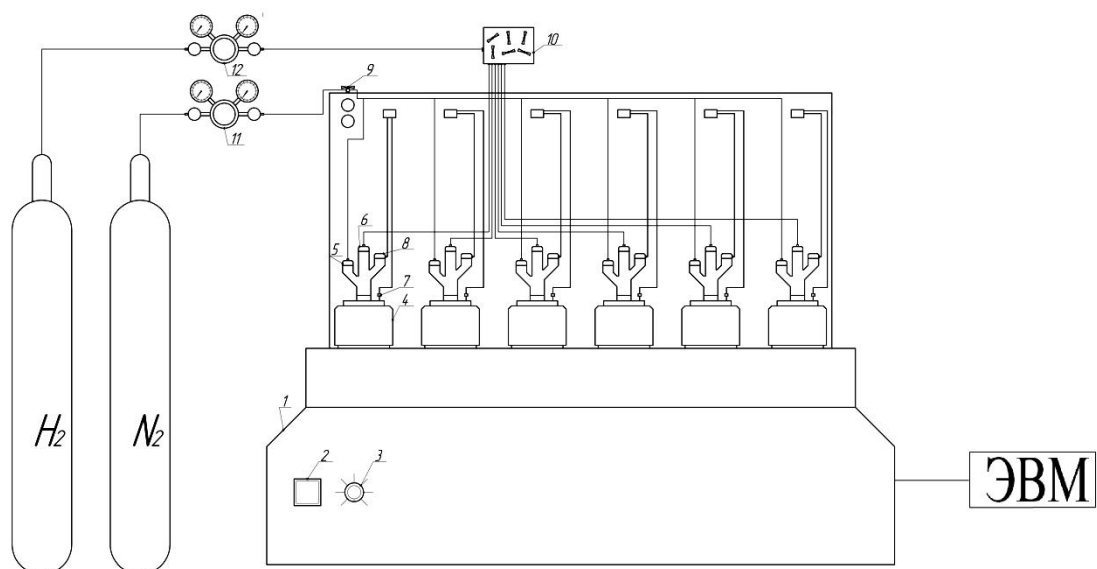
Таблица 2.1 – Массовое и молярное соотношение Pd/Cu для Pd-Cu-содержащих КОМПОЗИТОВ

Композит	Pd/Cu, масс.% (Данные РФА)	Молярное соотношение, Pd:Cu
Pd-Cu/СПС-as	3/3	1:1.7
Pd-Cu/СПС-r	3/3	1:1.7
Pd-Cu/СПС(1)-as	1/1	1:1.7
Pd-Cu/СПС(1)-r	1/1	1:1.7
Pd-Cu/СПС(2)-as	5/5	1:1.7
Pd-Cu/СПС(2)-r	5/5	1:1.7
Pd-Cu/СПС(3)-as	1/5	1:8.4
Pd-Cu/СПС(3)-r	1/5	1:8.4
Pd-Cu/СПС(4)-as	5/1	1:0.33
Pd-Cu/СПС(4)-r	5/1	1:0.33

Для исследования селективного гидрирования ФФ использовались как невосстановленные образцы, так и восстановленные образцы в потоке водорода при 275°C в течение 2 ч. После охлаждения композит хранили в герметичном контейнере при комнатной температуре. Невосстановленные образцы отмечены «as», а восстановленные – «r».

2.3 Установка и методика проведения экспериментов по гидрированию фурфурола

Установка для проведения процесса гидрирования ФФ представлена на рисунках 2.2, 2.3.



1 – основной блок; 2 – тумблер питания; 3 – ручка регулирования частоты оборотов мешалок в «ячейках»; 4 – «ячейки» реактора; 5 – клапан для продувки реакторов азотом; 6 – клапан подачи водорода и отбора проб; 7 – термопара, 8 – манометр; 9 – клапан регулирования подачи азота; 10 – клапан регулирования подачи водорода; 11, 12 – редукторы давления газов, подаваемых в реактор

Рисунок 2.2 – Схема установки реактора Series 5000 Multiple Reactor System (MRS)



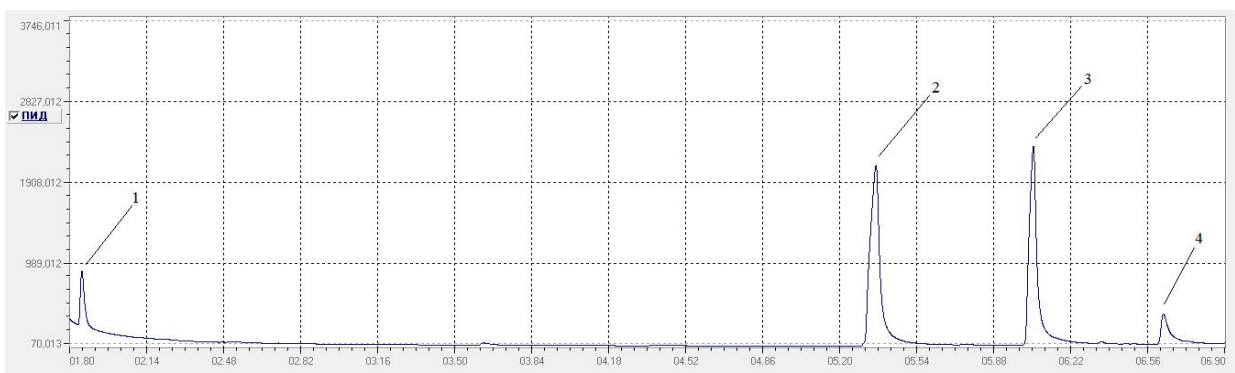
Рисунок 2.3 – Фото реактора Series 5000 Multiple Reactor System (MRS)

Реактор Series 5000 Multiple Reactor System (MRS) представляет собой основной блок 1. На его корпусе находятся тумблер питания 2 и ручка регулирования частоты оборотов мешалок 3 в «ячейках» 4. Основной блок оснащен нагревателями, позволяющими устанавливать свой температурный режим для каждой «ячейки» 4 реактора. Клапан 5 предназначен для продувки реакторов азотом, подача водорода и отбор проб осуществляют через клапан 6. В головной части каждой «ячейки» находятся термopара 7 и манометр 8. Регулирование подачи азота и водорода осуществляют с помощью клапанов 9 и 10 соответственно. Давление газов, подаваемых в реактор, регулируют с помощью редукторов 11 и 12.

Процесс гидрирования проводили при непрерывном перемешивании (скорость перемешивания 200-1500 об./мин.). В ходе реакции отбирали пробы реакционной среды для анализа. Время одного эксперимента составляло 180 мин. В типичном эксперименте 0.1 г. композита Pd диспергировали в 24 мл пропанола-2 и активировали восстановлением в потоке водорода в течение 30 мин при температуре реакции (100-140°C) и давлении (4.0-8.0 МПа) при перемешивании (1000 об./мин.). После этого в реактор загружали 2 мл ФФ и еще 24 мл растворителя.

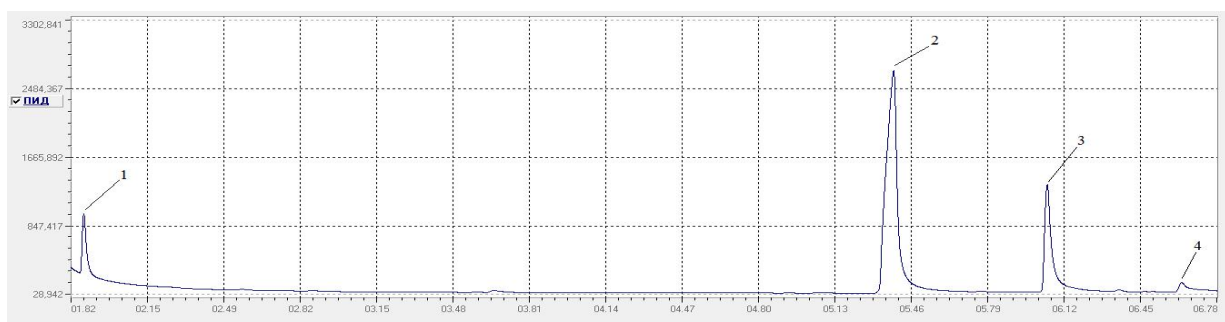
2.4 Анализ продуктов процесса гидрирования фурфурола

Анализ реакционной смеси проводили методом газовой хроматографии (газовый хроматограф «Кристаллюкс-4000М», ООО НПФ «Мета-Хром», г. Йошкар-Ола, Россия) в режиме температурного программирования по программе: температура колонки 50°C, детектор 200°C, испаритель 120°C. Хроматограммы (Рисунок 2.4-2.6) обрабатывались в программе «NetChrom». Был идентифицирован ФФ (исходный субстрат), а также продукты основных и промежуточных реакций - ТГФ, ФС и ТГФС. Идентификация компонентов реакционной смеси проводилась по временам удерживания на хроматограмме, которые определялись отдельно для каждого компонента в процессе калибровки, а мольные доли реагента и продуктов реакции рассчитывались с использованием площадей пиков компонентов реакционной смеси [117].



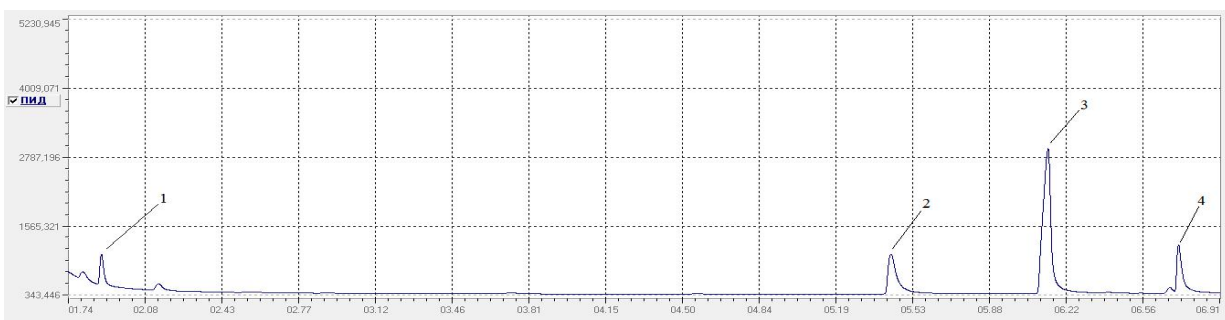
1 – ТГФ; 2 – ФФ; 3 – ФС; 4 – ТГФС

Рисунок 2.4 – Хроматограмма продуктов реакции гидрирования ФФ с помощью 3%Pd/СПС ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$) композита



1 – ТГФ; 2 – ФФ; 3 – ФС; 4 – ТГФС

Рисунок 2.5 – Хроматограмма продуктов реакции гидрирования ФФ с помощью 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) композита



1 – ТГФ; 2 – ФФ; 3 – ФС; 4 – ТГФС

Рисунок 2.6 – Хроматограмма продуктов реакции гидрирования ФФ с помощью Pd-Cu/СПС-г (с масс. мет. 3%) композита

Конверсию ФФ и селективность ФС рассчитывали по формулам (2.1) и (2.2).

$$\text{Конверсия, \%} = \frac{n_{\text{ФФ}}^0 - n_{\text{ФФ}}^s}{n_{\text{ФФ}}^0} \times 100\%, \quad (2.1)$$

$$\text{Селективность, \%} = \frac{n_{\text{ФС}}}{n_{\text{ФФ}}^0 - n_{\text{ФФ}}^s} \times 100\%, \quad (2.2)$$

где $n_{\text{ФФ}}^0$ – исходное количество молей ФФ, $n_{\text{ФФ}}^s$ – оставшийся количество молей ФФ, $n_{\text{ФС}}$ – количество молей ФС.

2.5 Физико-химические методы исследования композитов

2.5.1 Термогравиметрический анализ¹

Для оценки влияния условий синтеза композита на стабильность полимерного носителя был проведен метод термогравиметрического анализа (ТГА). ТГА образца СПС (MN 270) проводили с использованием термогравиметрического анализатора TG 209 IRIS, оснащенного дифференциальным сканирующим калориметром DSC 204 PHOENIX (NETZSCH, Германия). Анализ образцов проводился в атмосфере инертного аргона [118].

Предварительно взвешенный до постоянной массы с точностью до 10^{-7} г образец помещали на термовесы TG 209 FI (Netzsch, Германия), после чего запускали программу термообработки. На первом этапе проводили увеличение температуры от 30 до 105°C со скоростью 10°C/мин. с последующей выдержкой 2 ч. при температуре 105°C. Затем проводили нагрев до 150°C со скоростью 10°C/мин. с последующей выдержкой 2 ч. при температуре 150°C. Третий этап включал нагрев до 200°C при аналогичных условиях.

2.5.2 Низкотемпературная адсорбция азота²

Суть метода низкотемпературной адсорбции азота состоит в анализе сорбции газа твердым телом при постоянной криогенной температуре и

¹ Измерения проводились в лаборатории кафедры биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета (ТвГТУ)

² Измерения проводились в лаборатории кафедры биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета (ТвГТУ)

постепенном повышении давления. Образец исследуемого вещества предварительно очищается путем нагрева в условиях вакуума либо путем продувки в динамической газовой атмосфере. После очистки в ячейку с образцом подается небольшое количество газа-адсорбата, молекулы которого конденсируются на поверхности образца, постепенно образуя монослой. По количеству газа, ушедшего на образование монослоя, зная поперечное сечение его молекул и массу образца, можно судить о величине удельной поверхности этого материала. Результат анализа представляется в виде графика изотермы адсорбции. Для расчёта удельной поверхности, используется теория БЭТ (Brunauer, Emmet, Teller) [119].

Определение удельной площади поверхности и пористое™ проводили с использованием анализатора площади поверхности и распределения пор по размерам Вестап CoulterIM SA 3100™ (Coniter Corporation, США) и прибора подготовки образцов: Вестап Coulter™ SA-PREP™ (Coulter Corporation, США).

Образец помещали в кварцевую предварительно взвешенную кювету, которую устанавливали в прибор подготовки образца SA-PREPIM. Параметры пробоподготовки:

- Температура 120°C;
- Газ азот;
- Время подготовки 60 мин.

После завершения пробоподготовки кювету охлаждали и взвешивали, а затем переносили в аналитический порт прибора ВЕСМАН COULTF.R SA 3100™.

В ходе анализа применяли следующие модели: модель Ленгмюра, Брунауэра, Эммета и Теллера, t-график, Баррета, Джойнера и Халенду. Для расчета распределения пор было использовано уравнение Харкинса-Юра.

2.5.3 Рентгенофлюоресцентный анализ ³

Метод рентгенофлюоресцентного анализа (РФА) проводили для определения содержания палладия и меди в исследуемых композитах. Использовали спектрометр VRA-30 фирмы Zeiss Jena с молибденовым анодом, кристаллом-анализатором LiF и SZ-детектором. Анализ проводили с использованием Co KL.

³ Измерения проводились в лаборатории микроанализа Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Серию стандартных образцов готовили путем смешивания 1 г. чистого полистирола с 10 - 20 мг стандартного соединения. Время анализа, составляло 10 с. [120].

2.5.4 Просвечивающая электронная микроскопия ⁴

Для получения изображений просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) использовался просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM-2010 (JEOL, Япония), работающий при 200 кВ. Для подготовки сетки ПЭМ небольшое количество порошка образца было суспендировано в гексане и нанесено на медную сетку с углеродным покрытием. Расчет размеров металлических частиц и их распределение по диаметрам проводили с использованием пакета программ Scion Image [121].

2.5.5 Рентгеновская дифракция ⁵

Измерения рентгеновской дифракции (РД) проводились с использованием дифрактометра ARL X'TRA (корпорация Thermo Electron, Швейцария), оснащенного вертикальной геометрией тета-тета (Bragg–Brentano), излучением $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15418$ нм) и твердотельным детектором Si(Li) с охлаждением Peltier. Два тета диапазона от 10° до 75° сканировались с шагом 0.05° и временем счета 5 сек. Средние размеры кристаллитов металла, d_{XRD} , были оценены с использованием уравнения Шеррера [122].

2.5.6 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия ⁶

Рентгенофотоэлектронные спектры были получены с предварительно дегазированных в вакууме образцов с помощью модернизированного электронного

⁴ Измерения проводились в лаборатории электронной микроскопии Института кристаллографии имени А.В. Шубникова Российской академии наук (ИК РАН)

⁵ Измерения проводились в лаборатории микроанализа Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

⁶ Измерения проводились в лаборатории кафедры биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета (ТвГТУ)

спектрометра ЭС – 2403 СКБ АП РАН, оснащенный анализатором энергии PNOIBOS 100-5MCD (производство SpecsGmbH, Германия) и рентгеновским источником $MgK_{\alpha}/AlK_{\alpha}$ XR-50 (производство SpecsGmbH, Германия). Для фотоэлектронного возбуждения использовалось характеристическое излучение MgK_{α} мощностью 250 Вт. Спектры записаны при давлении не выше $3 \cdot 10^{-6}$ Па. Обзорные спектры были получены в диапазоне 1100-0 эВ с шагом по энергии 0.5 эВ и выдержкой в точке 0.4 с; энергия пропускания анализатора составляла 40 эВ, что соответствует 1.4 эВ ПШПВ фотоэлектронной полосы стандарта Ag 3d_{5/2}. Спектры высокого разрешения получены с шагом по энергии 0.05 эВ; энергия пропускания анализатора составляла 7 эВ, что соответствует 0.85 эВ ПШПВ фотоэлектронной полосы стандарта Ag 3d_{5/2}. Спектры получены с использованием стандартного программного обеспечения SpecsLab2. Для анализа спектров был применен программный пакет CasaXPS.

Модельное разложение спектров высокого разрешения с целью выделения индивидуальных состояний проводилось с учетом таких характеристик фотоэлектронных подуровней как энергия связи компонент, соотношение площадей компонент, внутридублетное расщепление. В качестве модельного фона был выбран фон по Ширли. Минимизация проводилась по методу Левенберга-Марквардта.

2.5.7 Малоугловое рентгеновское рассеяние ⁷

Малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР) проводилось с помощью малоуглового дифрактометра S3 MICRO (HECUS) (Cu K_α, 50 Вт) с точечной коллимацией первичного луча. В качестве координаты рассеяния использовалась величина вектора рассеяния $q = 4\pi \cdot \sin(\theta)/\lambda$ (где 2θ - угол рассеяния, а $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ - длина волны излучения). Интенсивность рассеяния измерялась в диапазоне значений вектора рассеяния $0.01 < q < 0.6 \text{ \AA}^{-1}$. Для селективного выделения сигнала рассеяния дисперсных наночастиц из общего рассеяния образца использовали оригинальную методику, основанную на маскирующей пропитке жидкостью. То

⁷ Измерения проводились на базе центра коллективного пользования "Национальный центр исследования катализаторов" Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН)

есть, капилляр с образцом был заполнен специальной жидкостью, имеющей ту же плотность, что и полистирольная подложка. Сигнал остаточного рассеяния от такого образца соответствует наночастицам на подложке, поскольку он имеет более высокую плотность и не может быть контрастирован этой жидкостью. В качестве маскирующей жидкости служила смесь перфторбензола с гептаном в пропорции, обеспечивающей требуемую плотность. Обработка экспериментальных данных и расчет распределения частиц по размерам проводились на основе программы GNOM из пакета ATSAS.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Физико-химические исследования Pd-содержащих композитов

3.1.1 Результаты термогравиметрического анализа СПС

Для успешного синтеза композитов на основе СПС была изучена его термическая стабильность методом ТГА. Как показано на рисунке 3.1 интенсивное, многостадийное (вероятно, в результате разрыва метиленовых поперечных связей) разрушение СПС начинается при температуре около 450°C (линия ТГ). При этой температуре скорость потери массы полимера составляет максимум - 10%/мин (линия ДТГ).

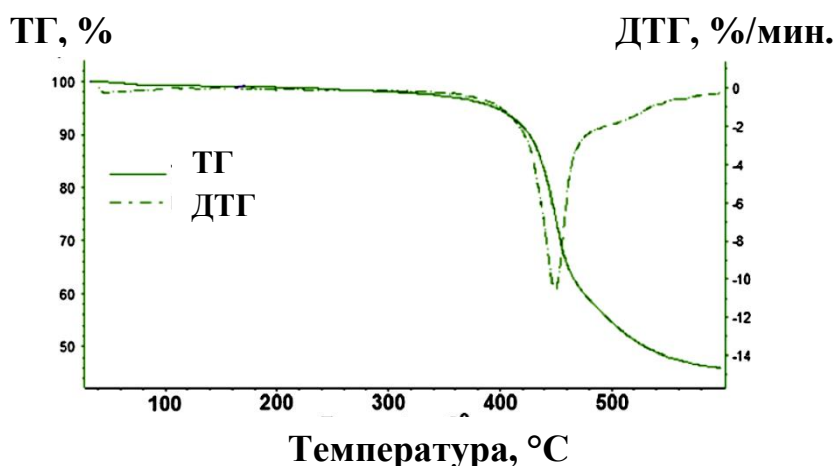


Рисунок 3.1 - Результаты термогравиметрического анализа СПС

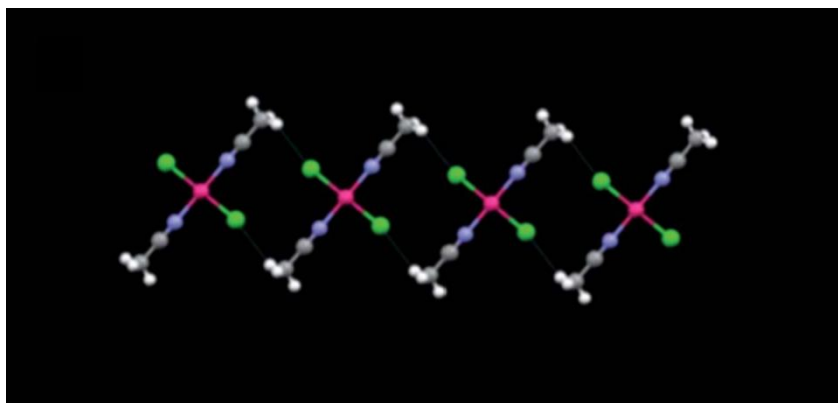
В результате потеря веса составила примерно 55%. Эти факты доказывают устойчивость СПС и возможность восстановления композита на основе СПС газообразным водородом при температуре 300°C [123, 124].

3.1.2 Определение удельной поверхности и пористости СПС, Pd-содержащих композитов

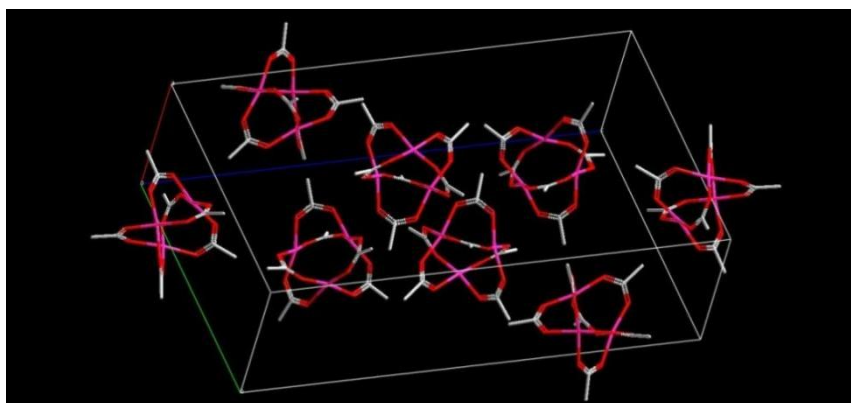
Для изучения влияния природы исходного прекурсора на формирование наночастиц Pd в матрице СПС, были использованы два коммерчески доступных

соединения Pd: бис(ацетонитрил)хлорид палладия ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$) и ацетат палладия ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). Молекулярные структуры прекурсоров представлены на рисунке 3.2. Эти соединения Pd(II) имеют разную полярность, которая может быть количественно определена с использованием диэлектрических постоянных лигандов. Диэлектрические постоянные ацетонитрила и ацетата составляют 36.64 и 6.20 соответственно [125]. Следует отметить, что ацетат Pd образует тетрамеры или тримеры, как показано на рисунке 3.2, которые повышают гидрофобность этого соединения и влияют на совместимость с СПС. В работах [126] и [127] было показано, что СПС чрезвычайно гидрофобен, но из-за необычной пористости и высокой плотности сшивания он может вмещать даже довольно полярные соединения. Есть предположение, что поведение любого соединения, включенного в пористую матрицу, зависит от его способности либо распространяться вдоль стенок пор, когда и матрица, и металлическое соединение обладают схожими свойствами, либо отталкиваться стенками пор (когда оба особенно различны). Это приводит к образованию частиц разного размера и с разным расположением в зависимости от свойств соединения металла. Следовательно, поведение соединений металлов в СПС зависит от гидрофобно-гидрофильного баланса между соединением металла и СПС. Было сделано предположение, что более полярные лиганды обеспечивают меньшую совместимость с СПС, поэтому из-за самоселективной «сегрегации» должны образовываться более крупные наночастицы, чем в случае менее полярных лигандов. В то же время полярность всего комплекса Pd также зависит от положения лигандов в комплексе. Увеличение гидрофобности соединения Pd допускает образование наночастиц меньшего размера до тех пор, пока гидрофобность не становится слишком высокой, что приводит к распространению соединения Pd без образования наночастиц. Наибольшая каталитическая активность наблюдается у композитов с наименьшими образовавшимися наночастицами. [126, 127].

Результаты исследования методом низкотемпературной адсорбции азота исходного образца СПС и Pd-содержащих композитов приведены в таблице 3.1. Представлены значения удельной площади поверхности для СПС MN270 и синтезированных палладиевых композитов, рассчитанные по модели Ленгмюра, БЭТ и t-график.



а



б

Рисунок 3.2 - Молекулярная структура: а - $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ и б – $\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6$ (тример) (из Кембриджской структурной базы данных)

Стоит отметить, что после пропитки бис(ацетонитрилом)хлоридом палладия и ацетатом палладия удельная площадь поверхности сверхсшитого полистирола MN270 (модель БЭТ) уменьшилась с 1232 до 1126 и 1120 м²/г, соответственно (см. таблица 3.1). Это связано преимущественно с блокированием микро- и мезопор прекурсором палладия: удельная площадь поверхности микропор по модели t-график понизилась с 929 до 855 и 864 м²/г, для мезопор произошло понижение с 330 до 265 и 256 м²/г соответственно. Следует отметить, что объем мезопор уменьшился, в то время как объем микропор практически не изменился. Эти данные позволяют предположить, что формирование наночастиц палладия происходит в мезопорах для обоих прекурсоров палладия.

Таблица 3.1 – Данные удельной поверхности и пористости образцов СПС и Pd-содержащих композитов

Образец	Удельная площадь поверхности, м ² /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 ₂ (CH ₃ CN) ₂)	1251	1126	265	855	0.39	0.98
3%Pd/СПС (Pd(CH ₃ COO) ₂)	1242	1120	256	864	0.40	0.73

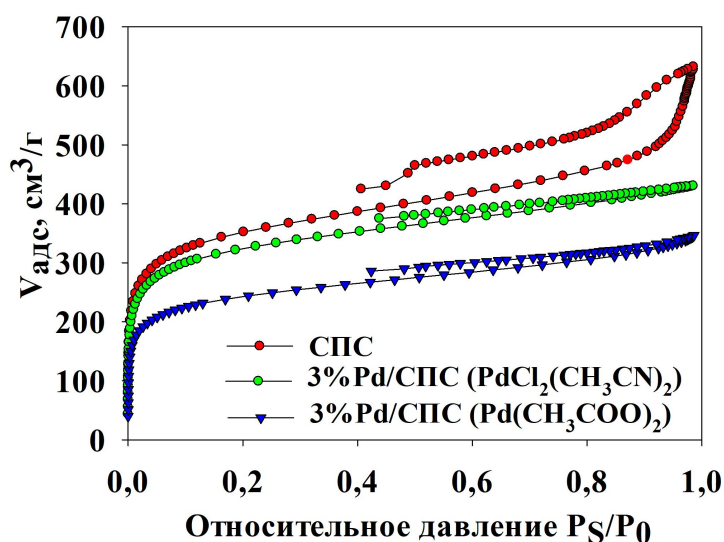


Рисунок 3.3 – Изотермы адсорбции–десорбции для СПС, композитов 3%Pd/СПС (PdCl₂(CH₃CN)₂) и 3%Pd/СПС (Pd(CH₃COO)₂)

Изотермы адсорбции–десорбции азота для СПС и синтезированных Pd-содержащих композитов представлены на рисунке 3.3. Как видно из рисунка 3.3, изотермы адсорбции–десорбции относятся к изотермам IV типа, которые характерны для мезопористых веществ. IV тип имеет начальный участок, схожий со II типом, что свидетельствует о протекании полимолекулярной адсорбции и участок, свидетельствующий о наличии капиллярной конденсации в мезопорах. Наблюдается значительный гистерезис, петлю гистерезиса по форме можно отнести к типу H₄, характерному для адсорбента с цилиндрическими мезопорами [128].

Распределение пор по размерам для СПС и синтезированных Pd-содержащих композитов представлено на рисунке 3.4.

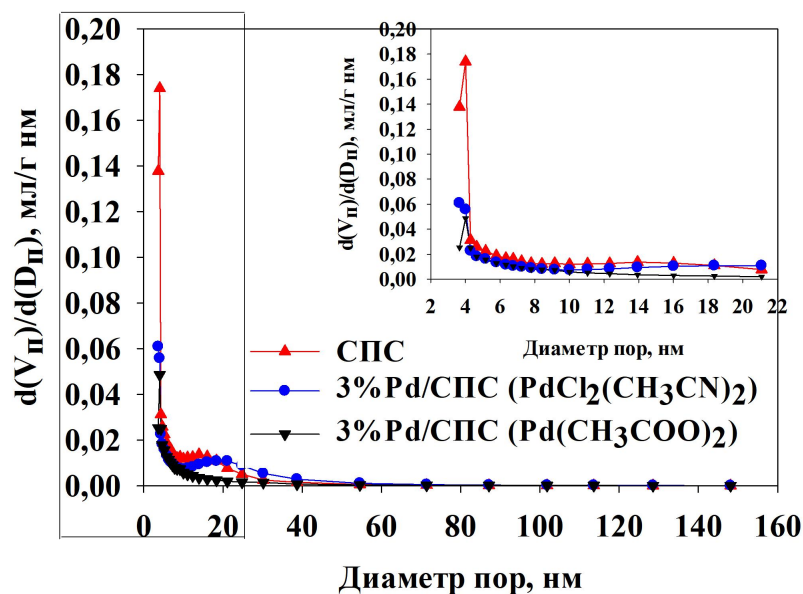


Рисунок 3.4 – Абсолютное распределение объема пор в зависимости от их диаметра для СПС, 3%Pd/СПС ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$) и 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)

На рисунке 3.5 представлено относительное распределение пор по размерам в зависимости от их диаметра.

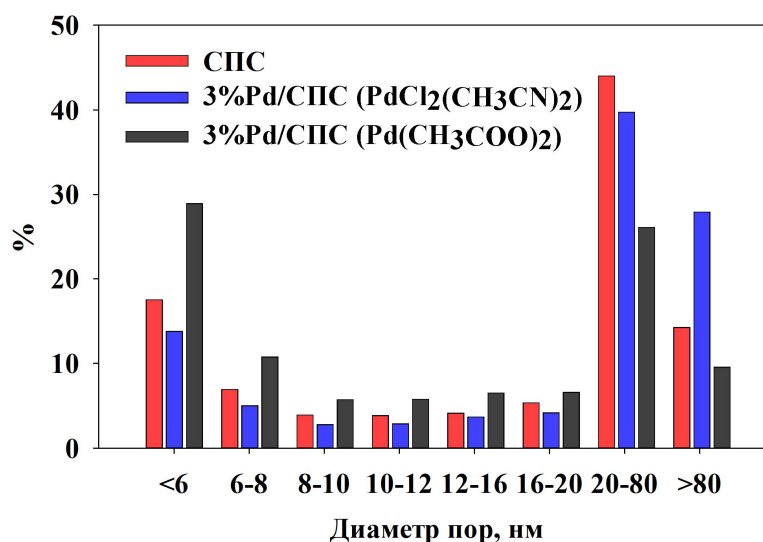


Рисунок 3.5 – Распределение пор по размерам в зависимости от их диаметра для СПС, 3%Pd/СПС ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$) и 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)

По данным, представленным на рисунках 3.4 и 3.5 можно сделать вывод, что как для исходного носителя (СПС), так и синтезированных на его основе композитов 3%Pd/СПС ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$) и 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), характерно присутствие микро- (<2 нм), мезо- (2–50 нм) и макропор (>50 нм) с преобладающей микропористостью (по модели t-график). Это дает возможность предположить, что формирования палладиевых наночастиц возможно, как в мезо-, так и в макропорах.

3.1.3 Исследование Pd-содержащих композитов методом просвечивающей электронной микроскопии

Для полного изучения формирования наночастиц палладия в матрице СПС использовали метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Изображения ПЭМ представлены для 3%Pd/СПС ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$) рисунок 3.6а и 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) рисунок 3.6б.

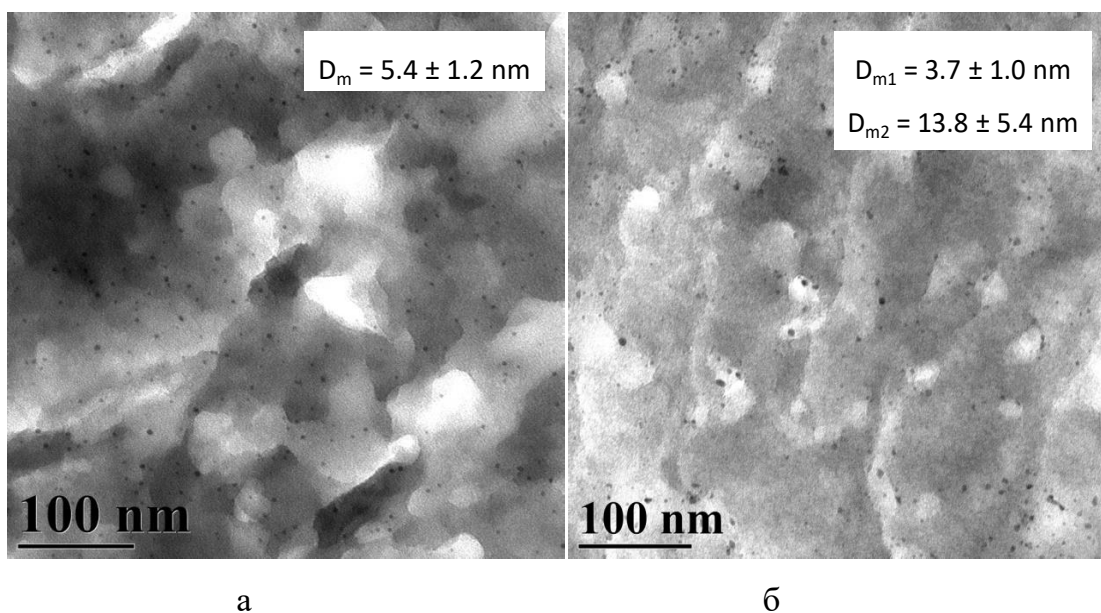


Рисунок 3.6 - ПЭМ изображения а - 3%Pd/СПС ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$) и б - 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)

Данные показали, что для композита 3%Pd/СПС с прекурсором $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ наночастицы Pd показывают распределение частиц со средним диаметром 5.4 ± 1.2 нм (Рисунок 3.6а). При использовании более гидрофобного прекурсора $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ имеет место распределение частиц со средними

размерами частиц 3.7 ± 1.0 нм и 13.8 ± 5.4 нм (Рисунок 3.6б). Это наблюдение согласуется с представленными ранее данными, которые показали, что природа прекурсора влияет на образование наночастиц Pd [126]. Полученные данные ПЭМ о размере частиц согласуются с данными БЭТ - наночастицы Pd формируются в мезопорах, а не в микропорах [123, 129].

3.1.4 Исследование Pd-содержащих композитов методом малоуглового рентгеновского рассеяния

Полученные Pd-содержащие композиты были изучены методом МУРР. На рисунке 3.7а показаны кривые МУРР для и 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). Сферический форм-фактор приложения для моделирования кривых МУРР обеспечивает хорошее качество подгонки. На рисунке 3.7б представлено, 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. В случае 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) данные МУРР указывают на наличие двух фракций частиц: основной фракции мелких частиц (≈ 7 нм) и незначительного количества более крупных частиц (10-35 нм).

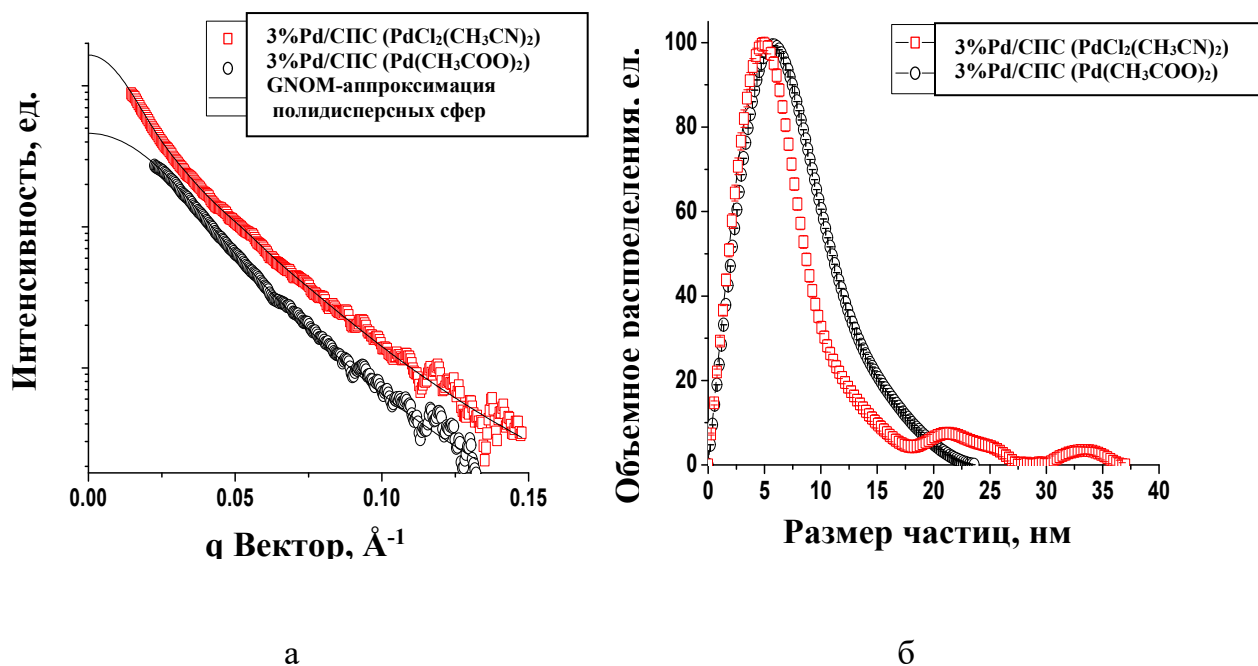


Рисунок 3.7 - Кривые МУРР для композитов 3%Pd/СПС ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$) и 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) (а) и объемное распределение частиц Pd по размерам (б)

В целом эти результаты согласуются с данными ПЭМ. Размер частиц, определенный с помощью МУРР, соответствует размеру, взвешенному по объему, тогда как размер частиц с помощью ПЭМ соответствует размеру, взвешенному по количеству, соответственно [123, 124].

3.1.5 Рентгенофлуоресцентный анализ Pd-содержащих композитов

Для определения количественного состава Pd-содержащих композитов на основе СПС использовали метод РФА. Полученные данные по содержанию палладия в синтезированных композитах представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 - Содержание Pd в образцах композитов, синтезированными с различными прекурсорами

Образец	Содержание Pd, ± 0.05 мас.%
3%Pd/СПС($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$)	2.95
3%Pd/СПС($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)	3.09

В соответствии с практическим содержанием Pd в образцах происходит сходство с рассчитанным содержанием.

3.1.6. Исследование Pd-содержащих композитов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Состояние палладия на поверхности в синтезированных композитах на основе СПС определялось методом РФЭС. Спектр РФЭС 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 Pd⁰ (32%) и Pd²⁺ (68%) соответственно (Рисунок 3.8). В случае композита 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) $3d$ -спектр Pd также деконволютируется на две составляющие: с энергиями связи Pd $3d_{5/2}$ 335.2 эВ (73%) и 336.7 эВ (27%), которые также определяются как Pd⁰ и Pd²⁺ соответственно (Рисунок 3.8).

Типичные значения энергии связи Pd 3d_{5/2} для состояния Pd⁰ составляют около 335.0-335.4 эВ, а диапазон 336-337 эВ соответствует PdO [130, 131]. Поскольку образцы хранились в герметичном контейнере перед исследованием РФЭС, но были контакты с воздухом после самого синтеза, некоторая часть металлического Pd присутствует в форме оксида. Соотношение оксидной формы/металлической формы выше в более дисперсном образце, поскольку мелкие частицы легко окисляются по сравнению с крупными частицами. Также можно сделать вывод, что природа прекурсора Pd, использованного для синтеза композита на основе СПС MN270 практически не влияет на состояние Pd [123, 124].

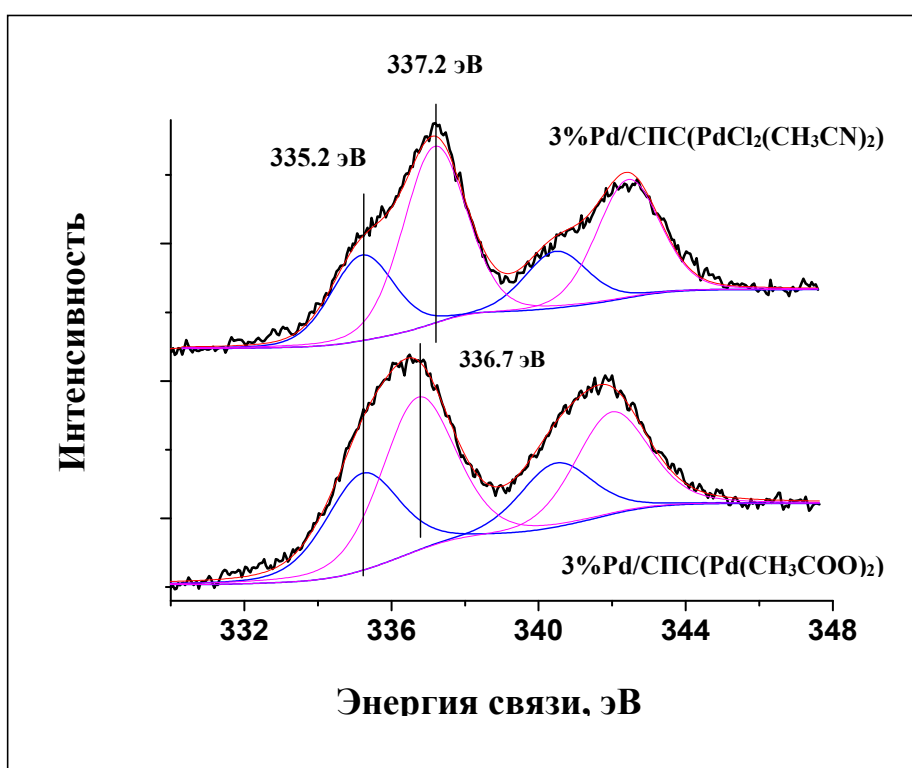


Рисунок 3.8 - Спектры РФЭС 3d подуровня Pd для образцов Pd/СПС и их деконволюция на металлической и оксидной формах Pd

Для анализа элементного состава поверхности и химического состояния Pd-содержащих композитов были получены обзорные фотоэлектронные спектры и спектры высоко разрешения. На рисунках 3.9 и 3.10 показаны спектры композита с прекурсором (PdCl₂(CH₃CN)₂) до проведения селективного гидрирования ФФ.

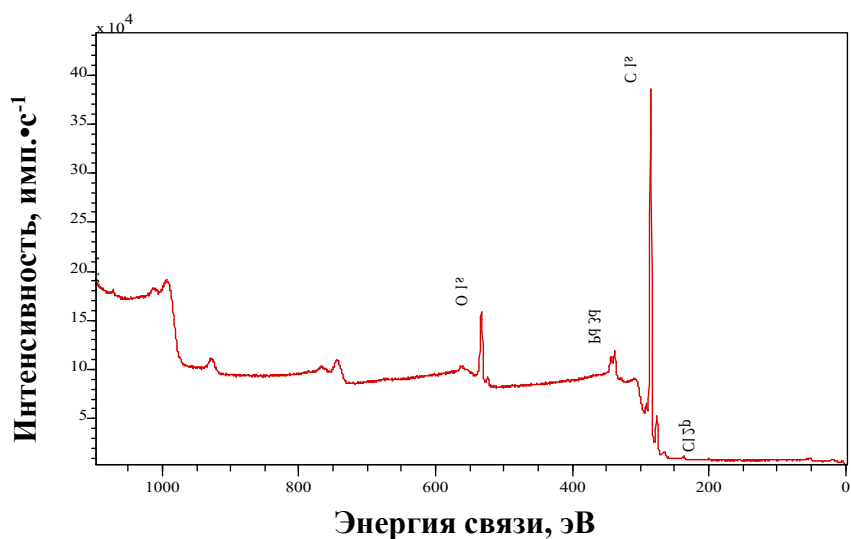


Рисунок 3.9 - Обзорный фотоэлектронный спектр образца 3%Pd/СПС ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$) до селективного гидрирования ФФ

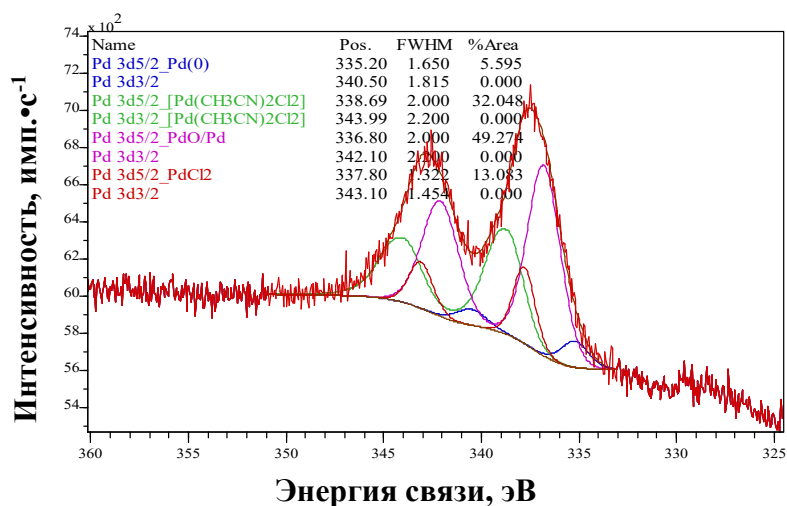


Рисунок 3.10 - Спектр высокого разрешения 3d подуровня Pd и его модель до композитного селективного гидрирования ФФ

На основе анализа обзорных РФЭ спектров образца композита 3%Pd/СПС ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$) до проведения процесса был установлен качественный и количественный элементный состав поверхности (Рисунки 3.9 и 3.10). Как видно из РФЭ спектра состава поверхности присутствуют те элементы, которые должны присутствовать в соответствии с прекурсором для данного композита.

Спектры композита с прекурсором $(\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2)$ до проведения селективного гидрирования ФФ (Рисунки 3.11 и 3.12).

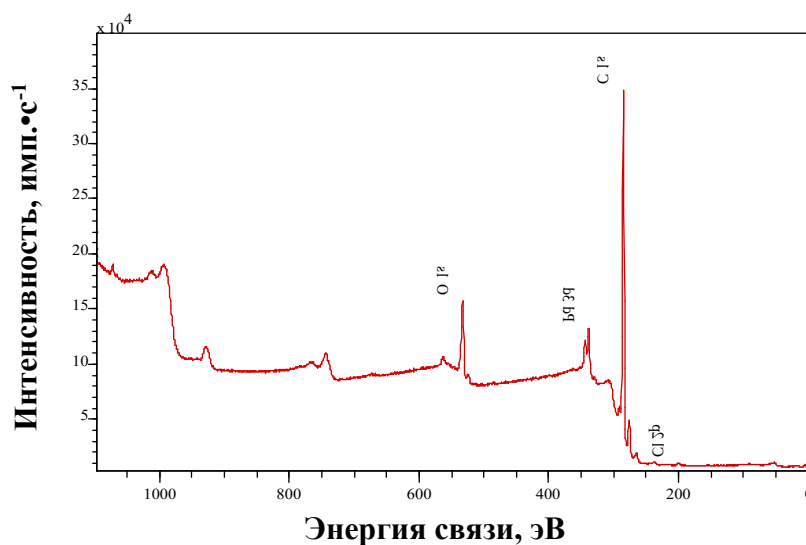


Рисунок 3.11 - Обзорный фотоэлектронный спектр образца 3%Pd/СПС $(\text{Pd}(\text{CH}_2\text{COO})_2)$ до селективного гидрирования ФФ

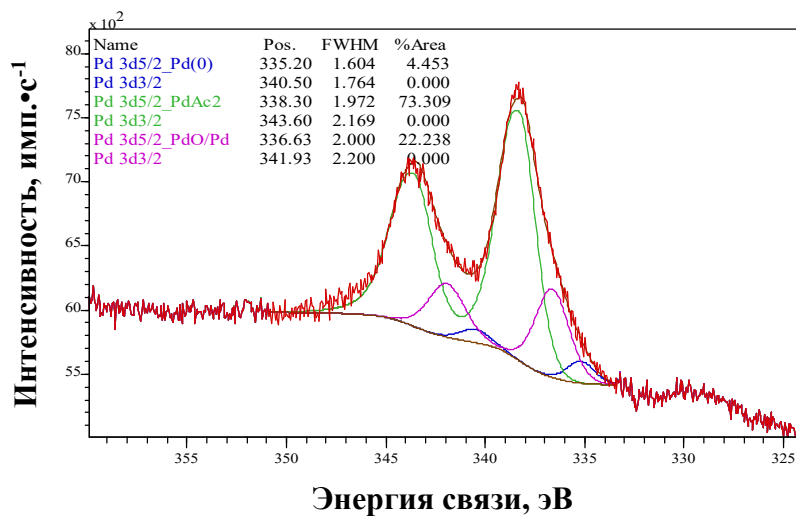


Рисунок 3.12 - Спектр высокого разрешения подуровня Pd 3d и его модель до селективного гидрирования ФФ

Как видно из РФЭ спектра состава поверхности присутствуют те элементы, которые должны присутствовать в соответствии с прекурсором для данного композита [132].

3.2 Результаты тестирования Pd-содержащих композитов в селективном гидрировании фурфурола до фурфурилового спирта

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

3.2.1 Влияние скорости перемешивания

Для устранения диффузионные торможения и определения кинетической области протекания процесса для обоих композитов (3%Pd/СПС ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$), 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) варьировали скорость перемешивания реакционной смеси при следующих условиях: парциальное давление водорода 6 МПа; температура 120°C; начальная концентрация ФФ 0.48 моль/дм³, масса композита 0.10 г время одного эксперимента 180 мин. Скорость перемешивания варьировали от 200 до 1500 об./мин. мешалки. Из представленной на рисунке 3.13 зависимости видно, 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 дальнейшем увеличении скорости перемешивания конверсия ФФ перестает зависеть от числа оборотов мешалки. По данным варьирования скорости перемешивания реакционной смеси была построена зависимость конверсии ФФ от интенсивности перемешивания (Рисунок 3.13). 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).

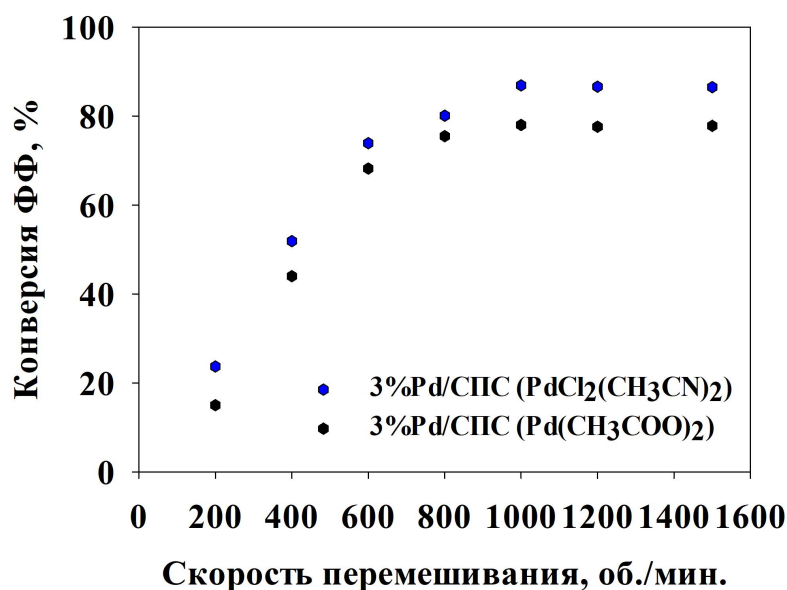


Рисунок 3.13 – Зависимость конверсии ФФ от скорости перемешивания ($P(H_2) = 6$ МПа, $T = 120^\circ\text{C}$, $C_{\text{ФФ}} = 0.48$ моль/дм³, масса композита = 0.10 г, время = 180 мин)

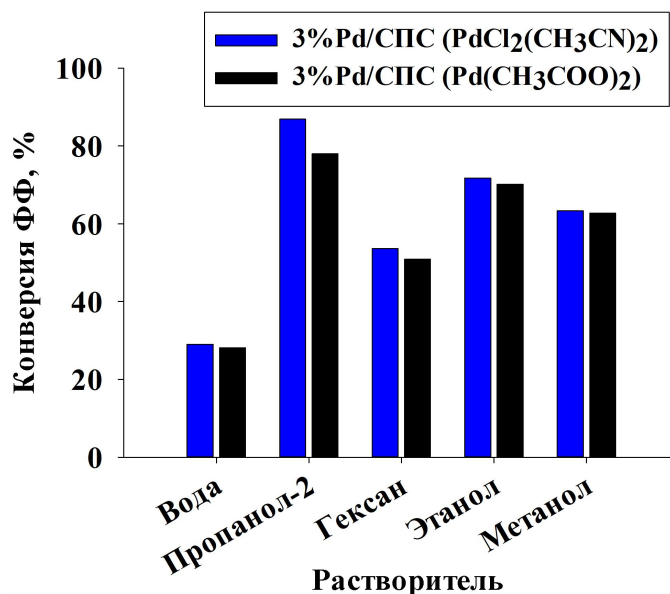
Все последующие эксперименты проводились при скорости перемешивания 1000 об./мин [132].

3.2.2 Влияние природы растворителя

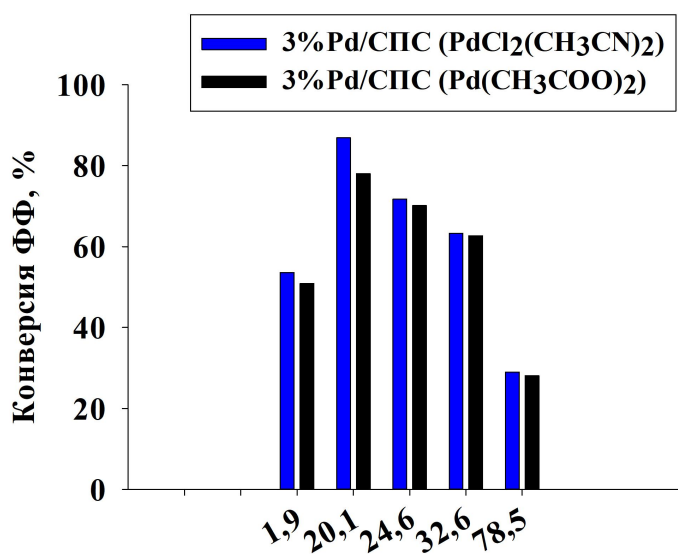
Влияние растворителей в каталитическом гидрировании ФФ играет большую роль, так как растворитель может воздействовать на эффективность реакции. Исследования влияния растворителя на реакцию гидрирования ФФ до ФС в целом говорят о том, что более высокая способность отдавать водород и полярность растворителей способствуют превращению ФФ. Основываясь на этом, было сделано заключение о том, что вторичные спирты, такие как 2-пропанол, являются оптимальными растворителями. Однако исследования с использованием растворителей ограничены полярностью и характером проявления композитных систем на процесс гидрирования ФФ.

В процессе гидрирования ФФ варьировали такие растворители, как вода, пропанол-2, гексан, этанол и метанол. Вода, пропанол-2, этанол и метанол являются полярными растворителями и по данным литературы наиболее

распространены в процессе гидрирования ФФ, в отличие от гексана, который является неполярным растворителем (Рисунок 3.14) [14].



а



б

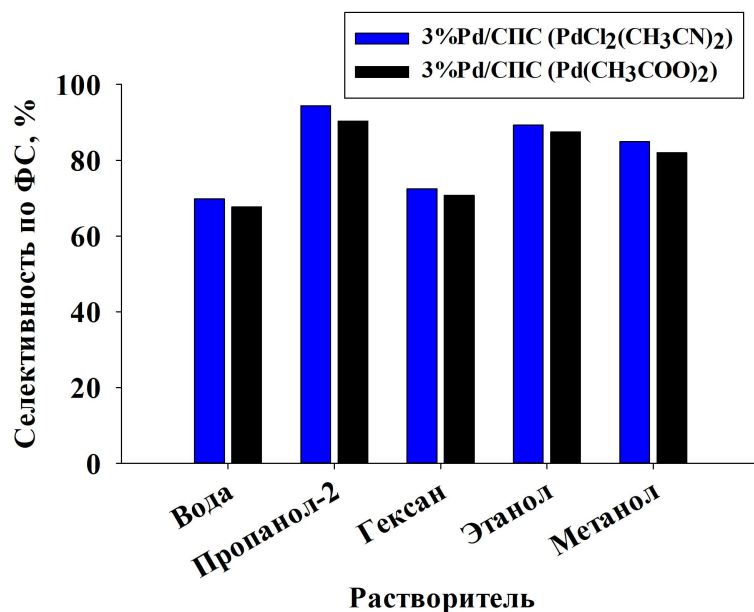
б

Рисунок 3.14 – Диаграммы зависимости: а- Конверсии ФФ от природы растворителя; б – Конверсии ФФ от диэлектрической константы полярности растворителя (гексан, пропанол-2, этанол, метанол, вода) ($P(H_2) = 6$ МПа, $T = 120^\circ\text{C}$, $C_{\text{ФФ}} = 0.48$ моль/дм³, масса композита = 0.10 г, время = 180 мин, скорость перемешивания = 1000 об/мин)

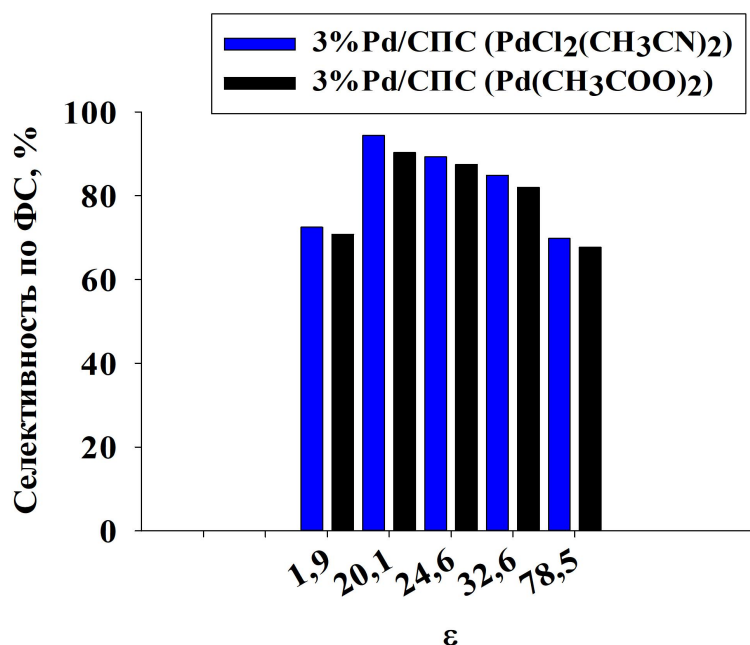
Роль растворителя в протекании химической реакции надо связывать с характером процессов сольватации всех участников взаимодействия (исходных, промежуточных и конечных продуктов реакции). В процессах сольватации может происходить перераспределение электронной плотности, что должно приводить к ослаблению или упрочнению химических связей. Так, 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 это может привести в большему количеству побочных продуктов [7].

Гидрирование ФФ является сложным многостадийным процессом, поэтому для каждой стадии надо подбирать свой растворитель. Полученные данные по конверсии ФФ и селективности по ФС для образца 3%Pd/СПС ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$) составили соответственно: 29% и 69.8% для воды, 86.9% и 94.4% для пропанола-2, 53.6% и 72.5% для гексана, 71.8% и 89.3% для этанола, 63.3% и 84.9% для метанола. Результаты для композита 3%Pd/СПС($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$) говорят о том, что вода является не самым лучшим растворителем для процесса гидрирования ФФ в отличие от других растворителей. Самым оптимальным растворителем оказался пропанол-2 (Рисунки 3.14 и 3.15).

Полученные данные по конверсии ФФ и селективности по ФС для образца 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) составили соответственно:– 28.1% и 67.7% для воды, 78% и 90.3% для пропанола-2, 50.9% и 70.8% для гексана, 70.2% и 87.5% для этанола, 62.7% и 82% для метанола (Рисунки 3.14 и 3.15). Наблюдается та же тенденция, что и для предыдущего композита. При изучении диэлектрических констант растворителей было выявлено, что как при меньшей полярности (1.9 – гексан), так и при большей полярности (78.5 – вода) реакция гидрирования идет не до конца от чего следует и понижение конверсии ФФ и селективности по ФС.



а



б

Рисунок 3.15 – Диаграмма зависимости: а - Селективности ФС от природы растворителя; б - Селективности ФС от диэлектрической константы полярности растворителя (гексан, пропанол-2, этанол, метанол, вода) ($P(H_2) = 6 \text{ МПа}$, $T = 120^\circ\text{C}$, $C_{\text{ФФ}} = 0.48 \text{ моль/дм}^3$, время = 180 мин, масса композита = 0.10 г, скорость перемешивания = 1000 об/мин)

Наилучший результат показал такой растворитель, как пропанол-2. Поэтому все последующие эксперименты проводились в растворе пропанола-2. Полученные данные сходны с результатами, представленными в литературе. Vonita Yo. и др.

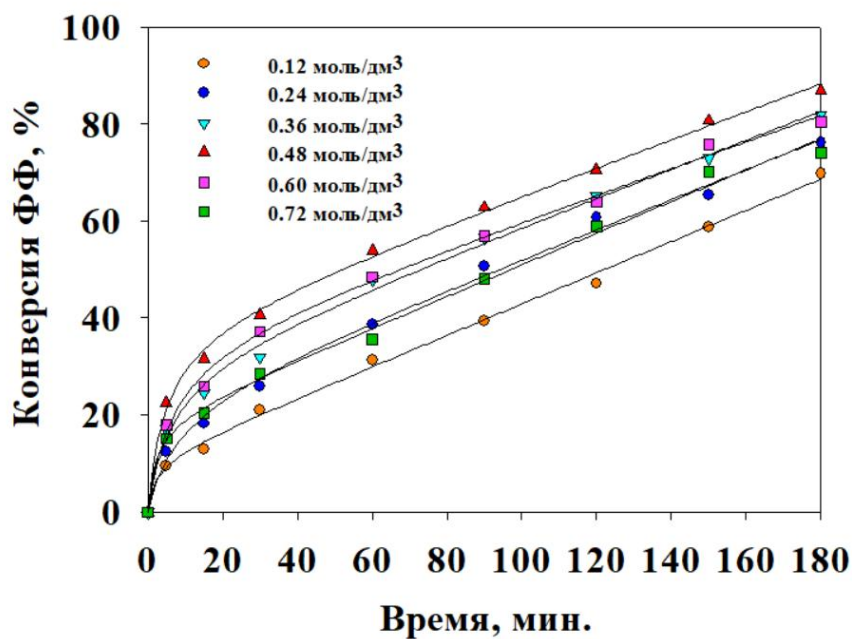
[133] сравнили конверсию ФФ и селективность по отношению к ФС в пропаноле-2, толуоле и гексане. Было отмечено, что конверсия ФФ и селективность по ФС значительно снизились в толуоле и гексане по сравнению с реакционной средой в пропаноле-2 [133].

3.2.3 Влияние начальной концентрации фурфурола

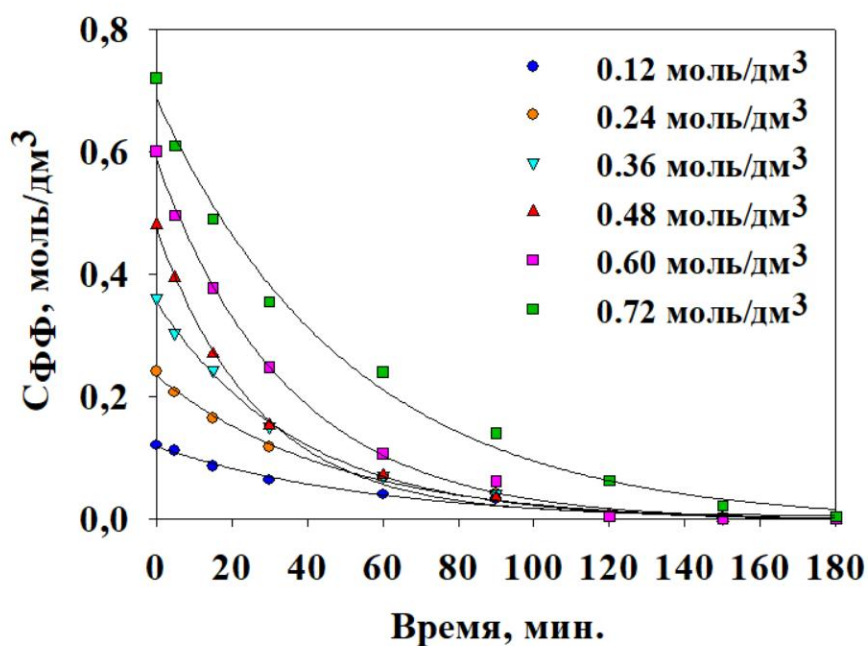
Для исследования влияния начальной концентрации ФФ на каталитические свойства Pd-содержащих композитов были проведены эксперименты при следующих условиях: парциальное давление водорода 6 МПа, температура 120°C, начальная концентрация ФФ варьировалась от 0.12 до 0.72 моль/дм³, время одного эксперимента 180 мин., скорость перемешивания составляла 1000 об./мин. На рисунках 3.16 и 3.17 представлены зависимости конверсии ФФ от времени реакции и кинетические кривые при варьировании начальной концентрации ФФ.

Данные рисунка 3.16 показывают, что при увеличении концентрации ФФ, конверсия ФФ также увеличивается в присутствии композита 3%Pd/СПС (PdCl₂(CH₃CN)₂). Максимальная конверсия ФФ была достигнута при начальных концентрациях от 0.36 и 0.48 моль/дм³ (81.9%, 86.9%, соответственно). С дальнейшим увеличением концентрации до 0.60 и 0.72 моль/дм³ конверсия стала снижаться (80.4% и 74.1%, соответственно).

На рисунке 3.17 данные зависимости конверсии ФФ от времени в присутствии композита 3%Pd/СПС (Pd(CH₃COO)₂) показывают, что первоначально происходит увеличение конверсии с увеличением начальной концентрации ФФ. Максимальная конверсия ФФ была достигнута при начальных концентрациях от 0.48 и 0.60 моль/дм³ (78%, 73.2%, соответственно). С дальнейшим увеличением концентрации до 0.72 моль/дм³ конверсия уменьшалась (66%, соответственно).

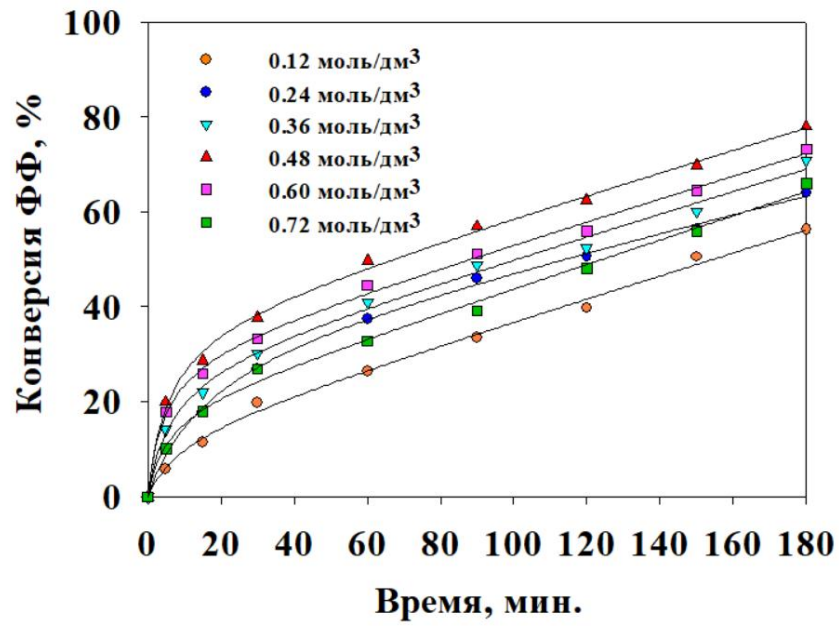


а

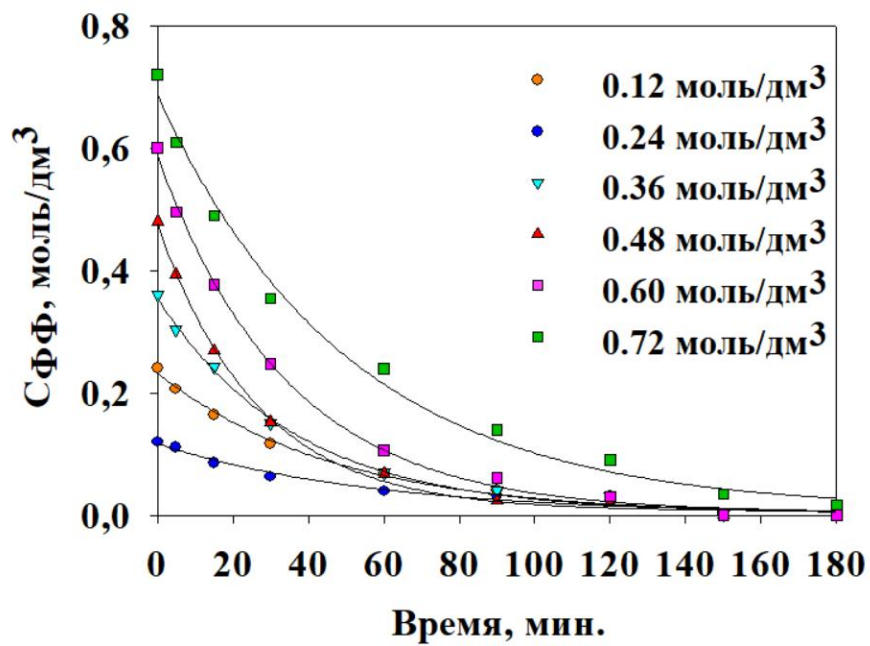


б

Рисунок 3.16 – а) Зависимость конверсии ФФ от времени для композита 3%Pd/СПС ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$) при варьировании концентрации ФФ ($P(\text{H}_2) = 6 \text{ МПа}$, $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, масса композита = 0.10 г, время = 180 мин, скорость перемешивания = 1000 об/мин); б) Кинетическая кривая расходования ФФ



а



б

Рисунок 3.17 – а) Зависимость конверсии ФФ от времени для композита 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) при варьировании концентрации ФФ ($P(\text{H}_2) = 6 \text{ МПа}$, $T = 120^\circ\text{C}$, масса композита = 0.10 г, время = 180 мин, скорость перемешивания = 1000 об/мин); б) Кинетическая кривая расходования ФФ

На рисунке 3.18 представлена зависимость селективности по ФС от начальной концентрации ФФ для обоих палладиевых композитов.

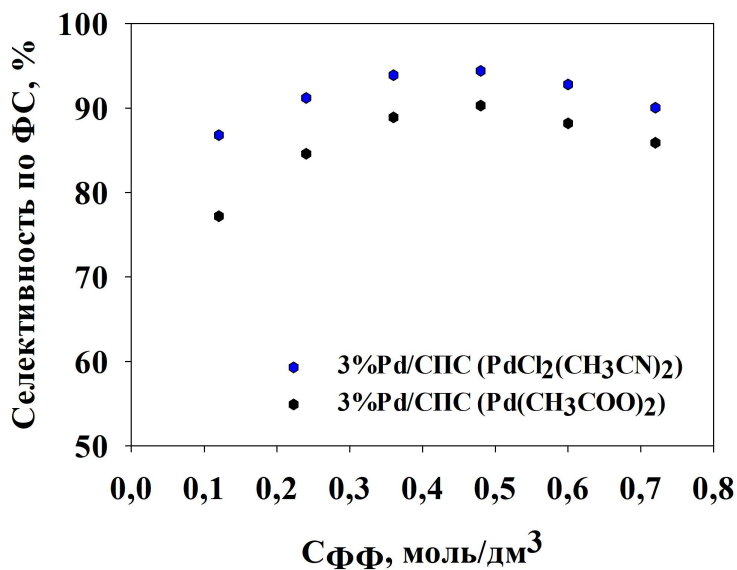


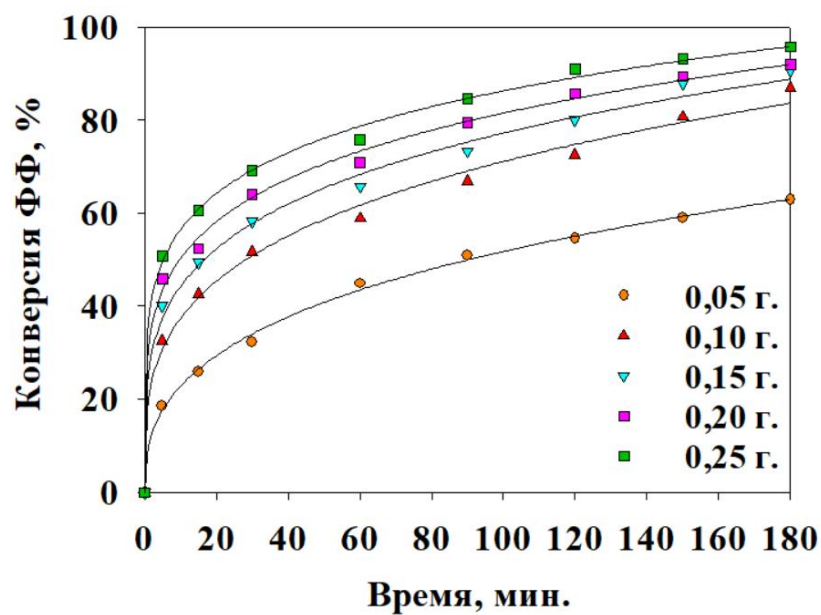
Рисунок 3.18 – Зависимость селективность ФС от начальной концентрации ФФ (Р (Н₂) = 6 МПа, Т = 120°С, масса композита = 0.10 г, время = 180 мин, скорость перемешивания = 1000 об/мин)

Полученные результаты максимальной селективности по ФС для композита 3%Pd/СПС (PdCl₂(CH₃CN)₂) составляют 94.4%, тогда как для композита 3%Pd/СПС (Pd(CH₃COO)₂) – 90.3%. Эти данные говорят о том, что композит с прекурсором PdCl₂(CH₃CN)₂ проявляется себя более эффективно, нежели композит с прекурсором Pd(CH₃COO)₂.

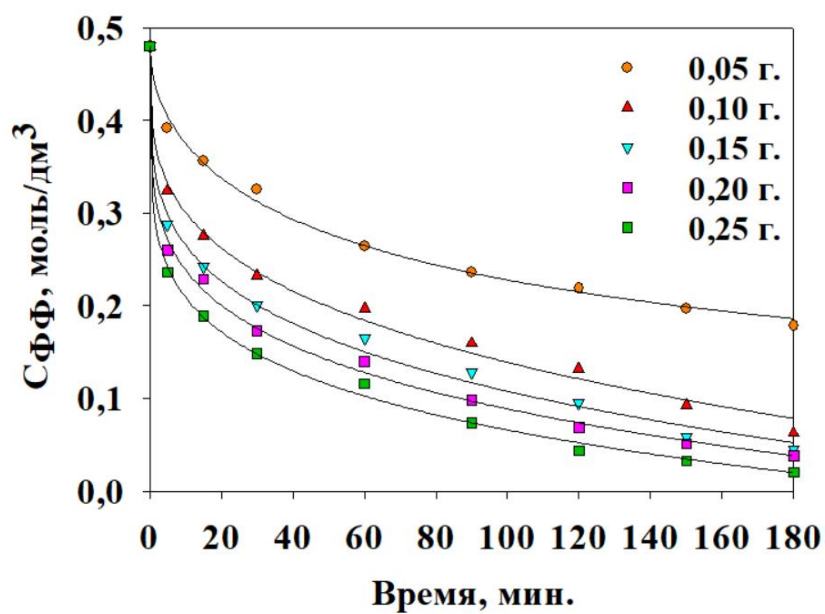
Для обоих композитов оптимальная начальная концентрация ФФ составляет 0.48 моль/дм³.

3.2.4 Влияние массы композита

На рисунках 3.19 и 3.20 представлена зависимость конверсии ФФ от времени и кинетические кривые при варьировании массы композита от 0.05 г. до 0.25г.

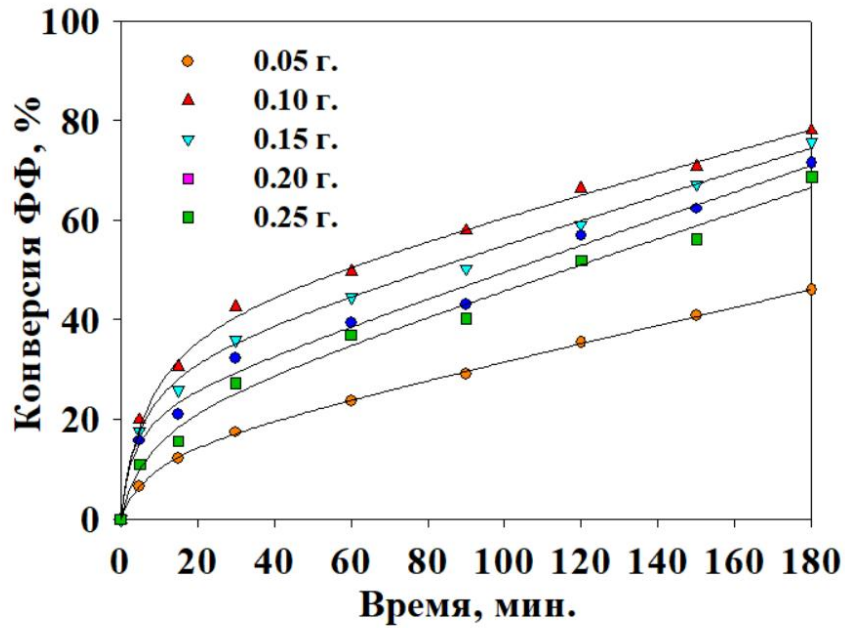


а

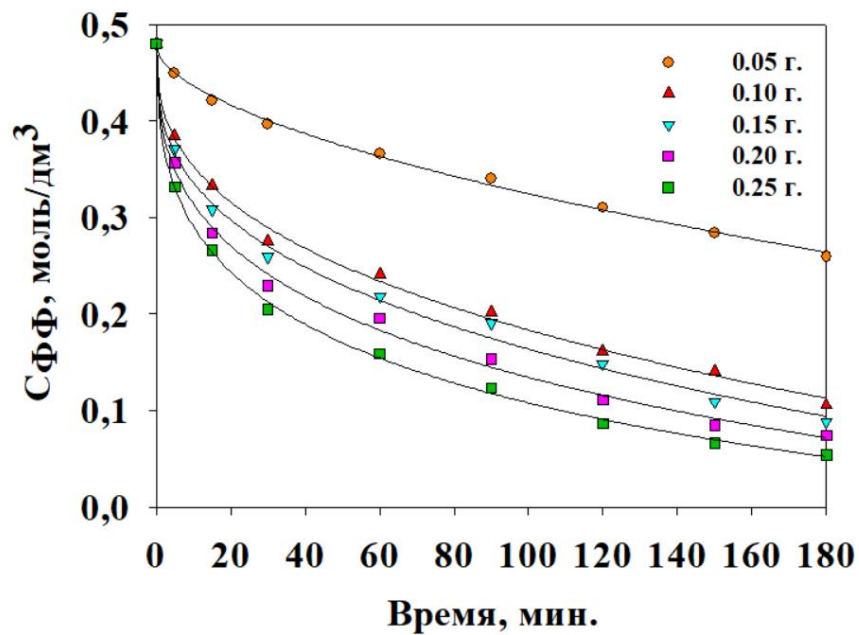


б

Рисунок 3.19 – а) Зависимость конверсии ФФ от времени для композита 3%Pd/СПС ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$) при варьировании массы композита ($P(\text{H}_2) = 6 \text{ МПа}$, $T = 120^\circ\text{C}$, $C_{\text{ФФ}} = 0,48 \text{ моль/дм}^3$, время = 180 мин, скорость перемешивания = 1000 об/мин); б) Кинетическая кривая расходования ФФ



а



б

Рисунок 3.20 – а) Зависимость конверсии ФФ от времени для композита 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) при варьировании массы композита ($P(\text{H}_2) = 6 \text{ МПа}$, $T = 120^\circ\text{C}$, $C_{\text{ФФ}} = 0.48 \text{ моль/дм}^3$, время = 180 мин, скорость перемешивания = 1000 об/мин); 48 моль/дм³, время = 180 мин, скорость перемешивания = 1000 об/мин); б) Кинетическая кривая расходования ФФ

Из представленных зависимостей видно, что при увеличении массы композита на систему происходит увеличение конверсии для обоих композитов: 3%Pd/СПС ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$) – 62.9% (0.05 г.), 86.9% (0.10 г.), 90.6% (0.15 г.), 92% (0.20 г.), 95.7% (0.25 г.), соответственно. Для композита 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) характерно такое же повышение конверсии ФФ (45.9% (0.05 г.), 78% (0.10 г.), 81.6% (0.15 г.), 84.5% (0.20 г.), 88.7% (0.25 г.), соответственно), что и у первого композита. Результаты кинетических кривых демонстрируют, что реакция прошла не до конца и ФФ еще находится в реакционной среде.

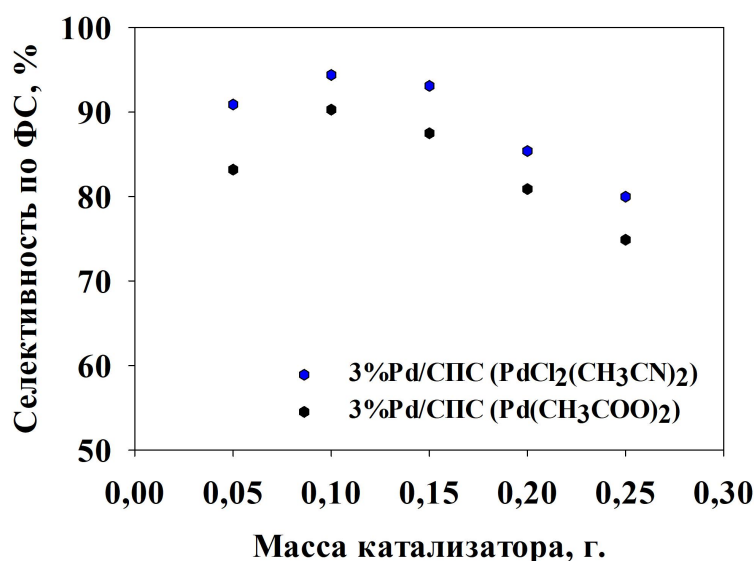
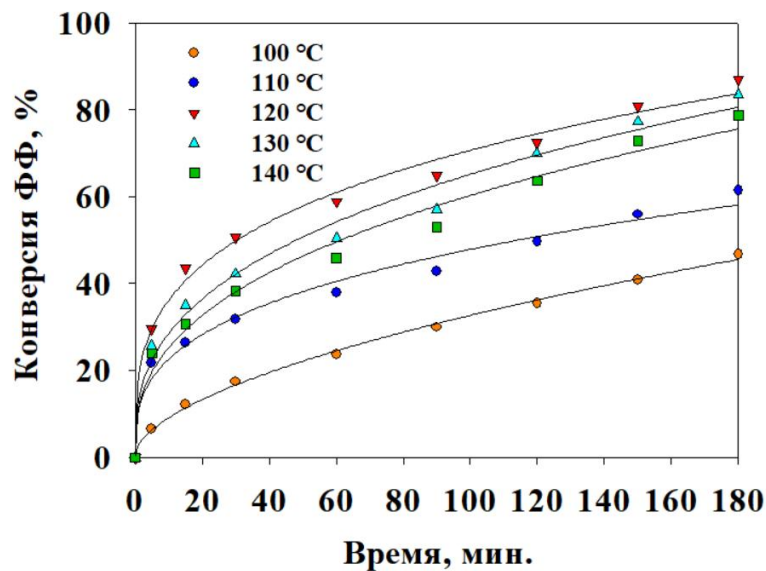


Рисунок 3.21 – Зависимость селективности по ФС от массы композита
 (P (H_2) = 6 МПа, T = 120°C, $C_{\text{ФФ}} = 0.48$ моль/дм³, время = 180 мин, скорость перемешивания = 1000 об/мин)

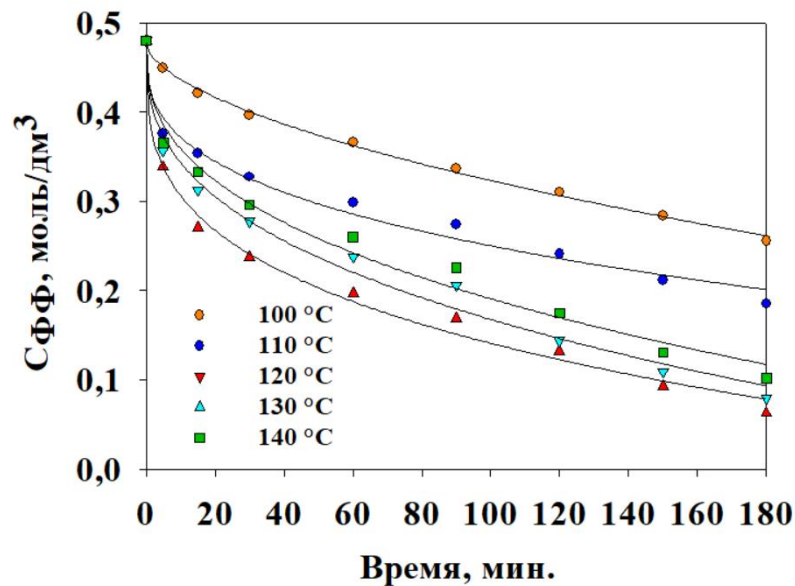
На рисунке 3.21 представлена зависимость селективности по ФС от массы композита для разных палладиевых композитов. Из представленных данных видно, что для композита 3%Pd/СПС ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$) с увеличением массы с 0.05 г. до 0.10 г. происходит сначала увеличение селективности по ФС (с 46.9% до 94.4%), а затем происходит понижение селективности по ФС (93.1%, 85.4%, 80%, соответственно) с увеличением массы (0.15 г., 0.20 г., 0.25 г.). Для композита 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) селективность по ФС при увеличении массы композита понижается и имеет значения 40.2% (0.05 г.), 90.3% (0.10 г.), 87.5% (0.15 г.), 80.9% (0.20 г.) и 74.9% (0.25 г.), соответственно.

3.2.5 Влияние температуры

Зависимости конверсии ФФ от времени и кинетические кривые при варьировании температуры представлены на рисунках 3.22 и 3.23

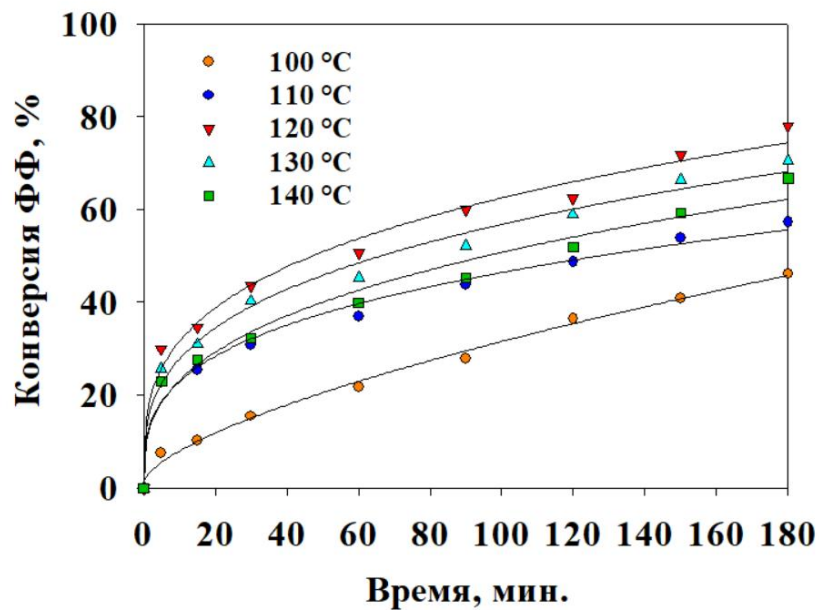


а

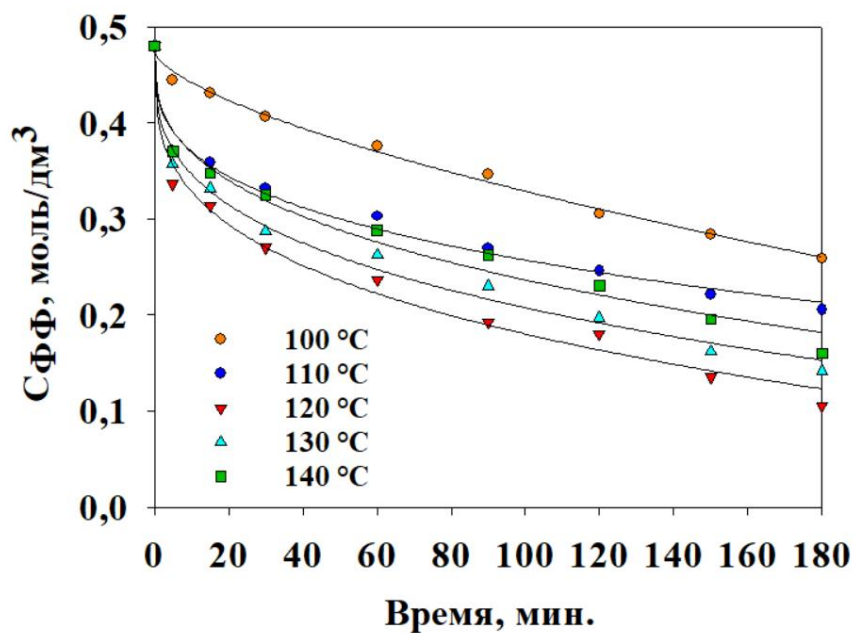


б

Рисунок 3.22 – а) Зависимость конверсии ФФ от времени для композита 3%Pd/СПС ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$) при варьировании температуры ($P(\text{H}_2) = 6$ МПа, масса композита = 0,10 г, $C_{\text{ФФ}} = 0,48$ моль/дм³, время = 180 мин, скорость перемешивания = 1000 об/мин); б) Кинетические кривые расходования ФФ



а



б

Рисунок 3.23 – Зависимость конверсии ФФ от времени для композита 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) при варьировании температуры ($P(\text{H}_2) = 6 \text{ МПа}$, масса композита = 0.10 г, $C_{\text{ФФ}} = 0.48 \text{ моль/дм}^3$, время = 180 мин, скорость перемешивания = 1000 об/мин); б) Кинетические кривые расходования ФФ

При увеличении температуры реакции наблюдается увеличение конверсии ФФ для обоих композитов.

Представленные данные (Рисунки 3.22 и 3.23) показывают, что с увеличением температуры до 120°C конверсия ФФ увеличивается 46.8% (100°C), 61.4% (110°C) 86.9% (120°C), соответственно. Для композита 3%Pd/СПС (PdCl₂(CH₃CN)₂) также происходит увеличение конверсии ФФ: 46.1% (100°C, 57.3% (110°C), 78% (120°C), соответственно. Зависимость селективности по ФФ от температуры для разных композитов представлена на рисунке 3.24.

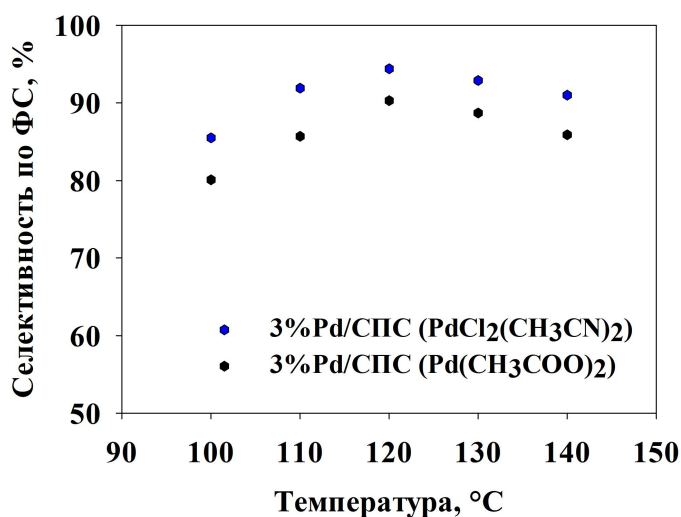
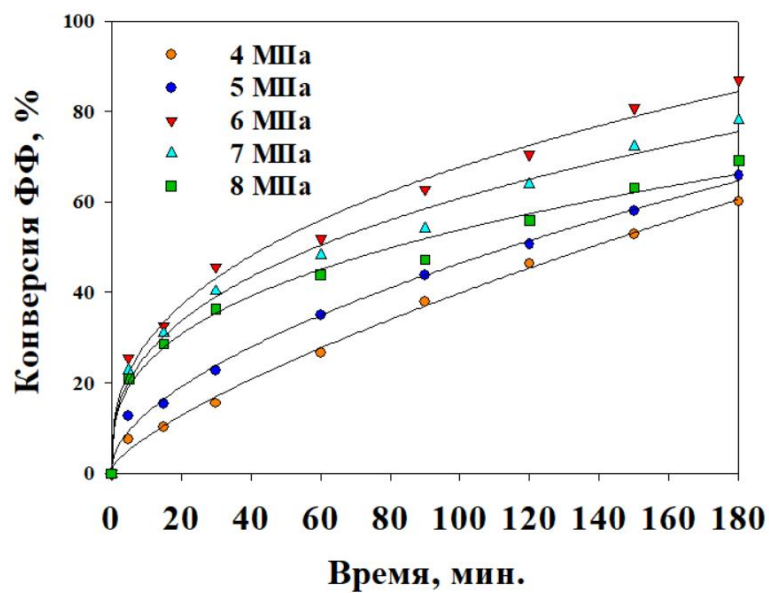


Рисунок 3.24 – Зависимость селективности по ФС от температуры (P (H₂) = 6 МПа, масса композита = 0.10 г, C_{ФФ} = 0.48 моль/дм³, время = 180 мин, скорость перемешивания = 1000 об/мин)

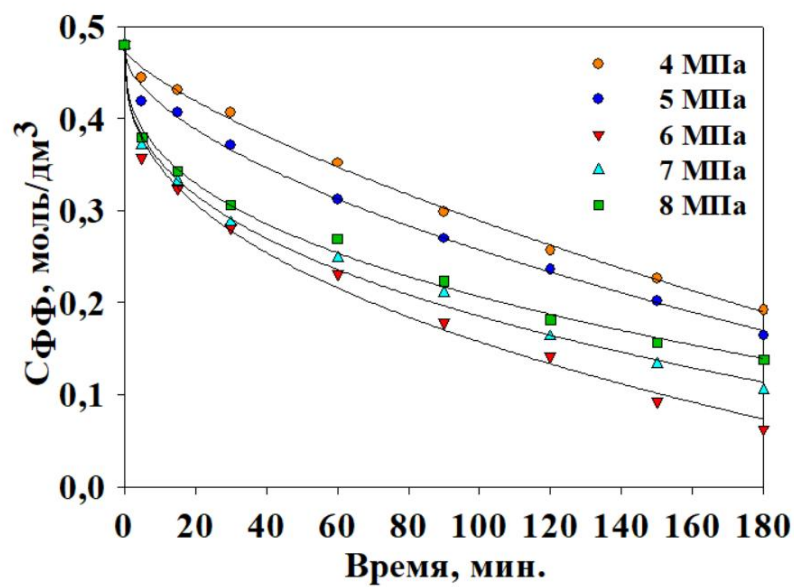
С увеличением температуры до 120°C селективность увеличивается с 85.5% до 94.4% для композита 3%Pd/СПС (PdCl₂(CH₃CN)₂), а для композита 3%Pd/СПС (Pd(CH₃COO)₂) селективность увеличивается с 80.1% до 90.3%. Выше 120°C селективность по ФС для обоих палладиевых композитов снижается до 92.9% и 91%, 88.7% и 85.9%, соответственно. Для дальнейших экспериментов была выбрана оптимальная температура 120°C.

3.2.6 Влияние давления водорода

При варьировании такого параметра, как давление водорода, в реакции селективного гидрирования ФФ до ФС, наблюдалось изменение конверсии ФФ и селективности по ФС (см. рисунок 3.25 - 3.27).

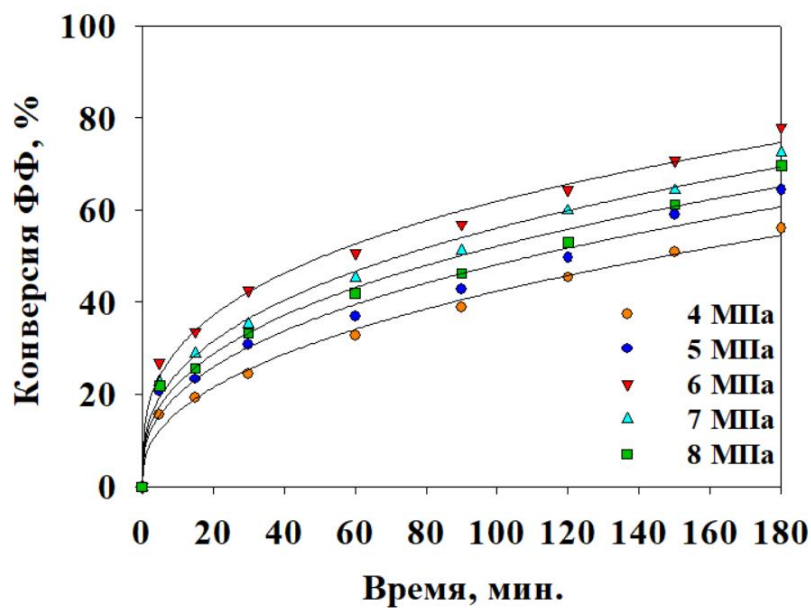


а

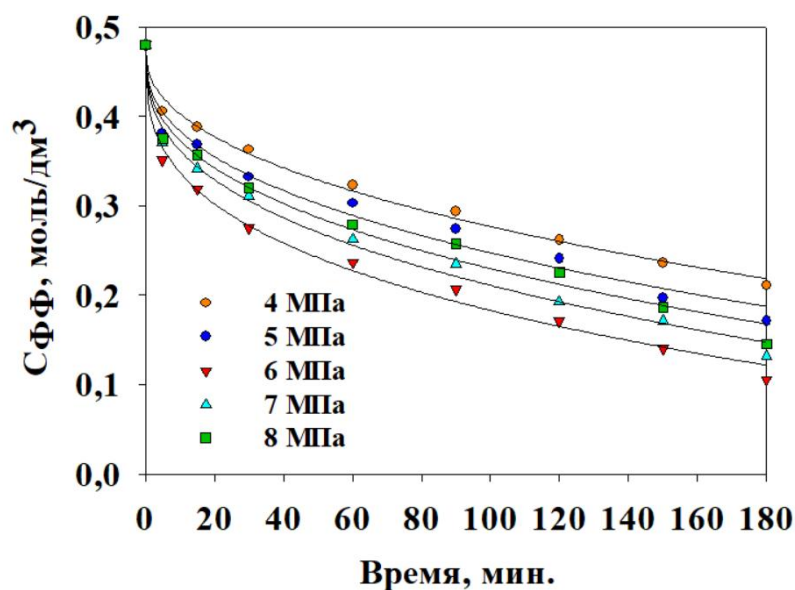


б

Рисунок 3.25 – а) Зависимость конверсии ФФ от времени для композита 3%Pd/СПС ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$) при варьировании давления ($T = 120^\circ\text{C}$, масса композита = 0.10 г, $C_{\text{ФФ}} = 0.48$ моль/дм³, время = 180 мин, скорость перемешивания = 1000 об/мин); б) Кинетические кривые расходования ФФ



а



б

Рисунок 3.26 – а) Зависимость конверсии ФФ от времени для композита 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) при варьировании давления ($T = 120^\circ\text{C}$, масса композита = 0.10 г, $C_{\text{ФФ}} = 0.48$ моль/дм³, время = 180 мин, скорость перемешивания = 1000 об/мин); б) Кинетические кривые расходования ФФ

Из полученных данных, представленных на рисунках 3.25 и 3.26, видно, что с увеличением давления водорода с 4 МПа до 6 МПа конверсия увеличивается с 60.1% до 86.9% (для композита 3%Pd/СПС ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$)) и с 56.1% до 78% (для

композита 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). При увеличении давления водорода выше 6 МПа конверсия начинает снижаться для первого композита - до 78.1% и 69.2%, для второго - 72.5% и 69.7%. Это может быть связано с конкурентной адсорбцией ФФ и H_2 . Для дальнейших экспериментов было выбрано оптимальное давление водорода 6 МПа. Зависимость селективности по ФС от давления водорода представлена на рисунке 3.27 для композитов: 3%Pd/СПС ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$) и 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$).

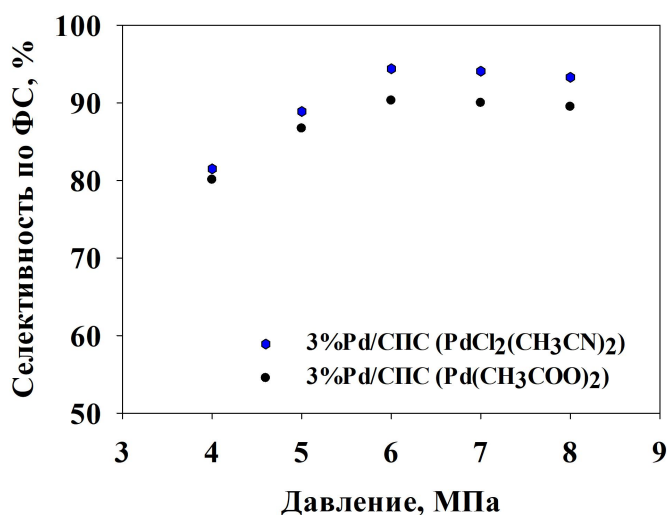


Рисунок 3.27 – Зависимость селективности по ФС от давления водорода ($T = 120\text{ }^\circ\text{C}$, масса композита = 0.10 г, $C_{\text{ФФ}} = 0.48\text{ моль/дм}^3$, время = 180 мин, скорость перемешивания = 1000 об/мин)

Данные зависимости селективности по ФС от давления водорода показывают, что при давлении водорода 6 МПа селективность имеет максимальное значение и составляет 94.4% и 90.3% для образцов 3%Pd/СПС ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$) и 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), соответственно.

3.2.7 Влияние времени процесса

Зависимость конверсии ФФ от времени в присутствии палладиевых композитов показана на рисунке 3.28. Высокая конверсия ФФ (99.9%) за наблюдаемый период реакции (300 минут) была достигнута в присутствии

композита 3%Pd/СПС ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$), более низкое значение (95.9%) было получено для композита 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$).

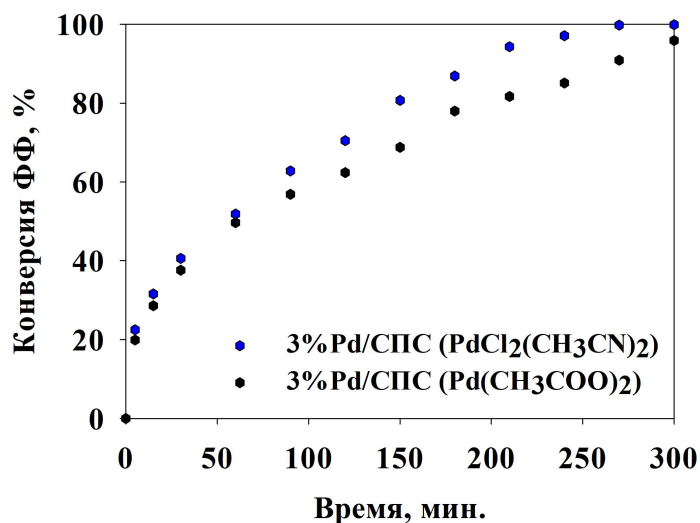


Рисунок 3.28 - Зависимость конверсии ФФ от времени реакции в присутствии палладиевых композитов ($T = 120^\circ\text{C}$, $P (\text{H}_2) = 6 \text{ МПа}$, масса композита = 0.10 г., $C_{\text{ФФ}} = 0.48 \text{ моль/дм}^3$, время = 180 мин, скорость перемешивания = 1000 об/мин)

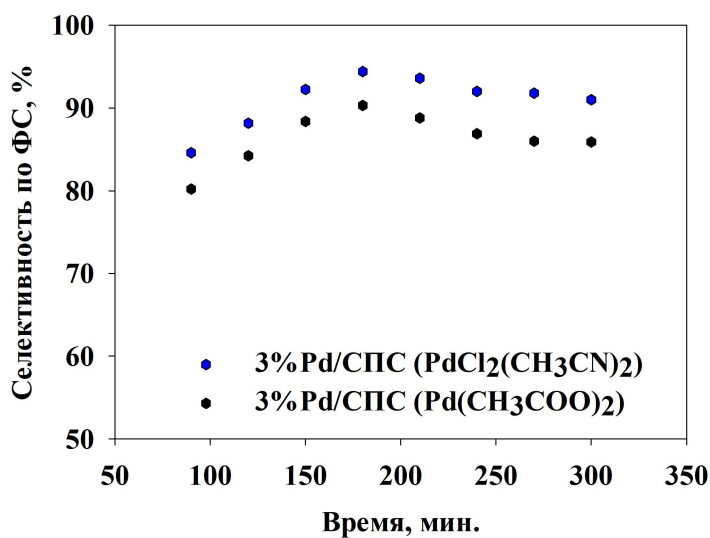


Рисунок 3.29 - Зависимость селективности ФС от времени реакции в присутствии палладиевых композитов ($T = 120^\circ\text{C}$, $P (\text{H}_2) = 6 \text{ МПа}$, масса композита = 0.10 г., $C_{\text{ФФ}} = 0.48 \text{ моль/дм}^3$, время = 180 мин, скорость перемешивания = 1000 об/мин)

Следует отметить, что селективность по ФС для композита с прекурсором $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при достижении оптимальных 180 мин. достигла 90.3% и в дальнейшем по истечении времени снижалась до 85.9%. Для композита с прекурсором $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ при достижении оптимальных 180 мин. селективность составила 94.4%, при дальнейшем приведении реакции до 300 мин., селективность снижалась до 91%. (Рисунок 3.29). Сравнение каталитической активности Pd-содержащих композитов показало, что образец палладия с наименьшим размером наночастиц (3%Pd/СПС ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$)) показал более высокие значения конверсии ФФ и селективности по ФС.

При сопоставлении экспериментальных данных, полученных в разделах 3.2.1-3.2.7, были определены оптимальные параметры селективного гидрирования ФФ до ФС: скорость перемешивания – 1000 об./мин., растворитель – пропанол-2, начальная концентрация ФФ – 0.48 моль/дм³, масса композита – 0.10 г., температура – 120 °С, давление водорода – 6 МПа. Конверсия ФФ и селективность по ФС при данных условиях составили 86.9% и 94.4% в присутствии 3%Pd/СПС ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$), 78.0% и 90.3% в присутствии 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) соответственно. Полученные экспериментальные данные показывают, что природа прекурсора палладия влияет на каталитические свойства полученных образцов. Даже с учетом погрешности определения экспериментальных данных (5%), палладиевый композит с прекурсором $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ показал более высокую конверсию ФФ и селективность по ФС.

3.2.8 Определение стабильности палладиевых композитов

Исследовалась активность Pd-содержащих композитов (3%Pd/СПС ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$) и 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)) при повторном использовании в нескольких циклах при следующих условиях: парциальное давление водорода 6 МПа; температура 120°С; начальная концентрация ФФ 0.48 моль/дм³; масса композита 0.10 г; интенсивность перемешивания 1000 об./мин., время реакции 180 мин.

Было выявлено, для композита 3%Pd/СПС ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$) конверсия изменилась после семи последовательных циклов с 86.9% до 84.9%, как и

селективность изменилась с 94.4% до 92.5%. Полученные результаты приведены на рисунке 3.30.

Было выявлено, для композита 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) конверсия изменилась после семи последовательных с 78% до 76%, как и селективность изменилась с 90.3% до 88.5%. Полученные результаты приведены на рисунке 3.31.

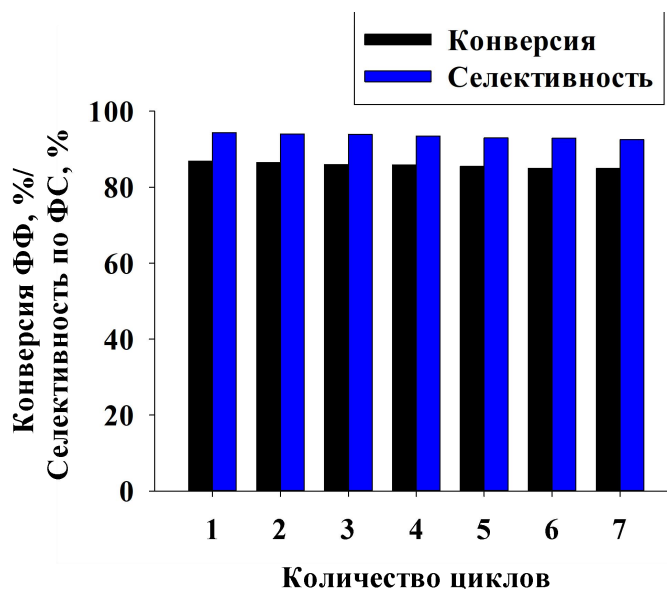


Рисунок 3.30 - Стабильность 3%Pd/СПС ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$) в семи последовательных экспериментах

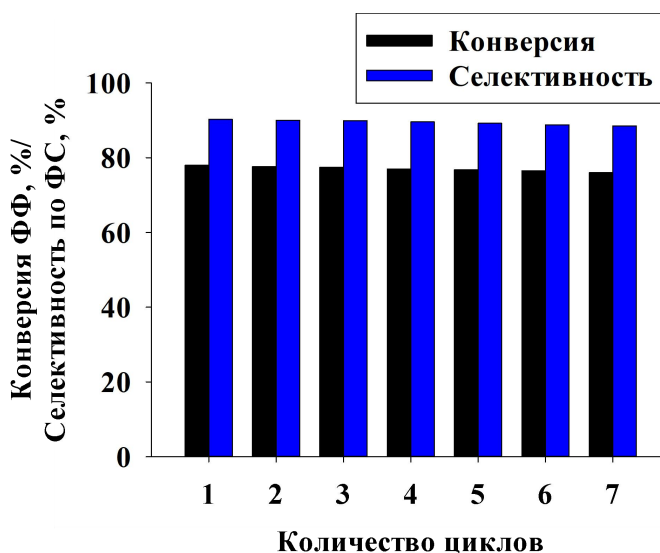


Рисунок 3.31 - Стабильность 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) в семи последовательных экспериментах

Для того, чтобы подтвердить стабильность палладиевых композитов, был сделан анализ РФЭС образцов Pd-содержащих композитов после проведения композитного процесса гидрирования ФФ. На рисунках 3.32 и 3.33 представлены спектры палладиевого композита с прекурсором $(\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2)$ после проведения композитного селективного гидрирования ФФ. По принципу анализа обзорных РФЭ спектров образца композита 3%Pd/СПС $(\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2)$ до и после проведения процесса был установлен качественный и количественный элементный состав поверхности. Состояние палладия для отработанного композита составил Pd^0 (12%) и Pd^{2+} (88%), соответственно (см. рисунок 3.8).

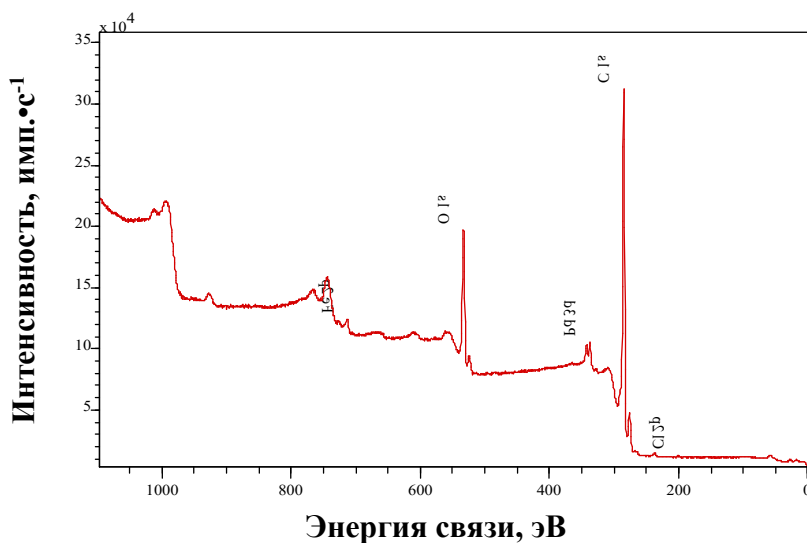


Рисунок 3.32 - Обзорный фотоэлектронный спектр образца 3%Pd/СПС $(\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2)$ после композитного селективного гидрирования ФФ

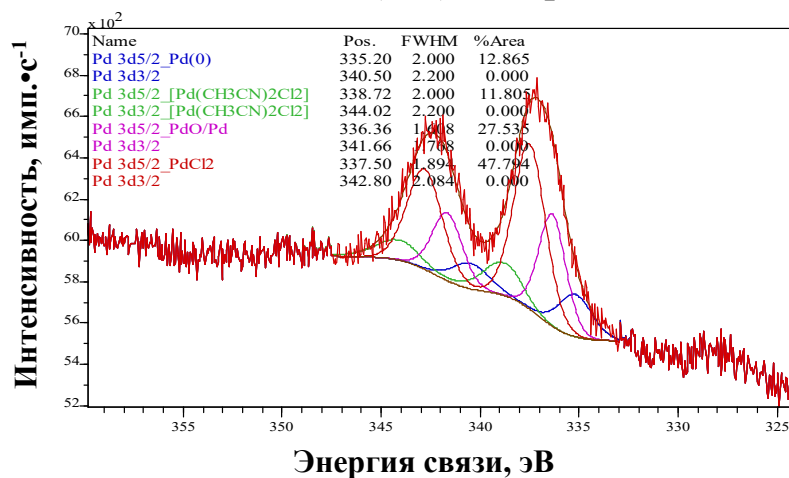


Рисунок 3.33 - Спектр высокого разрешения подуровня Pd 3d и его модель после композитного селективного гидрирования ФФ

Сделан элементный состав поверхности 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), который представлен на рисунках 3.34 и 3.35. В соответствии с обзорными РФЭ спектрами образца композита 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) до и после проведения процесса был установлен качественный и количественный элементный состав поверхности. Состояние палладия для данного композита составил Pd^0 (49%) и Pd^{2+} (56%), соответственно (см. рисунок 3.8).

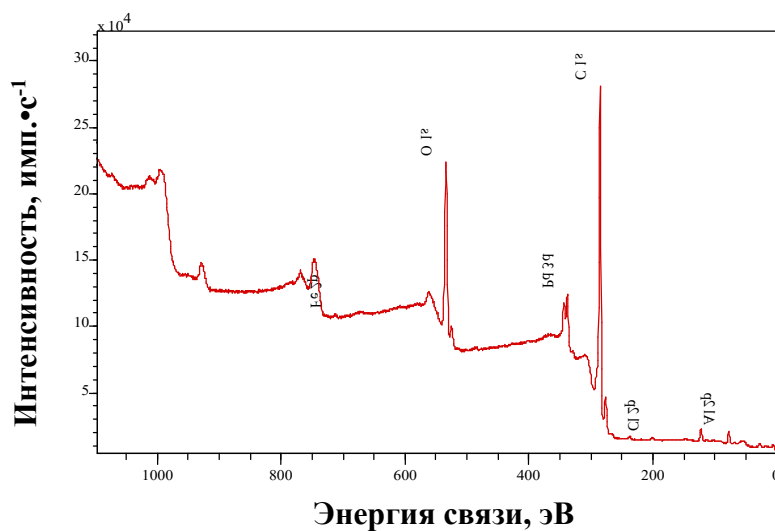


Рисунок 3.34 - Обзорный фотоэлектронный спектр образца 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_2\text{COO})_2$) после композитного селективного гидрирования ФФ

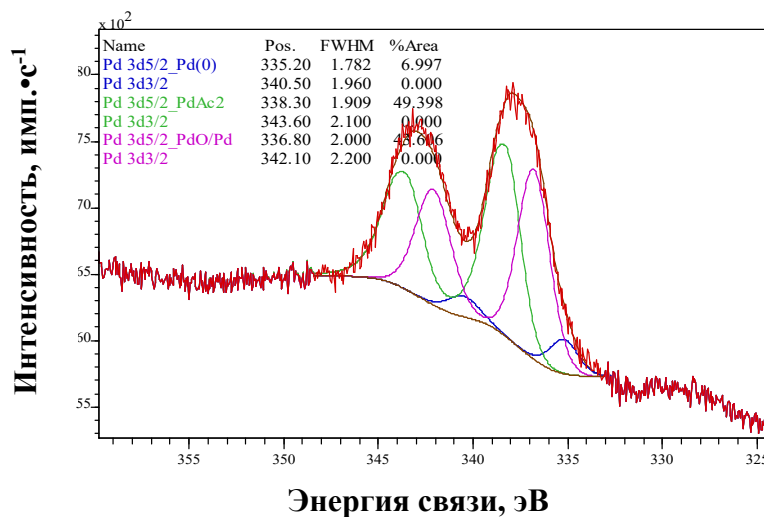


Рисунок 3.35 - Спектр высокого разрешения подуровня Pd 3d и его модель после композитного селективного гидрирования ФФ

Сравнивая спектры обоих композитов до и после проведения процесса композитного селективного ФФ, то можно увидеть, что для 3%Pd/СПС($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$) происходит увеличение ионов Pd^{2+} с 64% до 88%, для 3%Pd/СПС ($\text{Pd}(\text{CH}_2\text{COO})_2$) – с 47% до 56%, а также уменьшение ионов Pd^0 для 3%Pd/СПС($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$) – с 32% до 12%, для 3%Pd/СПС($\text{Pd}(\text{CH}_2\text{COO})_2$) – с 73% до 49%, что свидетельствует об окислении палладия.

3.3 Физико-химические исследования Pd-Cu-содержащих композитов

3.3.1 Влияние содержания Pd и Cu в моно- и биметаллических композитах

Синтез композита осуществляли путем пропитки СПС раствором, содержащим как ацетаты палладия, так и меди, с последующей обработкой Na_2CO_3 для осаждения наночастиц металлов в порах СПС. Ранее было продемонстрировано, что осаждение предотвращает выпадение частиц металла из пор СПС во время дальнейшей обработки [134]. Совместное осаждение солей палладия и меди приводит к образованию смешанных оксидов Pd-Cu, как сообщалось другими авторами.[135] Все синтезированные образцы обозначаются как «as». Восстановление частиц Pd и Cu проводили перед каталитической реакцией в потоке водорода при 275°C . Все восстановленные образцы обозначаются буквой «r». Содержание Pd и Cu в композитах варьировали от 1 до 5 мас.% путем загрузки, сохраняя молярное соотношение Pd:Cu неизменным на уровне 1:1.7 (Таблица 3.3). Молярное соотношение варьировали для композитов, содержащих 1 и 5 мас.% Pd или Cu. Данные элементного анализа для ключевых образцов представлены в таблице 3.4.

Для биметаллических композитов с молярным соотношением Pd:Cu=1:1.7 (Таблица 3.3) увеличение загрузки металла приводит к увеличению конверсии ФФ как для синтезированных, так и для восстановленных композитов. Максимальная конверсия ФФ в 90.9% достигается для восстановленных композитов, содержащих 3 или 5 мас.% каждого металла. В то же время селективность варьируется. Для всех

биметаллических композитов фуран и 2-МФ присутствуют в реакционной смеси из-за присутствия Cu (Таблица 3.4).

Таблица 3.3 – Каталитические свойства Pd-Cu биметаллических композитов

Композит	Pd/Cu содержание, мас. %	Молярное соотношение, Pd:Cu	Конверсия ФФ, %	Селективность, %			
				ФС	ТГФС	Фуран	2-МФ
Pd-Cu/СПС-as*	3/3	1:1.7	88.5	86.2	7.7	2.3	3.8
Pd-Cu/СПС-r*	3/3	1:1.7	90.9	99.0	0.5	0.3	0.2
Pd-Cu/СПС(1)-as	1/1	1:1.7	69.2	76.2	11.2	7.4	5.2
Pd-Cu/СПС(1)-r	1/1	1:1.7	78.4	78.5	13.8	4.1	3.6
Pd-Cu/СПС(2)-as	5/5	1:1.7	87.9	77.2	12.7	5.4	4.7
Pd-Cu/СПС(2)-r	5/5	1:1.7	90.9	87.3	8.5	2.3	1.9
Pd-Cu/СПС(3)-as	1/5	1:8.4	66.2	67.9	8.9	13.2	10.0
Pd-Cu/СПС(3)-r	1/5	1:8.4	75.5	73.3	10.2	7.7	8.8
Pd-Cu/СПС(4)-as	5/1	1:0.33	86.5	61.6	20.3	10.5	7.6
Pd-Cu/СПС(4)-r	5/1	1:0.33	88.2	79.2	15.6	3.3	1.9

as* - композит до восстановления

r* - композит после восстановления

Таблица 3.4 – Данные рентгенофлуоресцентного анализа композитов для композитов Pd/СПС и Pd-Cu/СПС с содержанием каждого металла 3 мас.% до и после восстановления.

Композит	Содержание металла, мас. %	
	Pd	Cu
Pd/СПС-as	3.05	-
Pd-Cu/СПС-as	2.95	3.04
Pd/СПС-r	3.03	-
Pd-Cu/СПС-r	2.97	3.01

Наибольшая селективность по ФС (99.0%) достигается при 3 мас.% загрузки металла, в то время как при более высоком содержании (5 мас.%) селективность по ФС падает до 87.3% из-за увеличения количества ТГФС, что указывает на ускорение гидрирования С=C фуранового кольца. Увеличение или уменьшение молярного отношения Pd:Cu до 1:0.33 или 1:8.4 (массовые соотношения Pd:Cu 5:1 и 1:5, таблица 3.3) приводит к снижению селективности по ФС и увеличению доли других соединений: ТГФС, фурана и 2-МФ.

Прежде чем изучать каталитические свойства биметаллических композитов Pd-Cu/СПС при гидрировании ФФ, были протестированы монометаллические композиты Cu/СПС и Pd/СПС, синтезированные аналогичным образом. Данные, представленные в таблице 3.5, демонстрируют, что, хотя Cu катализирует гидрирование ФФ, конверсия низкая, и основными продуктами являются фуран и 2-МФ (Рисунок 3.36) без высокой селективности по отношению к какому-либо продукту.

Таблица 3.5 - Каталитические свойства монометаллических Cu- и Pd-содержащих 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	-	-
Pd/СПС-r	3/0	78.0	90.3	9.7	-	-
Pd/СПС(2)-as	5/0	74.5	57.4	42.6	-	-
Pd/СПС(2)-r	5/0	82.9	68.5	31.5	-	-

Учитывая высокую селективность и конверсию Cu-содержащих композитов на носителях из оксида металла [136, 137] низкие значения конверсии ФФ и селективности по ФС на медных композитах в данной работе, вероятно связаны с влиянием СПС. Для монометаллических композитов Pd/СПС (Таблица 3.5) 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-содержащие 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.

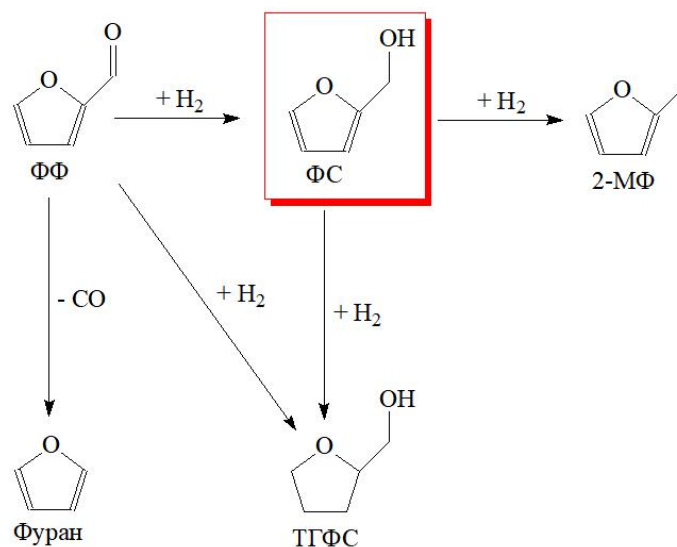


Рисунок 3.36 - Схема гидрирования ФФ

Таким образом, наибольшие значения конверсии ФФ (90.9%) и селективности по ФС (99.0%) были получены для восстановленного образца Pd-Cu, содержащего по 3 мас.% каждого металла. Для этого композита был рассчитан баланс углерода с использованием общего выхода углерода для проверки точности анализа продукта [138]. Общий выход углерода (%), выраженный как $(5 \times C5 \text{ молей} + 4 \times C4 \text{ молей}) \text{ продуктов} / (5 \times C5 \text{ молей}) \times \text{ФФ} \times 100\%$, равен 99.78%. Принимая во внимание расщепление CO (не измеренное) при образовании фурана, общий выход углерода составляет 100%.

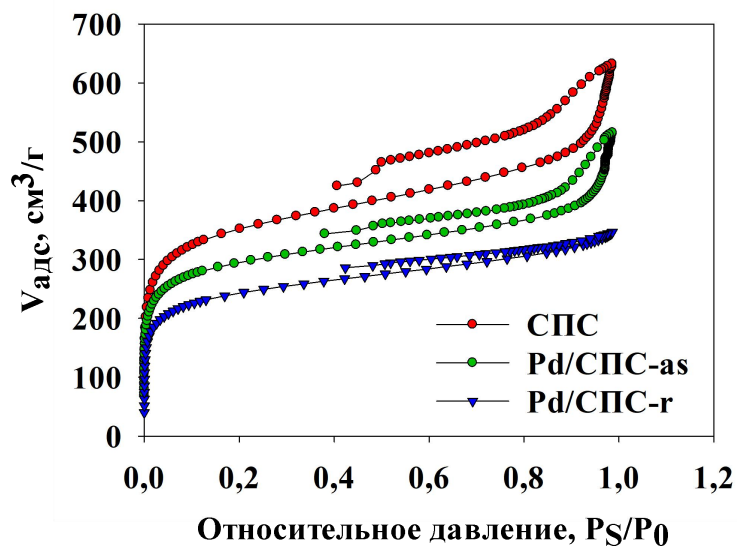
Чтобы лучше понять влияние процедуры синтеза (стадии восстановления) и присутствия Cu на свойства биметаллических композитов Pd-Cu/СПС, были изучены структура и состав восстановленных и невосстановленных образцов Pd-Cu/СПС и Pd/СПС [139].

3.3.2 Определение удельной поверхности и пористости биметаллических образцов

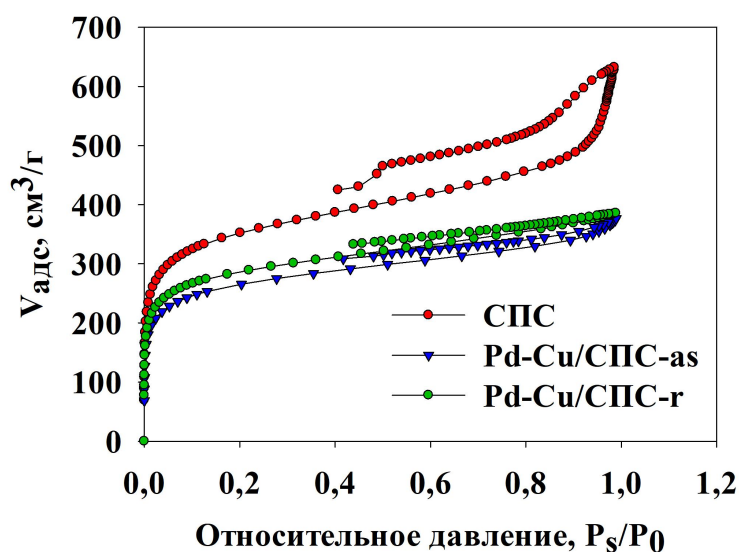
Данные по пористости для биметаллических образцов Pd-Cu и монометаллического Pd представлены в таблицах 3.1 и 3.6 и на рисунке 3.37.

Таблица 3.6 – Данные удельной поверхности и пористости Pd и Pd-Cu образцов на СПС с содержанием каждого металла 3 мас.%

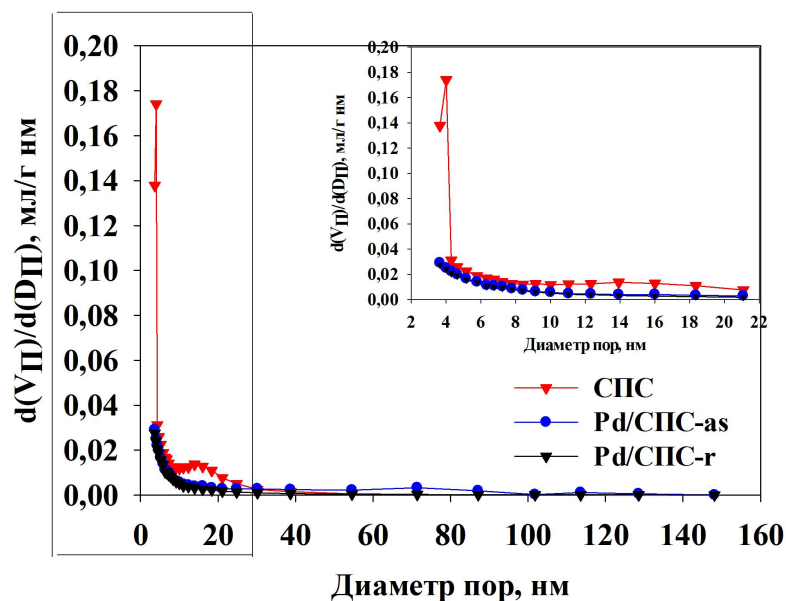
Образец	Удельная площадь поверхности, м ² /г				Объем микропор, мл/г	Общий объем пор, мл/г
	Модель Ленгмюра	Модель БЭТ	t-график			
			Площадь поверхности мезопор,	Площадь поверхности микропор		
СПС	1361	1232	330	929	0.41	0.99
Pd/СПС-as	1151	1035	218	818	0.37	0.80
Pd/СПС-r	1242	1120	256	864	0.40	0.73
Pd-Cu/СПС-as	1111	1015	220	795	0.36	0.60
Pd-Cu/СПС-r	1047	915	202	764	0.33	0.58



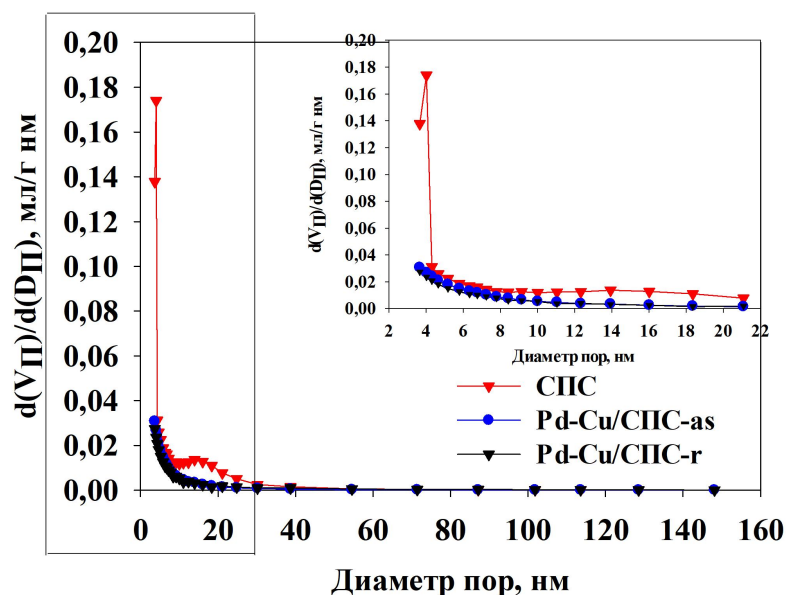
а



б



В



Г

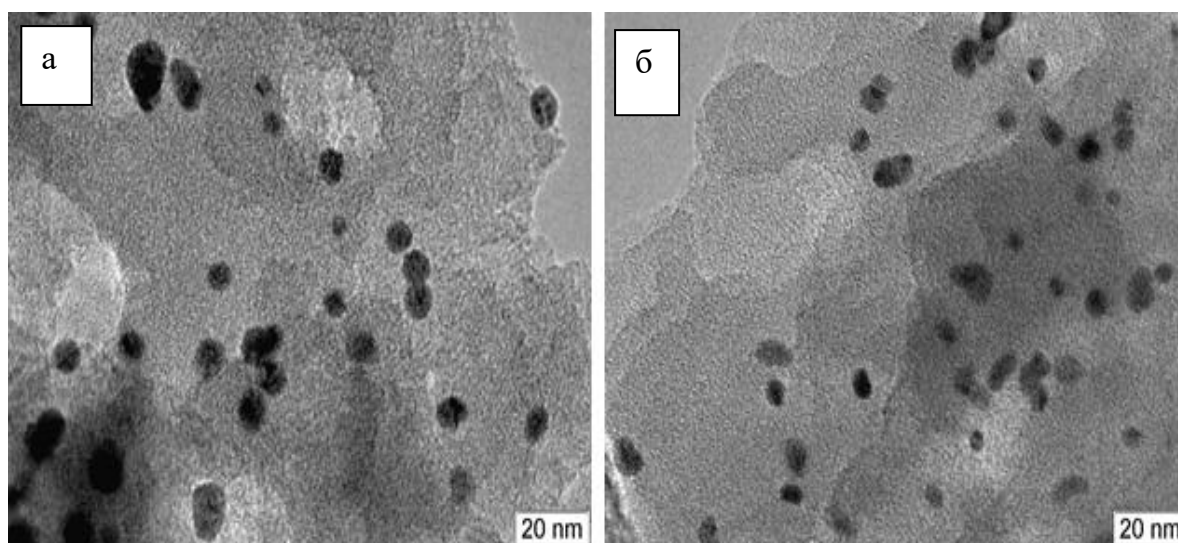
Рисунок 3.37 – Изотермы адсорбции-десорбции для: а – СПС, Pd/СПС-as, Pd/СПС-r, б – СПС, Pd-Cu/СПС-as, Pd-Cu/СПС-r; абсолютное распределение объема пор в зависимости от их диаметра для: в – СПС, Pd/СПС-as, Pd/СПС-r, г – СПС, Pd-Cu/СПС-as, Pd-Cu/СПС-r

Изотермы адсорбции-десорбции жидкого азота (Рисунок 3.37а,б) типичны для мезопористых сверхсшитых полимеров [140]. Изменения в площадях поверхности и объемах пор (Таблица 3.6) показывают аналогичную тенденцию для

образцов СПС как с биметаллическими, так и с монометаллическими наночастицами: при осаждении наночастиц в порах СПС (невосстановленные образцы) пористость полимера уменьшается, а затем происходит дальнейшее уменьшение при восстановлении наночастиц. Размер большинства мезопор (4 нм) остается неизменным, но их объем пор значительно снижается после нанесения наночастиц металлов. Более крупные мезопоры с диаметром в диапазоне 4-20 нм демонстрируют аналогичное поведение. Эти данные указывают на то, что наночастицы образуются в порах, что приводит к уменьшению объема пор и площади поверхности пор, однако они не блокируют соединения пор, поскольку уменьшение пористости является умеренным.

3.3.3 Исследование Pd-Cu-содержащих композитов методом просвечивающей электронной микроскопии

Для оценки размеров наночастиц использовали метод просвечивающей электронной микроскопии. Распределение диаметров наночастиц, полученное путем измерения 709 наночастиц для Pd-Cu/СПС-г и 841 наночастицы для Pd/СПС-г на соответствующих изображениях просвечивающей электронной микроскопии, показано на рисунке 3.38.



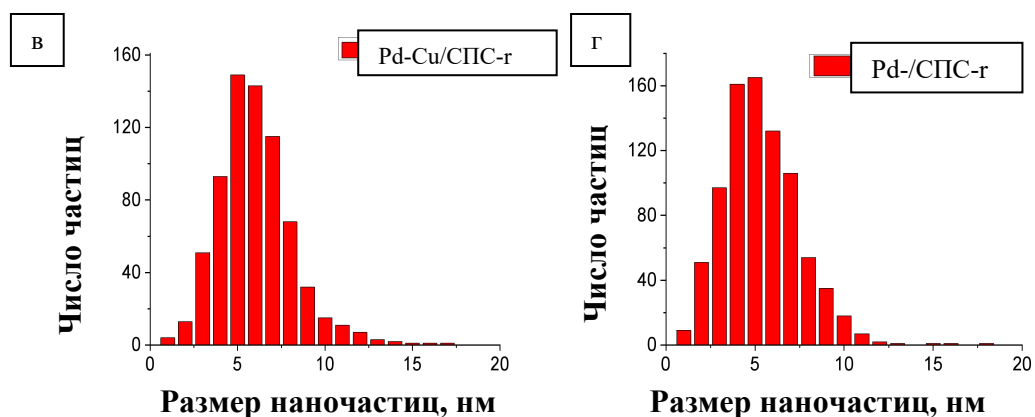


Рисунок 3.38 - Изображения ПЭМ для композитов Pd-Cu/СПС-г (а) и Pd/СПС-г (б); гистограммы распределения наночастиц по размерам из данных ПЭМ для Pd-Cu/СПС-г (из 709 частиц) (в) и Pd/СПС-г (из 841 частицы) (г).

Для моно- и биметаллического образцов, размер наночастиц металлов лежит в пределах до 10 нм. В тоже время, данные ПЭМ показывают образование крупных агрегатов, поскольку наночастицы металлов могут перекрываться в СПС, давая нерегулярные, несферические проекции и делая оценку размера наночастиц ненадежной, если только очень большие популяции наночастиц не исследуются для лучшей точности [141].

3.3.4 Исследование Pd-Cu-содержащих композитов методом малоуглового рентгеновского рассеяния

Для более точной оценки размеров наночастиц, кроме ПЭМ использовали метод малоуглового рентгеновского рассеяния. В некоторых случаях данные МУРР могут привести к завышению размеров наночастиц. Таким образом, сочетание методов ПЭМ и МУРР является наиболее надежным подходом. Экспериментальные данные малоуглового рентгеновского рассеяния и результаты для сферических наночастиц представлены на рисунке 3.39.

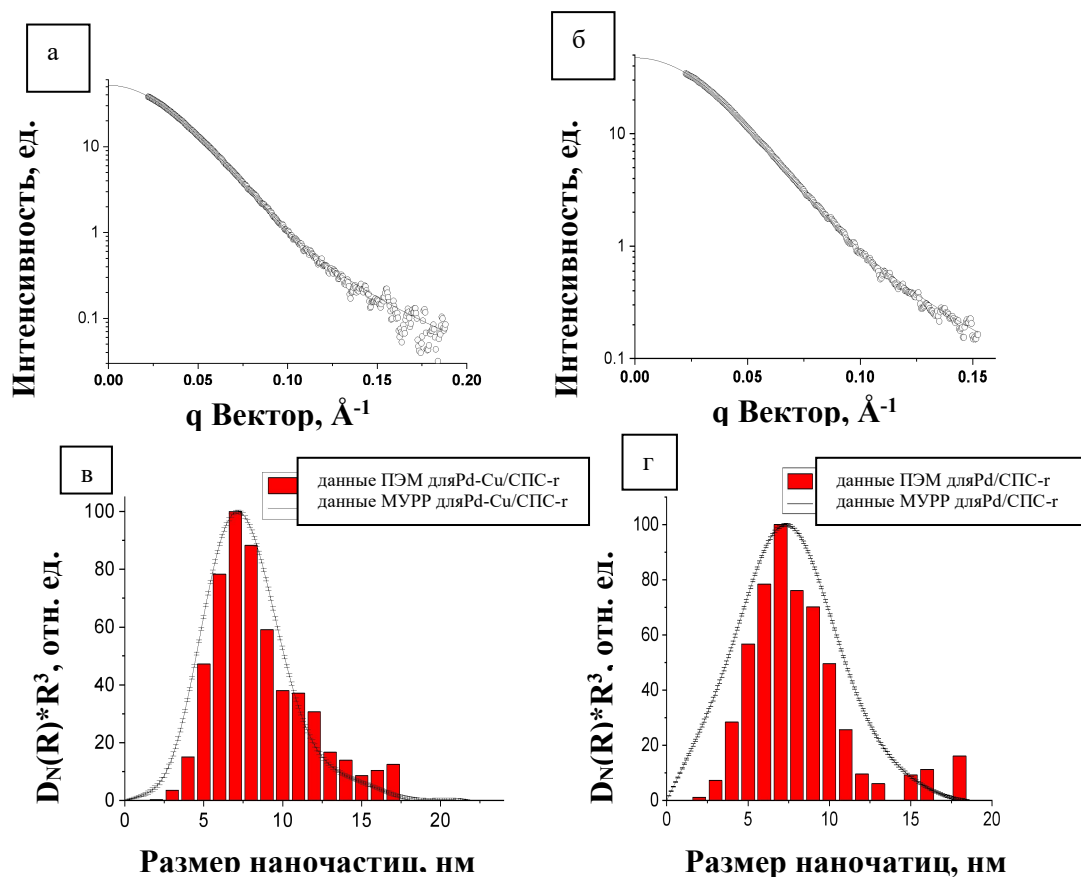


Рисунок 3.39 - Кривые МУРР Pd-Cu/СПС-г (а) и Pd/СПС-г (б) (символы показывают экспериментальные данные, в то время как сплошные кривые представляют подгонки); сравнение размеров наночастиц из данных ПЭМ и МУРР (в, г) для Pd-Cu/СПС-г и Pd/СПС-г

Размеры наночастиц, полученные из данных ПЭМ и МУРР, хорошо согласуются, особенно для биметаллических наночастиц. Средний размер наночастиц для обоих методов составляет около 6–7 нм, что заметно превышает типичный размер пор (4 нм) [139].

Радиусы вращения и диаметры наночастиц представлены в таблице 3.7. Как для биметаллических (Pd-Cu), так и для монометаллических (Pd) образцов (Рисунок 3.39 в, г) размер невосстановленных наночастиц 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). Размеры наночастиц, полученные из данных ПЭМ и МУРР,

хорошо согласуются, особенно для биметаллических наночастиц. Средний размер наночастиц металлов для обоих методов составляет около 6-7 нм (Рисунок 3.40). Это показывает, что наночастицы в основном расположены в соединениях или в устьях пор, но без их блокирования, поскольку около ~ 60% объема пор остается доступным.

Таблица 3.7 - Радиусы вращения (R_G) и диаметры наночастиц (D) по данным МУРР

Образец	Pd-Cu/СПС-as	Pd-Cu/СПС-r	Pd/СПС-as	Pd/СПС-r
R_G , нм	5.0 ± 0.1	4.3 ± 0.8	4.5 ± 0.2	4.3 ± 0.3
D , нм	5.9	7.8	6.9	7.6

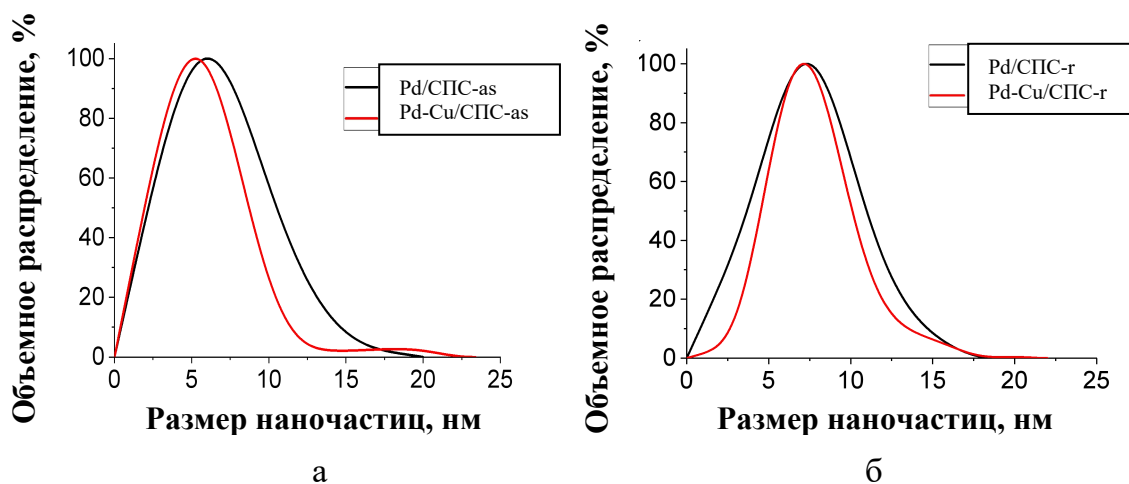


Рисунок 3.40 - Объемное распределение наночастиц по размеру для образцов Pd-Cu/СПС-as и Pd/СПС-as (а) и для образцов Pd-Cu/СПС-r и Pd/СПС-r (б)

3.3.5 Анализ Pd-Cu-содержащих композитов методом рентгеновской дифракции

Рентгенограмма Pd/СПС-r, представленная на рисунке 3.41, показывает типичные отражения Pd⁰ (JCPDS⁸-ICDD⁹ 46-1043), уширение линии которого позволило определить размер кристаллитов 6 нм, что указывает на то, что наночастицы Pd, скорее всего, являются монокристаллами. Для биметаллических наночастиц Pd-Cu в образце Pd-Cu/СПС-r рентгенограмма почти идентична, но ее

⁸ Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) (Объединенный комитет по стандартам рентгеновской дифракции)

⁹ International Centre for Diffraction Data (ICDD) Международный центр для данных по дифракции

отражения смещены в сторону больших углов, а положения пиков находятся между положениями, характерными для фаз Pd (JCPDS-ICDD 46-1043) и Cu (JCPDS-ICDD 4-9-2090).

Согласно литературным данным [142], такое расположение пика свидетельствует о формировании биметаллического сплава Pd-Cu. Отсутствие отражений от металла Cu, а также его оксидов или гидроксидов еще раз подтверждает образование сплава. Размер кристаллитов наночастиц Pd-Cu также составляет ~6 нм, что может быть недооценено из-за неоднородности наночастиц.

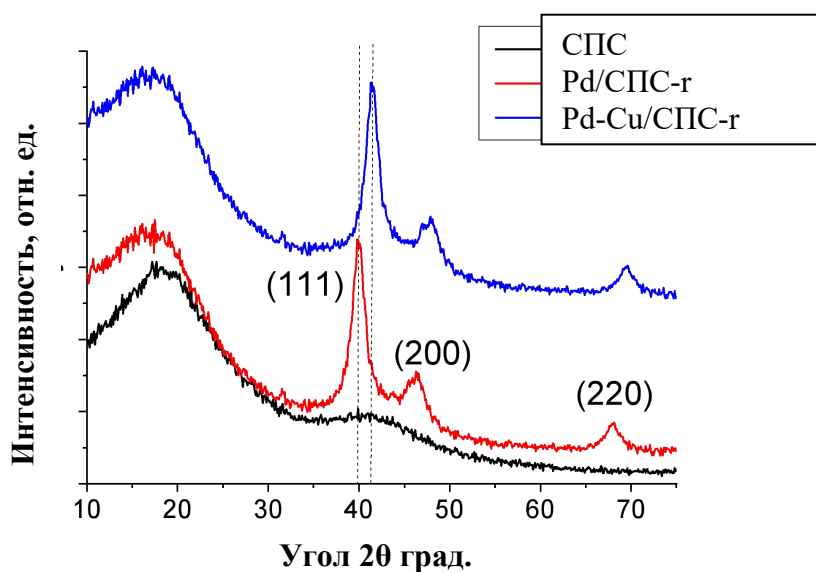


Рисунок 3.41 - Рентгенограмма исходного СПС и образцов Pd/СПС-r и Pd-Cu/СПС-r

Стоит отметить, что невосстановленные моно- и биметаллические образцы полностью аморфны, и их рентгенограммы сходны с рентгенограммой исходного СПС. Это было ожидаемо, учитывая мягкие условия синтеза образца (сушка при 70°C). Таким образом, обработка водородом (при 275°C) смешанного оксида Pd-Cu сопровождается восстановлением металла и кристаллизацией. Согласно правилу Vegarda, идеальные сплавы Pd-Cu должны демонстрировать линейное увеличение параметров решетки с увеличением содержания Pd [143]. В случае Pd-Cu/СПС-r (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, [144] что дополнительно выявляется с помощью РФЭС.

3.3.6 Рентгенофотоэлектронное исследование Pd-Cu-содержащих композитов

Для обоих образцов композитов Pd/СПС-г и Pd-Cu/СПС-г деконволюция спектров Pd 3d рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения приводит к двум дублетам в областях Pd 3d_{5/2} и Pd 3d_{3/2} (Рисунок 3.42).

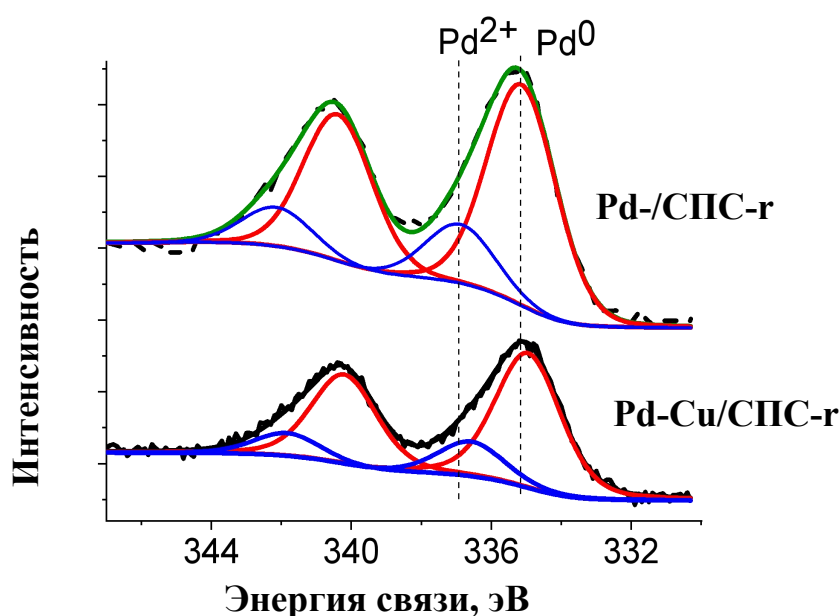


Рисунок 3.42 - РФЭ спектры высокого разрешения Pd 3d для образцов Pd/СПС-г и Pd-Cu/СПС-г

Положения пиков Pd 3d_{5/2} при 335.0-335.1 эВ и 336.5-336.9 эВ (Таблица 3.8) типичны для Pd⁰ и Pd²⁺ (наиболее вероятно, PdO) [145] соответственно, с почти одинаковыми соотношениями Pd⁰:Pd²⁺ (Таблица 3.8).

Таблица 3.8 - Значения энергии связи Pd3d_{5/2} для Pd-Cu/СПС-г и Pd/СПС-г

Образец	Энергия связи для Pd ⁰ , эВ	Энергия связи для Pd ²⁺ , эВ	Pd ⁰ /Pd ²⁺
Pd-Cu/HPS-г	335.0	336.5	3.87
Pd/HPS-г	335.1	336.9	3.75

Спектр высокого разрешения Cu 2p в образце Pd-Cu/СПС-г (Рисунок 3.43) показывает, что основным компонентом является Cu⁰ с меньшей долей Cu²⁺ (Таблица 3.9).

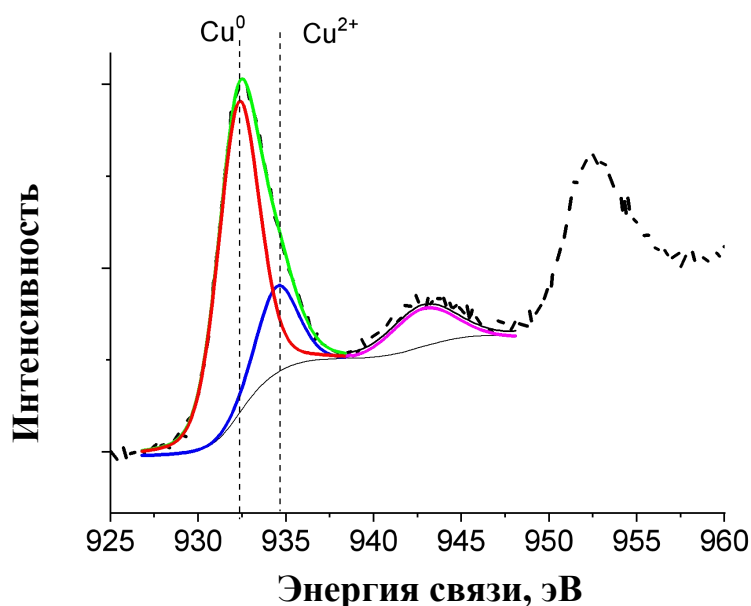


Рисунок 3.43 – РФЭ спектр высокого разрешения Cu 2p для образца Pd-Cu/СПС-г (Красная линия обозначает Cu⁰, синяя линия представляет Cu²⁺, пунктирная линия предназначена для экспериментальных данных, зеленая линия предназначена для подгонки, а пурпурный цвет указывает на сателлит, типичный для Cu²⁺)

Таблица 3.9 - Энергия связи для Cu, соотношение Cu⁰:Cu²⁺ и соотношение Pd:Cu для образца Pd-Cu/СПС-г

Образец	Энергия связи для Cu ⁰ , эВ	Энергия связи для Cu ²⁺ , эВ	Cu ⁰ :Cu ²⁺	Pd:Cu по данным РФЭС	Pd:Cu по данным РД
Pd-Cu/СПС-г	932.2	934.4	3.56	1:3.21	1:1.7

Энергия связи Cu⁰ (932.2 эВ) типична для наночастиц Cu [146]. Присутствие Cu²⁺ может быть связано с неполным восстановлением CuO в синтезированном образце или окислением частиц Cu⁰ на воздухе. Сравнение атомного соотношения Pd:Cu из данных РФЭС (поверхностный метод) и данных элементного анализа рентгенофлуоресцентным методом (объемный метод) 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 сплавов [147]. В нашем случае Cu со средней поверхностной энергией $113.9 \text{ МэВ}\cdot\text{А}^{-2}$ способствует обогащению поверхности по сравнению с Pd, средняя поверхностная энергия которого составляет $131 \text{ МэВ}\cdot\text{А}^{-2}$ [147]. Тем не менее, рентгенография демонстрирует образование сплава Pd-Cu, который усиливает взаимодействия между атомами Pd и Cu, [148] повышение каталитических характеристик наночастиц.

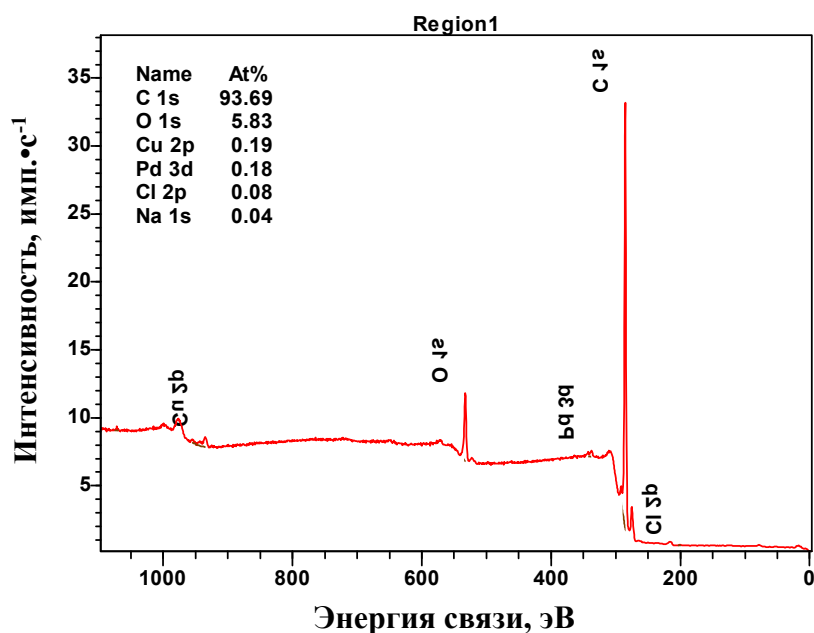


Рисунок 3.44 - Обзорный фотоэлектронный спектр образца Pd-Cu/СПС-г

На основе анализа обзорных РФЭ спектров образца композита Pd-Cu/СПС-г до проведения процесса был установлен качественный и количественный элементный состав поверхности. Источник рентгеновского излучения Al K α выбран, чтобы исключить наложение Pd 3d подуровня и оже-серии меди (Рисунок 3.44).

3.3.7 Рентгенофлуоресцентный анализ Pd-Cu-содержащих композитов

Для определения количественного состава Pd-содержащих композитов на СПС был использован метод РФА. Полученные данные синтезированных композитов показаны в таблице 3.7.

Таблица 3.10 - Содержание Pd и Cu в восстановленных образцах Pd/СПС-г и Pd-Cu/СПС-г

Образец	Содержание металла, мас.%	
	Pd	Cu
Pd/СПС-г	3.09	-
Pd-Cu/СПС-г	2.97	3.01

Как показали данные РФА, практическое содержание металлов соответствует теоретически рассчитанному.

3.4 Результаты тестирования Pd-Cu -содержащего композита в селективном гидрировании фурфурола до фурфурилового спирта

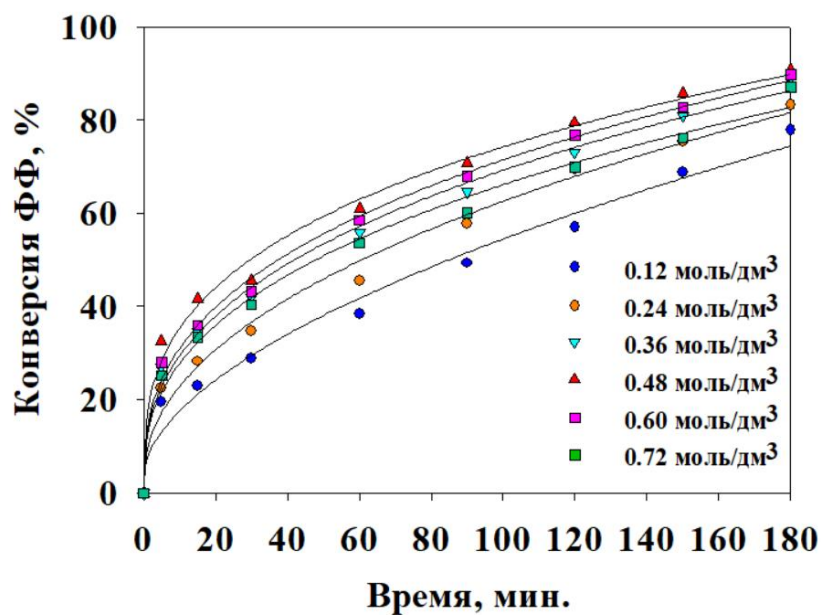
Для определения оптимальных условий гидрирования ФФ до ФС в присутствии Pd-Cu композита и проведения кинетических экспериментов в качестве растворителя использовали пропанол-2, скорость перемешивания 1000 об./мин.

3.4.1 Влияние начальной концентрации фурфурола

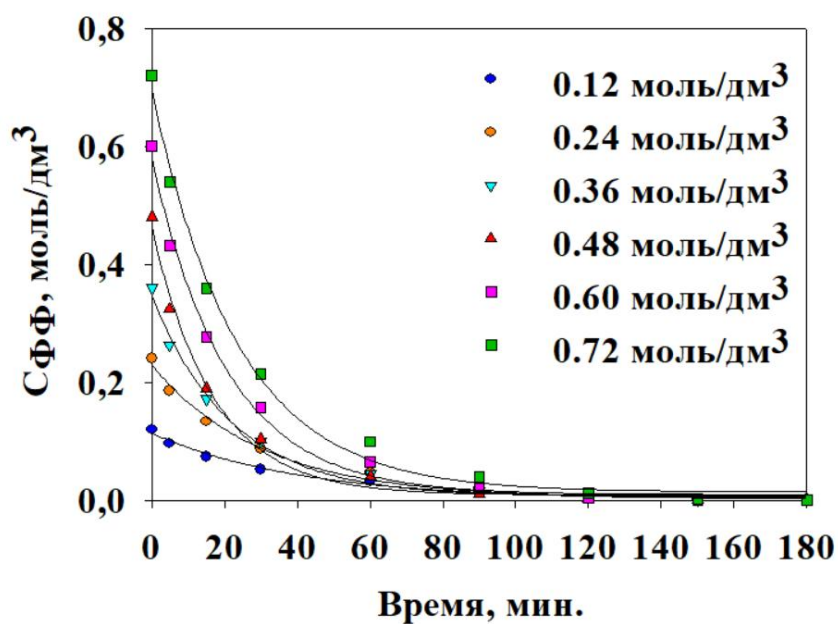
Для исследования влияния начальной концентрации ФФ были проведены эксперименты при следующих условиях: парциальное давление водорода 6 МПа; температура 120°C; концентрация ФФ варьировалась от 0.12 до 0.72 моль/дм³, время одного эксперимента 180 мин.

Построены зависимости конверсии ФФ от времени (Рисунок 3.45) для Pd-Cu-содержащего композита и проверено сравнение между Pd/СПС-г и Pd-Cu/СПС-г композитами.

Данные рисунков 3.16 и 3.45 показывают, что в присутствии биметаллического композита Pd-Cu/СПС-г и разной концентрации ФФ варьируется от 70% до 90%. В присутствии Pd/СПС-г при оптимальной концентрации ФФ (0.48 моль/дм³) конверсия составила всего 78% в течение 180 мин. Лучшие результаты показали концентрации 0.48 и 0.60 моль/дм³.



а



б

Рисунок 3.45 – а) Зависимость конверсии ФФ от времени для композита Pd-Cu/СПС-г при варьировании концентрации ФФ ($P(H_2) = 6$ МПа, $T = 120^\circ\text{C}$, масса композита = 0.10 г, время = 180 мин, скорость перемешивания = 1000 об/мин); б) Кинетическая кривая расходования ФФ

По графику зависимость селективности ФС от концентрации ФФ (Рисунок 3.46) видно, что при $C_{\text{ФФ}} = 0.48$ моль/дм³ при данных условиях реакции

селективность по ФС в присутствии композита Pd-Cu/СПС-г составила 99%, а для композита Pd/СПС-г – 90.3%.

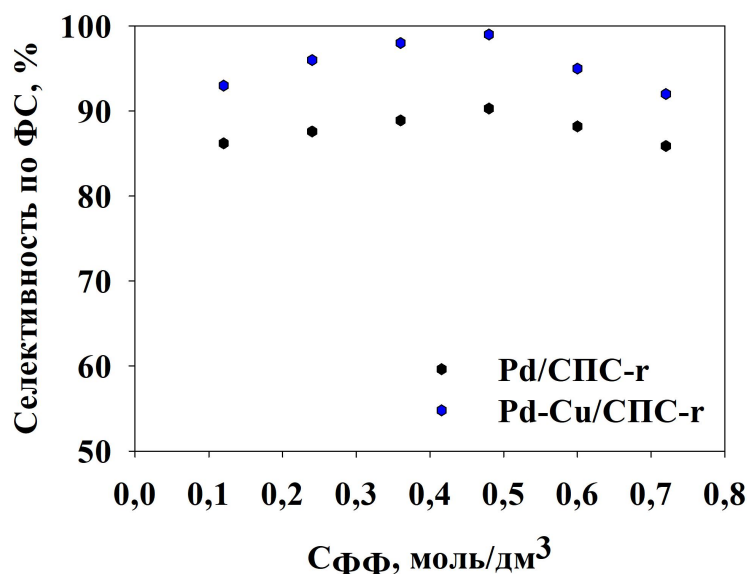


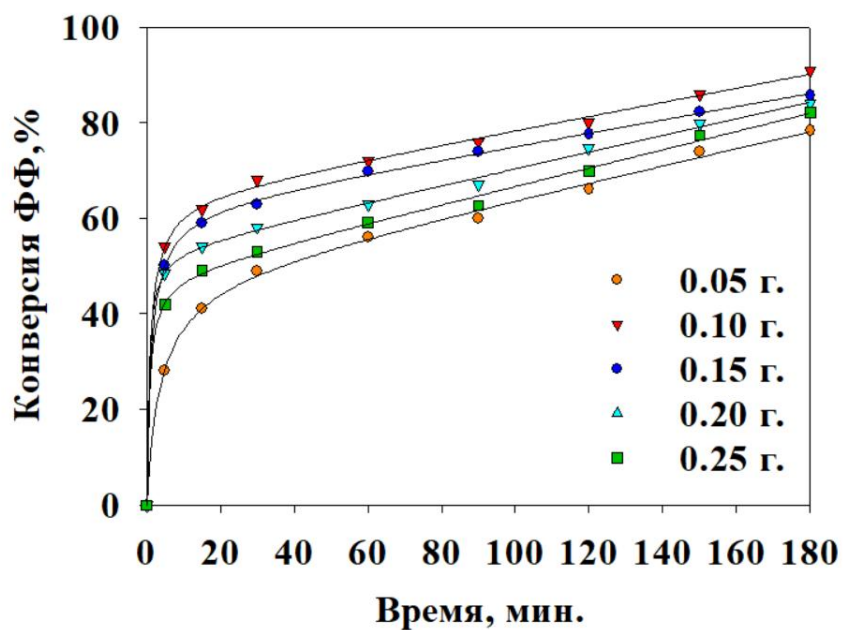
Рисунок 3.46 – Зависимость селективность по ФС от концентрации ФФ (Р (Н₂) = 6 МПа, Т = 120°С, масса композита = 0.10 г, время = 180 мин, скорость перемешивания = 1000 об/мин)

Оптимальная концентрация ФФ равна 0.48 моль/дм³, с достижением конверсии ФФ 90.9% и селективности 99% для Pd-Cu/СПС-г.

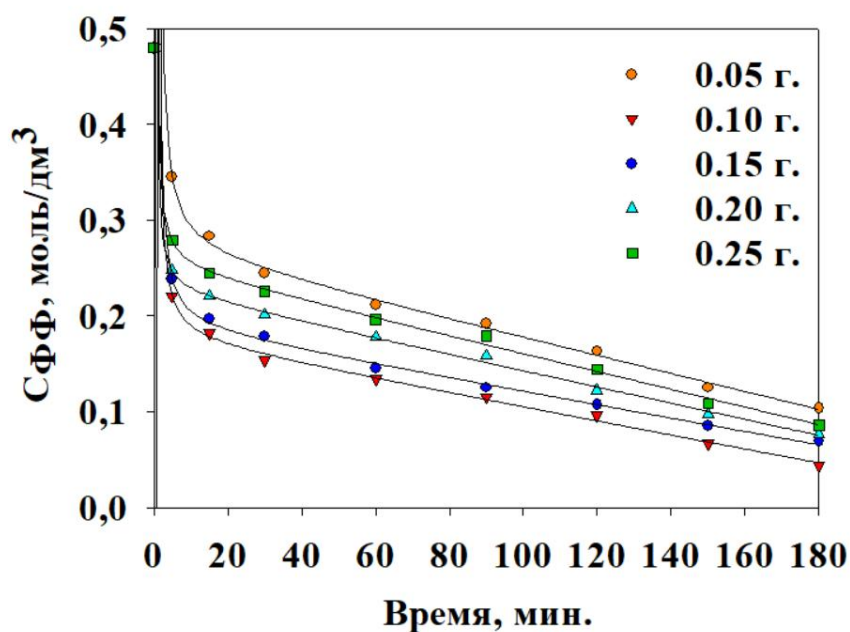
3.4.2 Влияние массы композита

Для изучения влияния массы композита Pd-Cu/СПС-г на конверсию ФФ было произведено варьирование массы от 0.05 до 0.25 г. На рисунках 3.47 представлены зависимости конверсии ФФ от времени процесса.

Как видно из полученных данных моно- и биметаллического композитов (рисунок 3.20 и 3.47), при введении второго металла в каталитическую систему конверсия ФФ увеличивается в несколько раз, как и при увеличении массы композита на объем реакционной смеси.



а



б

Рисунок 3.47 – а) Зависимость конверсии ФФ от времени для Pd-Cu/СПС-г при варьировании массы композита ($T = 120^{\circ}\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 6 \text{ МПа}$, $C_{\text{ФФ}} = 0.48 \text{ моль/дм}^3$, время = 180 мин, скорость перемешивания = 1000 об/мин); б) Кинетические кривые расходования ФФ

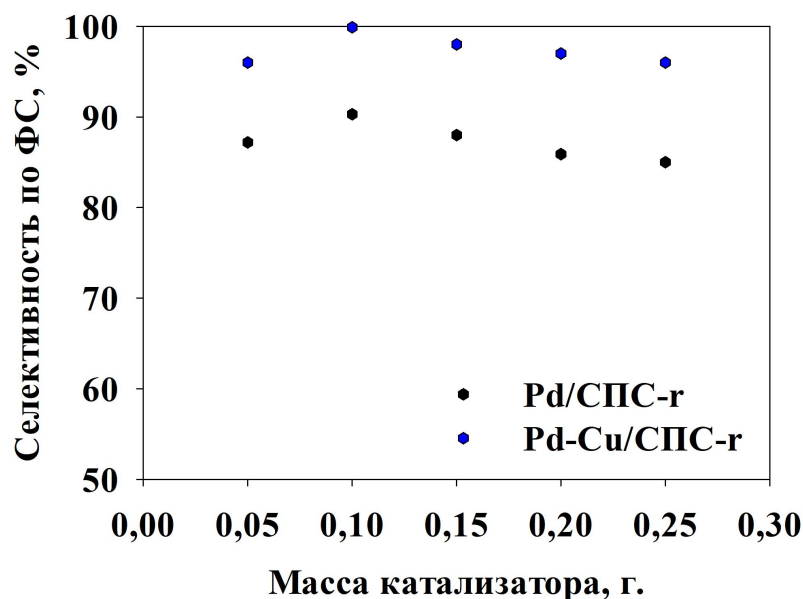
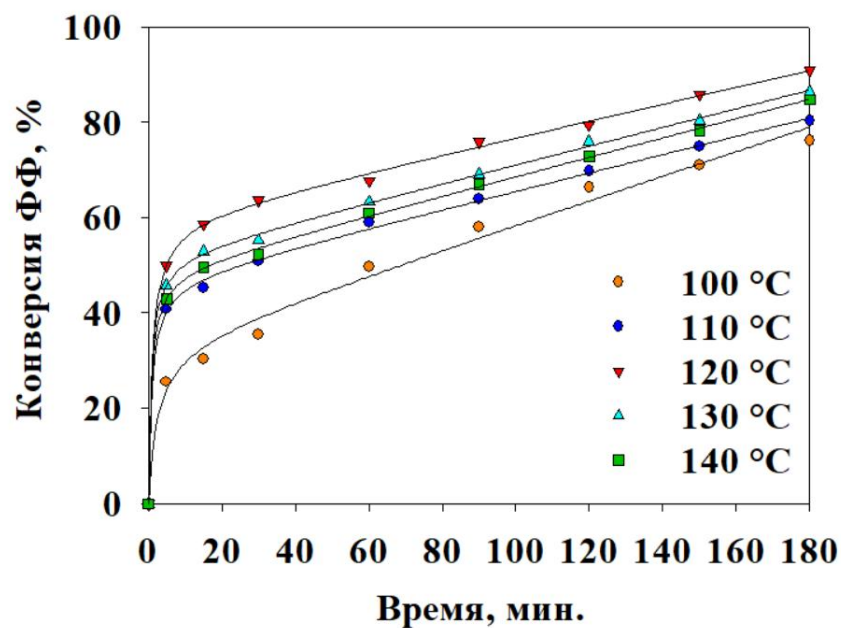


Рисунок 3.48 – Зависимость селективности по ФС от массы композита (Р (Н₂) = 6 МПа, Т = 120°С, С_{ФФ} = 0.48 моль/дм³, время = 180 мин, скорость перемешивания = 1000 об/мин)

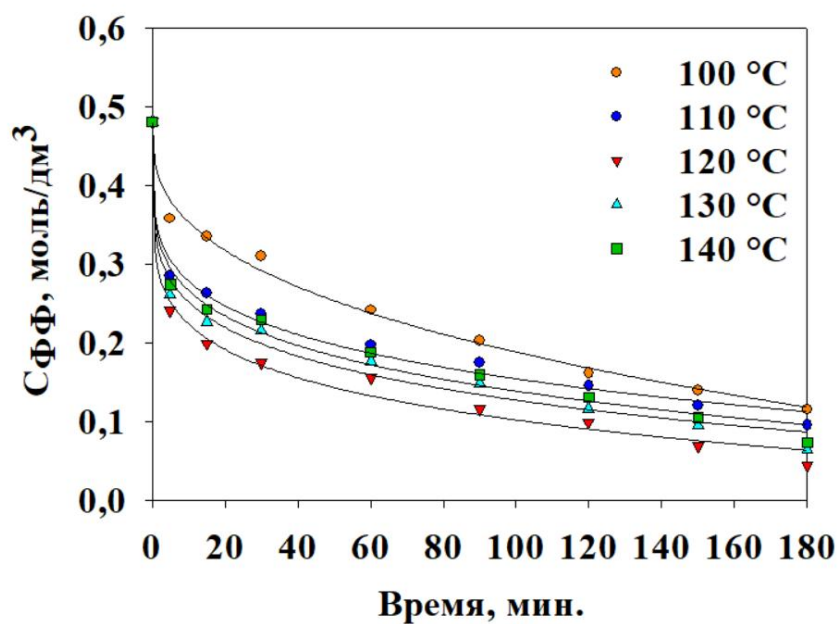
При сравнении зависимости селективности по ФС от массы композита моно- и биметаллического композитов, которое представлено на рисунке 3.48, было выявлено, что биметаллический композит позволяет достичь 99% селективности, в отличие от Pd/CPC-r, где селективность достигала 90.3%. Вероятно, активные центры палладия и меди оказывают влияние на улучшение селективности.

3.4.3 Влияние температуры

Зависимости конверсии ФФ от времени при варьировании температуры представлены на рисунках 3.23 и 3.49.



а



б

Рисунок 3.49 – а) Зависимость конверсии ФФ от времени для Pd-Cu/СПС-г при варьировании температуры ($P(H_2) = 6$ МПа, масса композита = 0.10 г., $C_{ФФ} = 0.48$ моль/дм³, время = 180 мин, скорость перемешивания = 1000 об/мин);

б) Кинетические кривые расходования ФФ

С повышением температуры конверсия ФФ возрастает и при 140°C достигает до 84.7%. Зависимость селективности по фурфуроловому спирту от температуры представлена на рисунке 3.50.

Самая высокая селективность была достигнута при 120°C (90.3% и 99%, соответственно), поэтому в дальнейшем каталитические эксперименты проводились при 120°C.

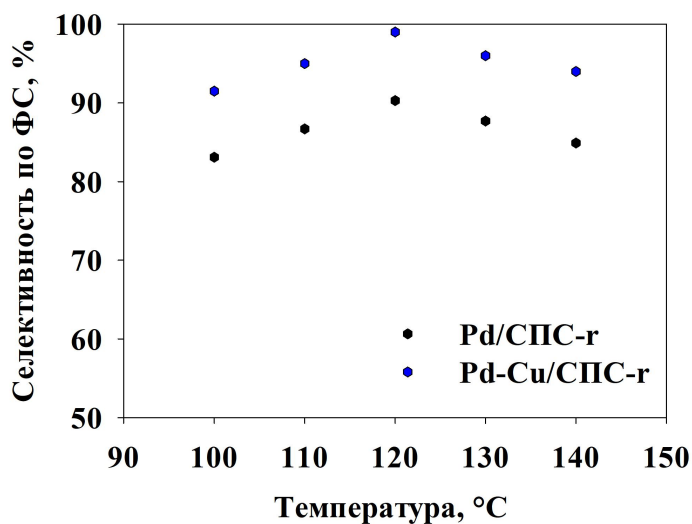


Рисунок 3.50 – Зависимость селективности по ФС от температуры ($P(H_2) = 6$ МПа, масса композита = 0.10 г., $C_{ФФ} = 0.48$ моль/дм³, время = 180 мин, скорость перемешивания = 1000 об/мин)

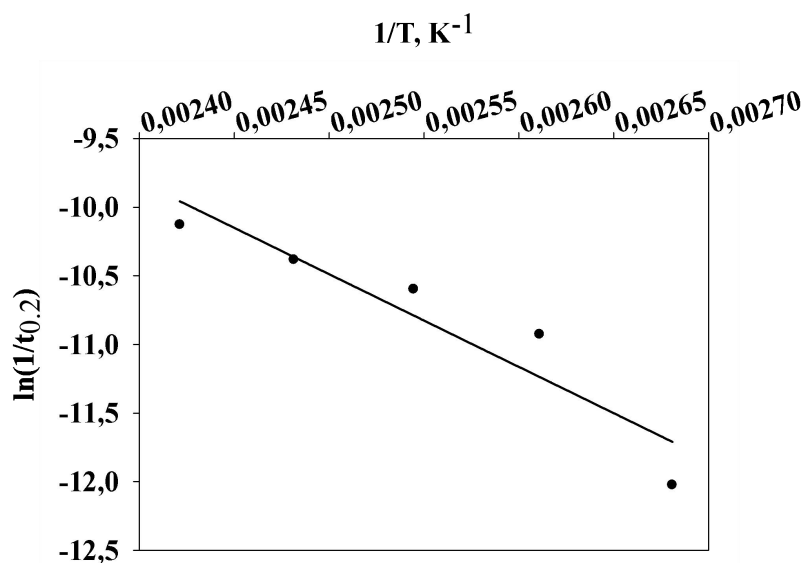


Рисунок 3.51 – Аррениусовская прямая зависимости скорости от температуры для Pd/СПС-r композита

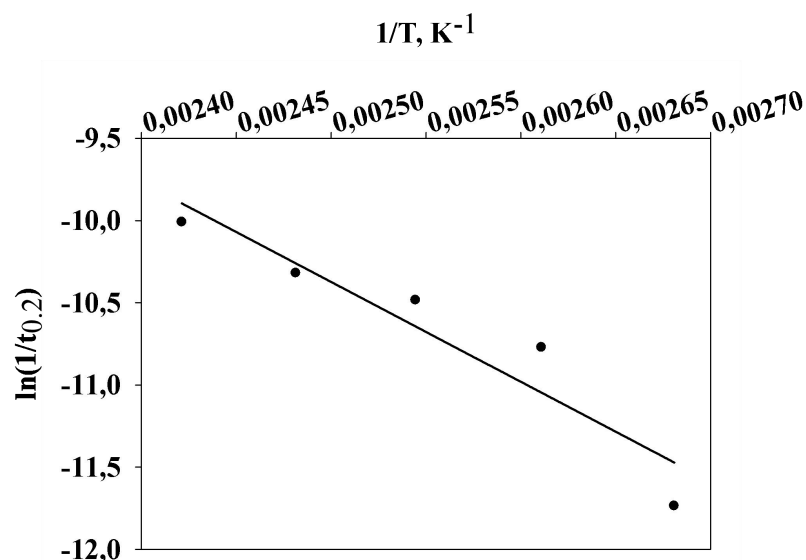


Рисунок 3.52 – Аррениусовская прямая зависимости скорости от температуры для Pd-Cu/СПС-г композита

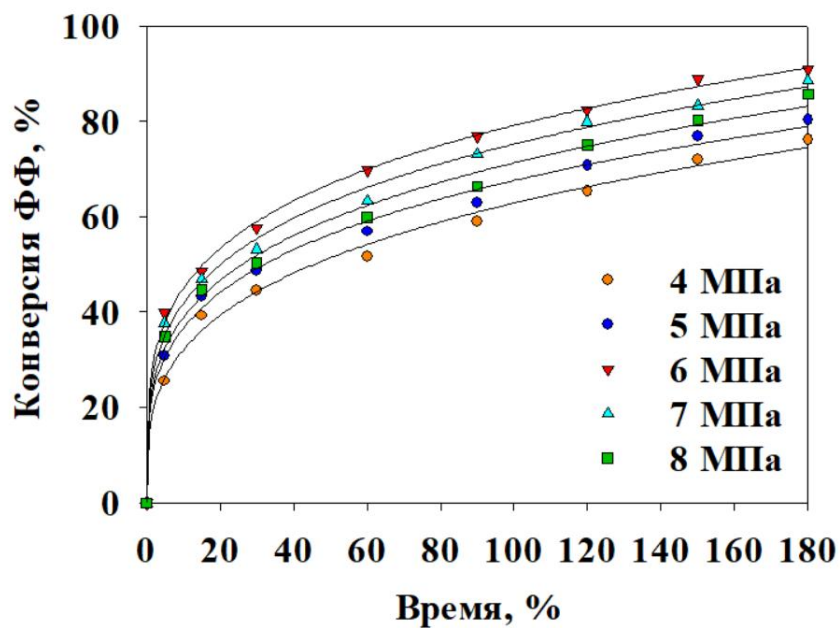
Был произведен расчет кажущейся энергии активации реакции гидрирования ФФ для композитов Pd/СПС-г и Pd-Cu/СПС-г. Для этого на основании данных по влиянию температуры построена аррениусовская зависимость в координатах $\ln(1/t_{0.2})-1/T$ (Рисунок 3.51 и 3.52), по тангенсу угла наклона которой рассчитана $E_{a \text{ каж.}}$. Она составила в диапазоне температур 100-140°C 56 ± 5 (Pd/СПС-г) и 50 ± 5 (Pd-Cu/СПС-г) кДж/моль.

3.4.4 Влияние давления водорода

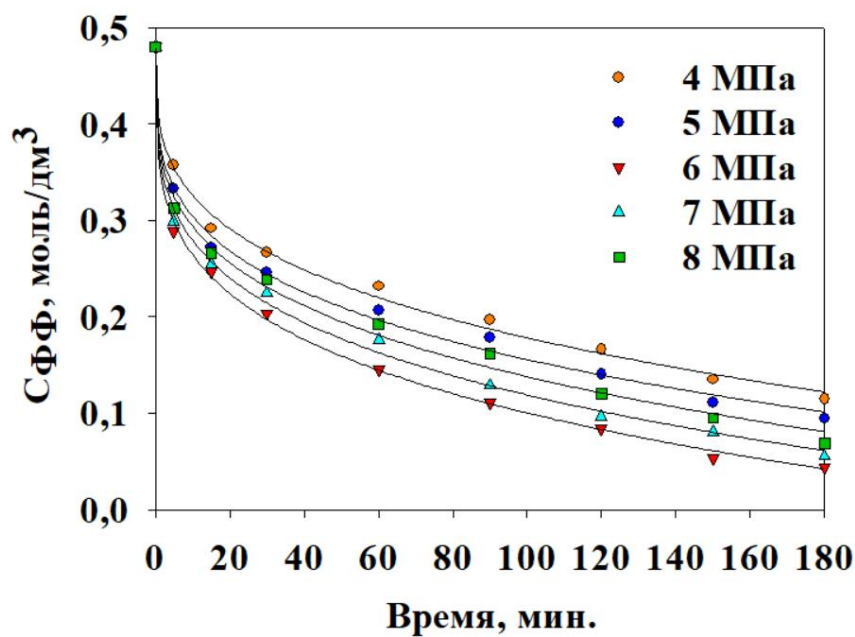
При варьировании значения давления водорода, в реакции селективного гидрирования ФФ до ФС, зависимость конверсии ФФ (см. рисунок 3.26 и 3.53) увеличивается до 6 МПа (90.9%), в дальнейшем происходит снижение конверсии при 7 МПа (88.5%) и 8 МПа (85.7%).

Зависимости селективности гидрирования ФФ до ФС представлены на рисунке 3.54.

Данные зависимости показывают, что при давлении 6 МПа селективность максимальна.



а



б

Рисунок 3.53 – а) Зависимость конверсии ФФ от времени для Pd-Cu/СПС-r при варьировании температуры ($T = 120^{\circ}\text{C}$, масса композита = 0.10 г., $C_{\text{ФФ}} = 0.48$ моль/дм³, время = 180 мин, скорость перемешивания = 1000 об/мин); б) Кинетические кривые расходования ФФ

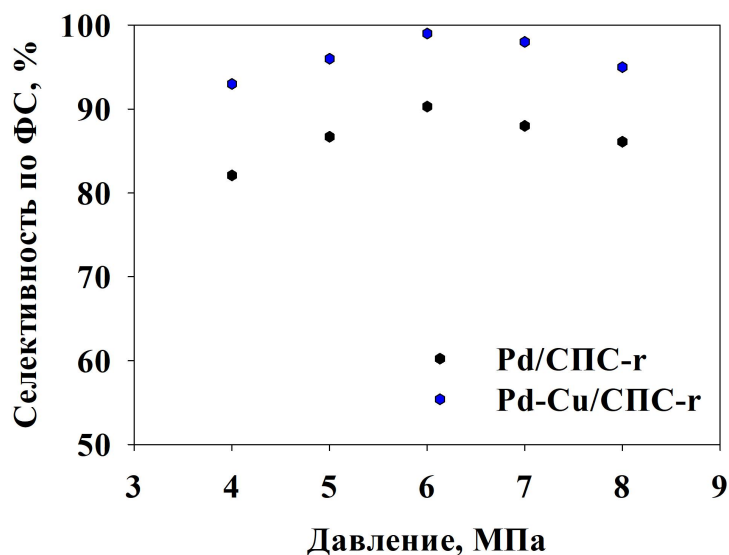


Рисунок 3.54 – Зависимость селективности ФС от давления ($T = 120^{\circ}\text{C}$, масса композита = 0.10 г., $C_{\text{ФФ}} = 0.48$ моль/дм³, время = 180 мин, скорость перемешивания = 1000 об/мин)

Оптимальные параметры процесса при сопоставлении полученных данных составили: скорость перемешивания – 1000 об./мин., растворитель – пропанол-2, масса композита – 0.10 г., температура – 120°C , давление водорода – 6 МПа.

3.4.5 Влияние времени процесса

Зависимость конверсии ФФ от времени для Pd-Cu композита показана на рисунке 3.55. Для композита Pd/CPS-r конверсия ФФ составила 78% за 300 мин., более высокое значение конверсии ФФ (99.9%) было достигнуто при использовании композита Pd-Cu/CPS-r.

Зависимость селективности по ФС для композитов Pd/CPS-r и Pd-Cu/CPS-r представлена на рисунке 3.56. На представленных данных видно, что максимальная селективность для обоих композитов была достигнута через 180 мин. и равна 90.3% для композита Pd/CPS-r, 99% для композита Pd-Cu/CPS-r. Сравнение каталитической активности моно- и биметаллических композитов показало, что каталитические активные центры палладия и меди позволяют получить более высокие значения конверсии ФФ и селективности к ФС [149, 150].

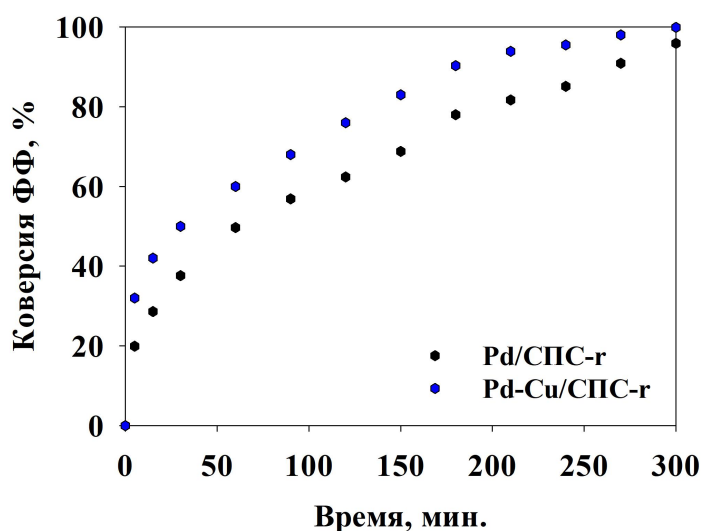


Рисунок 3.55 - Зависимость конверсии ФФ от времени реакции в присутствии Pd/СПС-г и Pd-Cu/СПС-г композитов ($T = 120^{\circ}\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 6 \text{ МПа}$, масса композита = 0.10 г., $C_{\text{ФФ}} = 0.48 \text{ моль/дм}^3$, время = 180 мин, скорость перемешивания = 1000 об/мин)

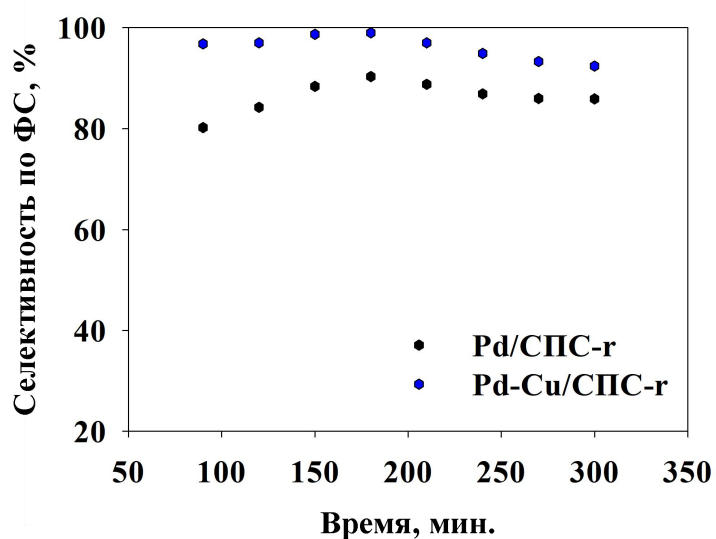


Рисунок 3.56 - Зависимость селективности ФС от времени реакции в присутствии Pd/СПС-г и Pd-Cu/СПС-г композитов ($T = 120^{\circ}\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 6 \text{ МПа}$, масса композита = 0.10 г., $C_{\text{ФФ}} = 0.48 \text{ моль/дм}^3$, время = 180 мин, скорость перемешивания = 1000 об/мин)

Исследовалось влияние повторного использования на активность композитов Pd/СПС-г и Pd-Cu/СПС-г при следующих условиях: парциальное давление водорода 6 МПа; температура 120°C; начальная концентрация ФФ 0.48 моль/дм³; масса композита 0.10 г; интенсивность перемешивания 1000 об./мин., время процесса 180 мин.

Было выявлено, для композита Pd-Cu/СПС-г конверсия изменилась после семи последующих циклов с 90.9% до 87%, как и селективность уменьшилась с 99.9% до 95%. Полученные результаты приведены на рисунке 3.57 [151].

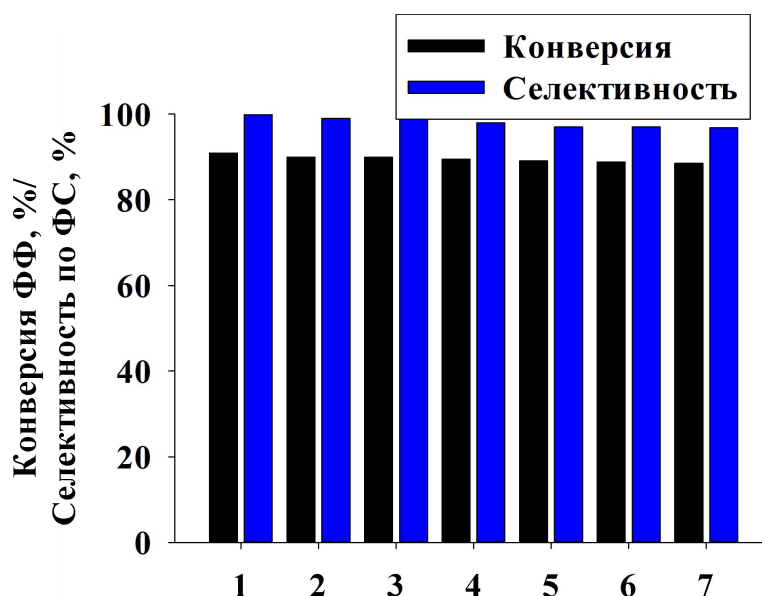


Рисунок 3.57 - Стабильность Pd-Cu/СПС-г в семи последовательных экспериментах

3.4.6 Разработка математической модели процесса гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта в присутствии Pd–Cu наночастиц

По результатам определения кинетических зависимостей было предложена схема каталитического гидрирования ФФ, на основании которой было разработано кинетическое уравнение (кинетическая модель) (Рисунок 3.58).

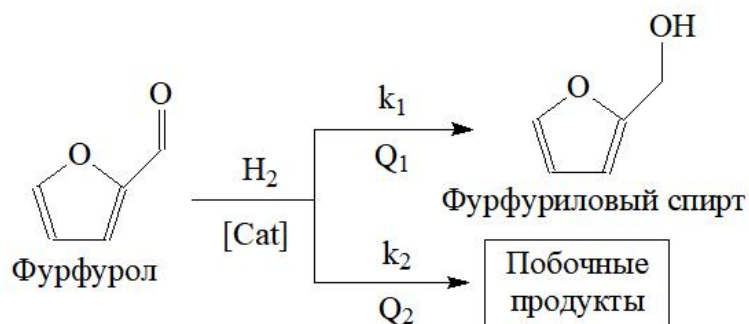


Рисунок 3.58 - Схема каталитического гидрирования ФФ в присутствии КОМПОЗИТОВ

На основе представленной схемы (Рисунок 3.58) с учетом модели Ленгмюра-Хиншельвуда можно записать уравнения для скорости накопления фурфурилового спирта, побочных продуктов и скорости расходования фурфураола в виде системы (3.1-3.3).

$$r_{\text{фс}} = \frac{k_1 C_{\text{фф}} p_{\text{H}_2}}{1 + Q_{\text{фф}} C_{\text{фф}} + Q_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}} \quad (3.1)$$

$$r_{\text{поб}} = \frac{k_2 C_{\text{фл}} p_{\text{H}_2}}{1 + Q_{\text{фф}} C_{\text{фф}} + Q_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}} \quad (3.2)$$

$$r_{\text{фф}} = - \frac{(k_1 + k_2) C_{\text{фф}} p_{\text{H}_2}}{1 + Q_{\text{фф}} C_{\text{фф}} + Q_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}} \quad (3.3)$$

где – k_1 , k_2 константы реакции образования фурфурилового спирта и побочных продуктов, $1/\text{атм}$; $Q_{\text{фф}}$, Q_{H_2} – константы адсорбции фурфураола и водорода на поверхности композита; $C_{\text{фф}}$ – концентрация фурфураола, моль/л; p_{H_2} – парциальное давление водорода, атм.

Система уравнений 3.1-3.3 была решена методом наименьших квадратов, путем итерационного перебора значений конверсии в принадлежащих им диапазонах в программе Matlab. В качестве оптимизационного параметра применялась сумма квадратов (3.4) отклонений измеренных и теоретических значений концентраций соответствующих веществ.

$$СКО = \sum a_1 \times (C_1^{\text{Практ}} - C_1^{\text{Расч}})^2 + \sum a_2 \times (C_2^{\text{Практ}} - C_2^{\text{Расч}})^2 \quad (3.4)$$

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

Граничные и начальные условия вышеуказанных уравнений можно выразить следующим образом (3.5-3.8).

$$k_1 \in \{0 \dots 1\} \quad (3.5)$$

$$k_2 \in \{0 \dots 1\} \quad (3.6)$$

$$Q_1 \in \{0 \dots 1\} \quad (3.7)$$

$$Q_2 \in \{0 \dots 1\} \quad (3.8)$$

$$C_n^{\Phi} = C_{\text{фс}} + C_{\text{поб. Прод}} \quad (3.9)$$

На основании проведенных расчётов были рассчитаны константы скорости и адсорбционные коэффициенты при различных температурах (Таблица 3.11).

Таблица 3.11 - Значения констант скорости основной реакции образования фурфурилового спирта и реакции образования побочных продуктов для композита Pd-Cu/СПС-r.

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

Полученная модель (Рисунок 3.59) описывает экспериментальные данные с высокой точностью.

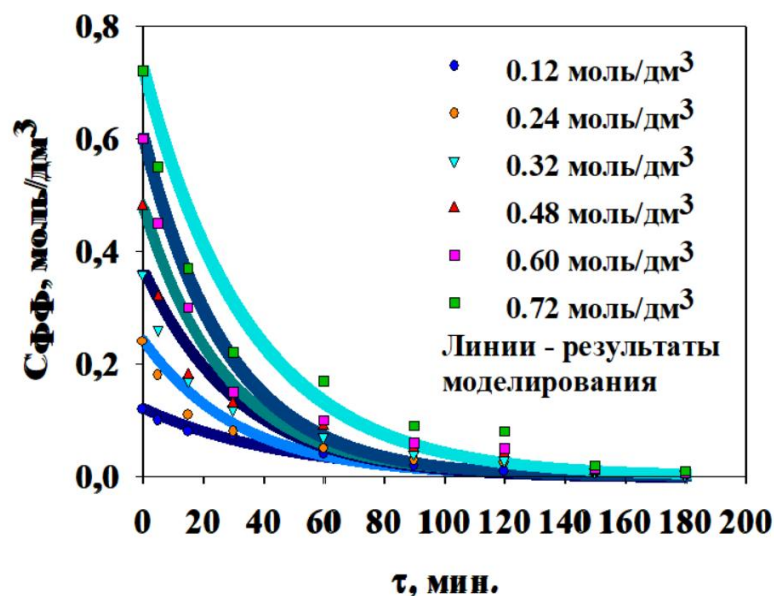


Рисунок 3.59 - Сопоставление экспериментальных точек и разработанной модели для для композита Pd-Cu/СПС-г

На основе полученных констант была вычислена кажущаяся энергия активации (Рисунок 3.60) образования фурфурилового спирта, которая составила 57 ± 8 кДж/моль для композита Pd-Cu/СПС-г. Относительная погрешность определения констант составила 15-20%.

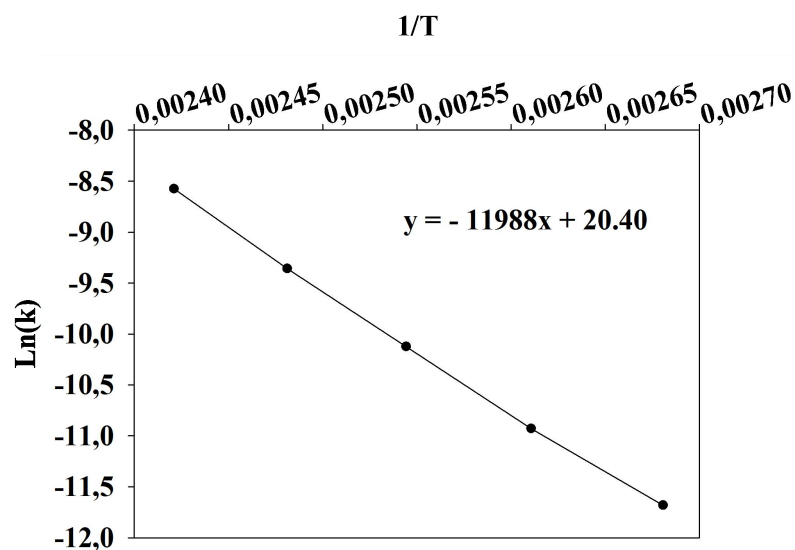


Рисунок 3.60 - Зависимость логарифма константы скорости от температуры для композита Pd-Cu/СПС-г

3.4.7 Гипотеза о механизме реакции гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта в присутствии Pd–Cu наночастиц

Для определения эффекта взаимодействия Pd–Cu в селективном гидрировании ФФ до ФС на композите Pd-Cu/СПС-г, первоначально были изучены функции монометаллов - Cu и Pd. Результаты тестирования композитов Cu/СПС (с различным содержанием меди) (Таблица 3.5) показали, что продуктами гидрирования ФФ являются ФС, фуран и 2-МФ. Полученные данные согласуются с работами других авторов [24], которые отмечают, что композиты на основе меди наиболее широко использовались для достижения селективного гидрирования связи C=O, оставляя связи C=C в ядре фурана нетронутыми. При этом авторы отмечают, что ФФ имеет тенденцию адсорбироваться именно через карбонильную группу (Рисунок 3.61). Никаких продуктов гидрирования фуранового кольца получено не было. Этот результат хорошо согласуется с выводом о том, что адсорбция фуранового кольца на поверхности Cu не происходит [24].

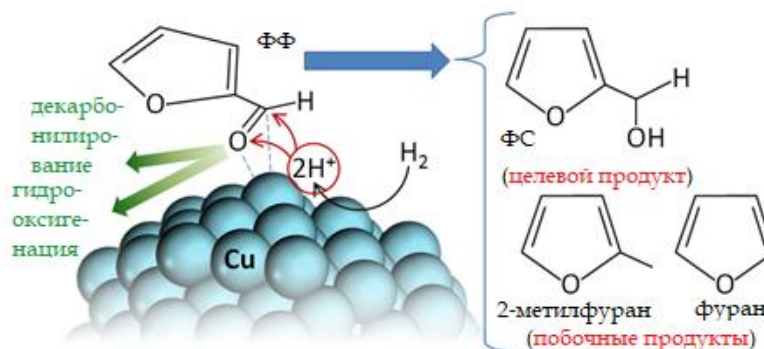


Рисунок 3.61 - Схема гидрирования ФФ на медном композите

В случае палладиевых композитов на СПС (Pd/СПС-г, с разным содержанием палладия) продуктами гидрирования ФФ являются ФС и ТГФС (Таблица 3.5). Полученные результаты находятся в соответствии с данными других авторов [94]. В этих работах отмечается, что на поверхности палладия адсорбируется не только карбонильная группа, но и имеется взаимодействие Pd с фурановым кольцом [24].

В отличие от Cu, Pd может легко адсорбировать фурановое кольцо благодаря сильному взаимодействию между металлом и π -связями (C=C) в молекуле ФФ (Рисунок 3.62).

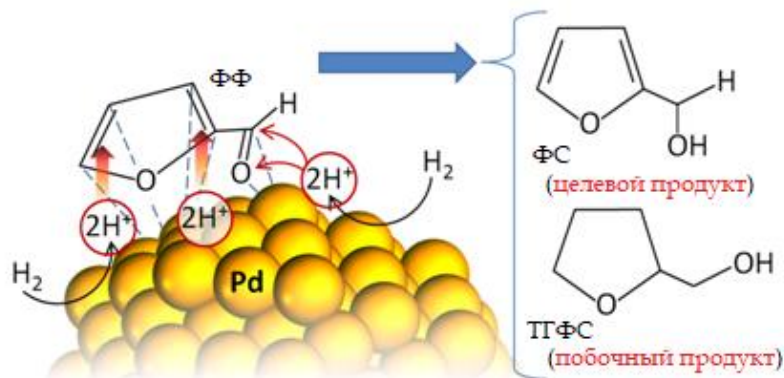


Рисунок 3.62 -Схема гидрирования ФФ на палладиевом композите

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 до 90.9% и селективности по ФС до 99.0% (побочных продуктов образуются незначительные количества) по сравнению с монометаллическими образцами. (Таблица 3.3).

В работе [94] было показано, 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 палладия Pd, а именно снижает координацию палладия с ненасыщенными связями фуранового кольца.

Для определения модифицирующих свойств меди на палладий, в данной работе проведено исследование физико-химическими методами Pd-Cu композитов на основе СПС.

Данные рентгеновской дифракции композита Pd-Cu/СПС-г позволили предположить, что образуется сплав Pd-Cu, который может иметь электронную

структуру, отличную от структуры чистого Pd, что согласуются с другими работами [24]. Было установлено, что комбинация Pd и Cu может изменять электронную структуру частиц Pd по сравнению с чистым Pd, снижая скорость декарбонилирования при одновременном увеличении скорости гидрирования [93]. При исследовании механизма реакции биметаллических Pd-Cu наночастиц было обнаружено, что присутствие Cu улучшает селективность к ФС, в то время как Pd в основном увеличивает конверсию ФФ, скорее всего, из-за оптимизированной адсорбции водорода (Рисунок 3.63) [92], предотвращая перенасыщение водородом на поверхности и позволяя лучше адсорбировать ФФ [16]. Кроме того, для диссоциативной адсорбции водорода на металле, присутствие нулевалентных и катионных металлов имеет важное значение [150, 140]. Данные, представленные в таблицах 3.8 и 3.9, демонстрируют, что в наночастицах Pd-Cu (образец Pd-Cu/СПС-г) существуют пары Pd⁰-Pd²⁺ и Cu⁰-Cu²⁺ (примерно 20% окисленных частиц).

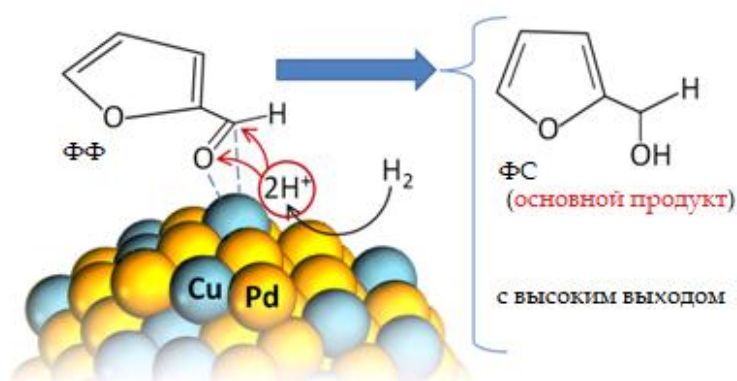


Рисунок 3.63 - Схема гидрирования ФФ на палладий-медном композите

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 Cu (Таблица 3.9) может привести к подавлению адсорбции фуранового кольца и его гидрирования, достигая, таким образом, высокой селективности по ФС (Рисунок 3.63) [139].

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 ± 1.2 нм, а при использовании $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – наночастицы с размерами 3.7 ± 1.0 нм и 13.8 ± 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/дм³) 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 базу данных Scopus, WebofScience 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? / К. 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 / К.Е. 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 / К. 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 / К.Е. 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 / К. 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 / К.Е. 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 / K.E. 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 / K.E. 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 / K.E. 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.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Machado, G. Literature Review on Furfural Production from Lignocellulosic Biomass / Machado G. Leon S., Santos F., Lourega R., Dullius J., Mollmann M. E., Eichler P. // *Natural Resources*. - Volume 7. – 2016. – P. 115 – 129.
2. Jiménez-Gómez, C.P. Selective Furfural Hydrogenation to Furfuryl Alcohol Using Cu-Based Catalysts Supported on Clay Minerals / C.P. Jiménez-Gómez, J.A. Cecilia, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres // *Topics in Catalysis*. - Volume 60. – 2017. – P. 1040 – 1053.
3. Liu, H. Mechanism and kinetics of the electrocatalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol / H. Liu, W. Zhang, W. Huang, Y. He, L. Liu, Ch. Wang, H. Lin // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. - Volume 804. – 2017. – P. 248 – 253.
4. López-Asensio, R. Selective production of furfuryl alcohol from furfural by catalytic transfer hydrogenation over commercial aluminas / R. López-Asensio, J.A. Cecilia, C.P. Jiménez-Gómez, C. García-Sancho, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres // *Applied Catalysis A: General*. - Volume 556. – 2018. - P. 1 – 9.
5. Alonso, D.M. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals / D.M. Alonso, S.G. Wettsteinab, J.A. Dumesic // *Chemical Society Reviews*. - Volume 41. – 2012. - P. 8075 - 8098.
6. Gupta, K. Metal Catalysts for the Efficient Transformation of Biomass-derived HMF and Furfural to Value Added Chemicals / K. Gupta, R.K. Rai, S.K. Singh, // *ChemCatChem*. - Volume 10(11). – 2018. - P. 2326 – 2349.
7. Fuente-Hernández, A. Reduction of Furfural to Furfuryl Alcohol in Liquid Phase over a Biochar-Supported Platinum Catalyst / A. Fuente-Hernández, R. Lee, N. Béland, I. Zamboni, J.-M. Lavoie // *Energies*. - Volume 10(3). – 2017. - P. 1 - 10.
8. Barbosa, B.M. Preliminary Studies on Furfural Production from Lignocellulosics / B.M. Barbosa, J.L. Colodette, D. Longue Júnior, F.J.B. Gomes, D.C. Martino, // *Journal of Wood Chemistry and Technology*. - Volume 34(3). – 2013. - P. 178–190.
9. Wang, W. Direct transformation of xylan-type hemicelluloses to furfural via SnCl₄ catalysts in aqueous and biphasic systems / W. Wang, J. Ren, H. Li, A. Deng, R. Sun // *Bioresource Technology*. - Volume 183. – 2015. - P. 188 – 194.

10. Gong, W. Efficient Synthesis of Furfuryl Alcohol from H₂-Hydrogenation/Transfer Hydrogenation of Furfural Using Sulfonate Group Modified Cu Catalyst / W. Gong, Ch. Chen et al. // ACS Sustainable Chemistry Engineering. - Volume 5. - № 3. – 2017. – P. 2172 – 2180.
11. Li, H. Production of Furfural from Xylose, Water-Insoluble Hemicelluloses and Water-Soluble Fraction of Corncob via a Tin-Loaded Montmorillonite Solid Acid Catalyst / H. Li, J. Ren, L. Zhong, R. Sun, L. Liang // Bioresource Technology. - Volume 176. – 2015. – P. 242 - 248.
12. O’Driscoll, Á. The influence of metal selection on catalyst activity for the liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol / Á. O’Driscoll, J.J. Leahy, T. Curtin // Energies. – Volume 286. - № 10. – 2016. – P. 1 – 10.
13. Yan, K. Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals / K. Yan, G. Wu, T. Lafleur, C. Jarvis // Renewable and Sustainable Energy Reviews. - Volume 38. – 2014. – P. 663–676.
14. Mariscal, R. Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels / R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda et al. // Energy & Environmental Science. – 2016. - № 4. - Volume 9. - P. 1144 - 1189.
15. Jiménez-Gómez, C. P. Gas phase hydrogenation of furfural to obtain valuable products using commercial Cr-free catalysts as an environmentally sustainable alternative to copper chromite / C.P. Jiménez-Gómez, J.A. Cecilia, C. García-Sancho, R., Moreno-Tost, P. Maireles-Torres // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2021. - Vol. 9(4). - P. 105468.
16. Liu, P. Kinetics of Furfural Hydrogenation over Bimetallic Overlayer Catalysts and the Effect of Oxygen Vacancy Concentration on Product Selectivity / P. Liu, W. Qiu, C. Zhang et al. // ChemCatChem. – 2019. – Volume 11. - P. 3226 – 3306.
17. Du, H. Catalytic furfural hydrogenation to furfuryl alcohol over Cu/SiO₂ catalysts: A comparative study of the preparation methods / H. Du, X. Ma, P. Yan, M. Jiang, Z. Zhao, Z.C. Zhang // Fuel Processing Technology. – 2019. - Volume 193. - P. 221–231.
18. Chen, Sh. How Catalysts and Experimental Conditions Determine the Selective Hydroconversion of Furfural and 5-Hydroxymethylfurfural / Sh. Chen, R. Wojcieszak, F. Dumeignil, E. Marceau, S. Royer // Chemical Reviews. – 2018. – Volume 118. - P. 11023 – 11117.

19. Liu, B. Effects Of Van der Waals Density Functional Corrections On Trends In Furfural Adsorption And Hydrogenation On Close-Packed Transition Metal Surfaces / B. Liu, L. Cheng, L. Curtiss, J. Greeley // *Surface Science*. – 2014. – Volume 622. - P. 51 – 59.
20. Xiong, K. Reaction pathways of furfural, furfuryl alcohol and 2-methylfuran on Cu(111) and NiCu bimetallic surfaces / K. Xiong, W. Wan, J.G. Chen // *Surface Science*. – 2016. – Volume 652. - P. 91 – 97.
21. Shi, Y. Exploring Furfural Catalytic Conversion on Cu(111) from Computation / Y. Shi, Y. Zhu, Y. Yang Y.-W. Li, H. Jiao // *ACS Catalysis*. – 2015. – Volume 5(7). - P. 4020 – 4032.
22. Jenness, G.R. DFT Study of the Conversion of Furfuryl Alcohol to 2-Methylfuran on RuO₂ (110) / G.R. Jenness, D.G. Vlachos // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Volume 119(11). - P. 5938 – 5945.
23. Zhang, W. A study of furfural decarbonylation on K-doped Pd/Al₂O₃ catalysts / W. Zhang, Y. Zhu, S. Niu, Y. Li // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2011. – Volume 335(1-2). - P. 71 – 81.
24. Sitthisa, S. Hydrodeoxygenation of Furfural Over Supported Metal Catalysts: A Comparative Study of Cu, Pd and Ni / S. Sitthisa, D.E. Resasco // *Catalysis Letters*. – 2011. – Volume 141(6). - P. 784 – 791.
25. Pushkarev, V.V. High Structure Sensitivity of Vapor-Phase Furfural Decarbonylation/Hydrogenation Reaction Network as a Function of Size and Shape of Pt Nanoparticles / V.V. Pushkarev, N. Musselwhite, K. An, S. Alayoglu, G.A. Somorjai, // *Nano Letters*. – 2012. – Volume 12(10). - P. 5196 – 5201.
26. Sun, C. Morphological effect of non-supported copper nanocrystals on furfural hydrogenation / C. Sun, P. Zeng, M. He, X. He, X. Xie // *Catalysis Communications*. – 2016. – Volume 86. - P. 5 – 8.
27. Scholz, D. Catalytic Transfer Hydrogenation/Hydrogenolysis for Reductive Upgrading of Furfural and 5-(Hydroxymethyl)furfural / D. Scholz, C. Aellig, I. Hermans // *ChemSusChem*. – 2014. – Volume 7(1). - P. 268 – 275.
28. Yu, L. Robust and Recyclable Nonprecious Bimetallic Nanoparticles on Carbon Nanotubes for the Hydrogenation and Hydrogenolysis of 5-Hydroxymethylfurfural / L.

- Yu, L. He, J. Chen, J. Zheng, L. Ye, H. Lin, Y. Yuan // *ChemCatChem*. – 2015. – Volume 7(11). - P. 1701 – 1707.
29. Shi, D. Deoxygenation of Biomass-Derived Oxygenates: Reaction of Furfural on Zn-Modified Pt(111) / D. Shi, J.M. Vohs // *ACS Catalysis*. – 2015. – Volume 5(4). - P. 2177 – 2183.
30. Brown, H.D. Vapor Phase Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol / H.D. Brown, R.M. Hixon // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1949. - Volume 41(7). – P. 1382 – 1385.
31. Burnett, L.W. Production of 2-Methylfuran by Vapor-Phase Hydrogenation of Furfural / L.W. Burnett, I.B. Johns, R.F. Holdren, R.M. Hixon // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1948. - Volume 40(3). – P. 502 – 505.
32. Jiménez-Gómez, C.P. Gas-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu/ZnO catalysts / C.P. Jiménez-Gómez, J.A. Cecilia, D. Durán-Martín, R. Moreno-Tost, J. Santamaría-González, J. Mérida- Robles, P. Maireles-Torres et al. // *Journal of Catalysis*. – 2016. - Volume 336. – P. 107 – 115.
33. Jiménez-Gómez, C.P. The role of nitride species in the gas-phase furfural hydrogenation activity of supported nickel catalysts / C.P. Jiménez-Gómez, C. Defilippi, J.A. Cecilia, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres, C. Giordano // *Molecular Catalysis*. – 2020. - Volume 487. – P. 110889.
34. Pirmoradi, M. A kinetic model of multi-step furfural hydrogenation over a Pd-TiO₂ supported activated carbon catalyst / M. Pirmoradi, J.R. Kastner // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. - Volume 414. – P. 128693.
35. Wang, J. Theoretical investigation of solvent effects on the selective hydrogenation of furfural over Pt(111) / J. Wang, C.-Q. Lv, J.-H. Liu, R.-R. Ren, G.-C. Wang // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. - Volume 46(2). – P. 1592 - 1604.
36. Nagaraja, B.M. A highly efficient Cu/MgO catalyst for vapour phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol / B.M. Nagaraja, Siva V. Kumar, V. Shasikala, A.H. Padmasri, B. Sreedhar, B. David Raju, K.S. Rama Rao // *Catalysis Communications*. – 2003. - Volume 4(6). – P. 287 – 293.

37. Wu, J. Vapor phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over environmentally friendly Cu–Ca/SiO₂ catalyst / J. Wu, Y. Shen, C. Liu, H. Wang, C. Geng, Z. Zhang, // *Catalysis Communications*. – 2005. - Volume 6(9). – P. 633 – 637.
38. Jackson, M.A. Hydrogenation of furfural at the dynamic Cu surface of CuOCeO₂/Al₂O₃ in a vapor phase packed bed reactor / M.A. Jackson, M.G. White, R.T. Haasch, S.C. Peterson, J.A. Blackburn // *Molecular Catalysis*. – 2018. - Volume 445. – P. 124 – 132.
39. Lee, S.-P. Selective Hydrogenation of Furfural on Ni–P, Ni–B, and Ni–P–B Ultrafine Materials / S.-P. Lee, Y.-W. Chen // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1999. - Volume 38(7). – P. 2548 – 2556.
40. Dong, F. Cr-free Cu-catalysts for the selective hydrogenation of biomass-derived furfural to 2-methylfuran: The synergistic effect of metal and acid sites. / F. Dong, Y. Zhu, H. Zheng // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2015. – V. 398.– P. 140 – 148.
41. Kijeński, J. Platinum deposited on monolayer supports in selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol / J. Kijeński, P. Winiarek, T. Paryjczak, A. Lewicki, A. Mikołajska // *Applied Catalysis A: General*. – 2002. - Volume 233(1-2). – P. 171 – 182.
42. Sulmonetti, T.P. Vapor phase hydrogenation of furfural over nickel mixed metal oxide catalysts derived from layered double hydroxides / T.P. Sulmonetti, S.H. Pang, M.T. Claire, S. Lee, D.A. Cullen, P.K. Agrawal, C.W. Jones // *Applied Catalysis A: General*. – 2016. - Volume 517. – P. 187 – 195.
43. Hu, L. Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-dihydroxymethylfuran over magnetic zirconium-based coordination polymer / L. Hu, T. Li, J. Xu, A. He, X. Tang, X. Chu, J. Xu // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. - Volume 352. – P. 110 – 119.
44. Li, F. Catalytic transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Fe₃O₄ modified Ru/Carbon nanotubes catalysts / F. Li, W. Zhu, S. Jiang, Y. Wang, H. Song, C. Li // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. - Volume 45(3). – P. 1981 – 1990.
45. Puthiaraj, P. Catalytic transfer hydrogenation of bio-based furfural by palladium supported on nitrogen-doped porous carbon / P. Puthiaraj, K. Kim, W.-S. Ahn // *Catalysis Today*. – 2019. - Volume 324. – P. 49 – 58.

46. Kosydar, R. Liquid phase hydrogenation of furfural under mild conditions over Pd/C catalysts of various acidity / R. Kosydar, D. Duraczyńska, J. Gurgul, J. Kryściak-Czerwenka, A. Drelinkiewicz // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2019. – Volume 126. – P. 417 – 437.
47. Li, D. Boron doped magnetic catalysts for selective transfer hydrogenation of furfural into furfuryl alcohol / D. Li, J. Zhang, Y. Liu, H. Yuan, Y. Chen // *Chemical Engineering Science*. – 2021. – Volume 229. – P. 116075.
48. Wang, Y. Supported Cu catalysts for the hydrogenation of furfural in aqueous phase: effect of support / Y. Wang, W. Zhu, S. Sang, L. Gao, G. Xiao // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. – 2017. - Volume 12(3). – P. 422 – 431.
49. Musci, J.J. Aqueous phase hydrogenation of furfural using carbon-supported Ru and RuSn catalysts / J.J. Musci, A.B. Merlo, M.L. Casella // *Catalysis Today*. – 2017. - Volume 296. – P. 43 – 50.
50. Hronec, M. Selective transformation of furfural to cyclopentanone / M. Hronec, K. Fulajtarová // *Catalysis Communications*. – 2012. - Volume 24. - P. 100 – 104.
51. Jaatinen, S. Hydrogen solubility in furfural and 2-propanol: Experiments and modeling / S. Jaatinen, J. Touronen, R. Karinen, P. Uusi-Kyyny, V. Alopaeus // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2017. - Volume 112. – P. 1–6.
52. Gómez Bernal, H. Synthesis of isopropyl levulinate from furfural: Insights on a cascade production perspective / H. Gómez Bernal, P. Benito, E. Rodríguez-Castellón, A.M. Raspolli-Galletti, T. Funaioli // *Applied Catalysis A: General*. – 2019. - Volume 575. – P. 111 - 119.
53. Wang, C. A comparison of furfural hydrodeoxygenation over Pt-Co and Ni-Fe catalysts at high and low H₂ pressures / C. Wang, J. Luo, V. Liao, J.D. Lee, T.M. Onn, C.B. Murray, R.J. Gorte // *Catalysis Today*. – 2018. - Volume 302. – P. 73 – 79.
54. Rogers, S.M. Tandem Site- and Size-Controlled Pd Nanoparticles for the Directed Hydrogenation of Furfural / S.M. Rogers, C.R.A. Catlow, C.E. Chan-Thaw, A. Chutia, N. Jian et al. // *ACS Catalysis*. – 2017. - Volume 7(4). – P. 2266 – 2274.
55. Li, C. Hydrogenation of Biomass-Derived Furfural to Tetrahydrofurfuryl Alcohol over Hydroxyapatite-Supported Pd Catalyst under Mild Conditions / C. Li, G. Xu, X. Liu, Y. Zhang, Y. Fu // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2017. - Volume 56(31). – P. 8843 – 8849.

56. Yadav, G.D. Kinetics of acetalization of perfumery aldehydes with alkanols over solid acid catalysts / G.D. Yadav, A.A. Pujari // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 1999. - Volume 77(3). – P. 489 – 496.
57. Climent, M.J. Use of Mesoporous MCM-41 Aluminosilicates as Catalysts in the Production of Fine Chemicals: Preparation of Dimethylacetals / M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, M.C. Navarro, J. Primo // *Journal of Catalysis*. – 1996. - Volume 161(2). – P. 783 – 789.
58. Taylor, M.J. Highly selective hydrogenation of furfural over supported Pt nanoparticles under mild conditions / M.J. Taylor, L.J. Durndell, M.A. Isaacs, C.M.A. Parlett, K. Wilson, A.F. Lee, G. Kyriakou // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2016. - Volume 180. – P. 580 – 585.
59. O’Driscoll, Á. Hydrogenation of Furfural with a Pt–Sn Catalyst: The Suitability to Sustainable Industrial Application / Á. O’Driscoll, T. Curtin, W.Y. Hernández, P. Van Der Voort, J.J. Leahy // *Organic Process Research & Development*. – 2016. - Volume 20(11). – P. 1917 – 1929.
60. Bagnato, G. A novel Ru–polyethersulfone (PES) catalytic membrane for highly efficient and selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol / G. Bagnato, A. Figoli, C. Ursino, F. Galiano, A. Sanna // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. - Volume 6(12). – P. 4955 – 4965.
61. Sudiarmanto, S. Catalytic conversion of furfural to furfuryl alcohol over ruthenium based catalysts / S. Sudiarmanto, F. Aulia, F. Adzim, H. Setiyanto, A.A. Dwiarmoko // *AIP Conference Proceedings*. – 2018. - Volume 2024(1). – P. 020027-1 – 020027-7.
62. Valdebenito, G. Selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol catalysed by ruthenium complexes containing phosphorus-nitrogen ligands / G. Valdebenito, S. Parra-Melipán, V. López, B. Aranda, E. García et al. // *Applied Organometallic Chemistry*. – 2021. – Volume 35(11). – P. 1 – 7.
63. Chatterjee, M. Defining Pt-compressed CO₂ synergy for selectivity control of furfural hydrogenation / M. Chatterjee, A. Chatterjee, T. Ishizaka, H. Kawanami // *RSC Advances*. – 2018. - Volume 8(36). – P. 20190–20201.
64. Saknaphawuth, S. Liquid-Phase Selective Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol over Ferromagnetic Element (Fe, Co, Ni, Nd)-Promoted Pt Catalysts Supported

- on Activated Carbon / S. Saknaphawuth, P. Weerachawanasak, L. Chuenchom, P. Praserthdam, J. Panpranot // *Catalysts*. – 2022. - Volume 12(4). – P. 1 - 15.
65. Saknaphawuth, S. Aqueous-phase Selective Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol over Ordered-mesoporous Carbon Supported Pt Catalysts Prepared by Onestep Modified Soft-template Self-assembly Method / S. Saknaphawuth, B. Pongthawornsakun, P. Toumsri, L. Chuenchom, J. Panpranot // *Journal of Oleo Science*. – 2022. – Volume 71(8). – P. 1229 – 1239.
66. Kaufmann, W.E. The Use Of Platinum Oxide As A Catalyst In The Reduction Of Organic Compounds. Iv. Reduction Of Furfural And Its Derivatives / Kaufmann, W. E., & Adams, R. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1923. - Volume 45(12). – P. 3029 – 3044.
67. Bhogeswararao, S. Catalytic conversion of furfural to industrial chemicals over supported Pt and Pd catalysts / S. Bhogeswararao, D. Srinivas // *Journal of Catalysis*. – 2015. - Volume 327. – P. 65 – 77.
68. Mironenko, R.M. Effect of the nature of carbon support on the formation of active sites in Pd/C and Ru/C catalysts for hydrogenation of furfural / R.M. Mironenko, O.B. Belskaya, T.I. Gulyaeva, A.I. Nizovskii et al. // *Catalysis Today*. – 2015. - Volume 249. – P. 145–152.
69. Liu, L. Selective hydrogenation of furfural over Pt based and Pd based bimetallic catalysts supported on modified multiwalled carbon nanotubes (MWNT) / L. Liu, H. Lou, M. Chen // *Applied Catalysis A: General*. – 2018. - Volume 550. – P. 1 – 10.
70. Mironenko, R.M. Aqueous-phase hydrogenation of furfural over supported palladium catalysts: effect of the support on the reaction routes / R.M. Mironenko, V.P. Talsi, T.I. Gulyaeva, M.V. Trenikhin, O.B. Belskaya // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2019. – Volume 126. – P. 811 – 827.
71. Yi, Z. Facile synthesis of supported Pd catalysts by chemical fluid deposition method for selective hydrogenation of biomass-derived furfural / Z. Yi, H. Xu, D. Hu, K. Yan // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Volume 799. – P. 59 – 65.
72. Wang, S. Coverage-Induced Conformational Effects on Activity and Selectivity: Hydrogenation and Decarbonylation of Furfural on Pd(111) / S. Wang, V. Vorotnikov, D.G. Vlachos // *ACS Catalysis*. – 2015. - Volume 5(1). – P. 104 – 112.

73. Wang, Z. Selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pd/TiH₂ catalyst / Z. Wang, X. Wang, C. Zhang, M. Arai, L. Zhou, F. Zhao // *Molecular Catalysis*. – 2021. - Volume 508. – P. 111599.
74. Yang, X. Efficient Synthesis of Furfuryl Alcohol and 2-Methylfuran from Furfural over Mineral-Derived Cu/ZnO Catalysts / X. Yang, X. Xiang, H. Chen, H. Zheng, Y.-W. Li, Y. Zhu // *ChemCatChem*. – 2017. - Volume 9(15). – P. 3023 – 3030.
75. Sayas, S. Furfural steam reforming over Ni-based catalysts. Influence of Ni incorporation method / S. Sayas, A. Chica // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. - Volume 39(10). – P. 5234 – 5241.
76. Zhang, J. Aqueous Phase Catalytic Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol over In-situ Synthesized Cu-Zn/SiO₂ Catalysts / J. Zhang, D. Wu, // *Materials Chemistry and Physics*. – 2021. – Volume 260. – P. 124152.
77. Rogowski, J. W_xC-β-SiC Nanocomposite Catalysts Used in Aqueous Phase Hydrogenation of Furfural / J. Rogowski, M. Andrzejczuk, J. Berłowska, M. Binczarski et al. // *Molecules*. – 2017. - Volume 22(11). – P. 2033.
78. Sitthisa, S. Selective conversion of furfural to methylfuran over silica-supported Ni-Fe bimetallic catalysts / S. Sitthisa, W. An, D.E. Resasco // *Journal of Catalysis*. – 2011. - Volume 284(1). – P. 90 – 101.
79. Chadderdon, X.H. Mechanisms of Furfural Reduction on Metal Electrodes: Distinguishing Pathways for Selective Hydrogenation of Bioderived Oxygenates / X.H. Chadderdon, D.J. Chadderdon, J.E. Matthiesen, Y. Qiu, J.M. Carraher, J.-P. Tessonnier, W. Li, // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. - Volume 139(40). – P. 14120 – 14128.
80. Shi, Y. Exploring Furfural Catalytic Conversion on Cu(111) from Computation / Y. Shi, Y. Zhu, Y. Yang, Y.-W.Li, H. Jiao // *ACS Catalysis*. – 2015. - Volume 5(7). – P. 4020 – 4032.
81. Gong, W. Sulfonate group modified Ni catalyst for highly efficient liquid-phase selective hydrogenation of bio-derived furfural / W. Gong, C. Chen, H. Wang, R. Fan, H. Zhang, G. Wang, H. Zhao, // *Chinese Chemical Letters*. – 2018. - Volume 29(11). – P. 1617 – 1620.

82. Lee, J. Cu₂O(100) Surface as an Active Site for Catalytic Furfural Hydrogenation / J. Lee, J.H. Seo, C. Nguyen-Huy, E. Yang, J.G. Lee, H. Lee et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2021. – Volume 282. – P. 119576.
83. Chen, Sh. Micro-/mesopores confined ultrasmall Cu nanoparticles in SBA-15 as a highly efficient and robust catalyst for furfural hydrogenation to furfuryl alcohol / Sh. Chen, P.M. de Souza, C. Ciotonea, M. Marinova, F. Dumeignil, S. Royer, R. Wojcieszak // *Applied Catalysis A: General*. – 2022. - Volume 633. – P. 118527.
84. Sitthisa, S. Kinetics and mechanism of hydrogenation of furfural on Cu/SiO₂ catalysts / S. Sitthisa, T. Sooknoi, Y. Ma, P.B. Balbuena, D.E. Resasco // *Journal of Catalysis*. – 2011. - Volume 277(1). – P. 1 – 13.
85. Jia, P. Highly active and selective NiFe/SiO₂ bimetallic catalyst with optimized solvent effect for the liquid-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol / P. Jia, X. Lan, X. Li, T. Wang // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2018. – Volume 6. – P. 13287 – 13295.
86. Faba, L. Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxides / L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2012. - Volume 113-114. – P. 201 – 211.
87. Li, H. Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol over Co-B Amorphous Catalysts Prepared by Chemical Reduction in Variable Media / H. Li, W.-M. Chai, H.-S. Luo, H.-X. Li // *Chinese Journal of Chemistry*. – 2006. - Volume 24(12). – P. 1704 – 1708.
88. Şebin, M.E. Hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over efficient sol-gel nickel-copper/zirconia catalyst / M.E. Şebin, S. Akmaz, S.N. Koc, // *Journal of Chemical Sciences*. – 2020. - Volume 132(1). – P. 1 – 15.
89. Miceli, M. Recovery/Reuse of Heterogeneous Supported Spent Catalysts / M. Miceli, P. Frontera, A. Macario, A. Malara // *Catalysts*. – 2021. - Volume 11(5). – P. 591.
90. Tolek, W. Flame spray-synthesized Pt-Co/TiO₂ catalysts for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol / W. Tolek, K. Khruachao, B. Pongthawornsakun, O. Mekasuwandumrong, F.J. Cadete Santos Aires, P. Weerachawanasak, J. Panpranot // *Catalysis Communications*. – 2020. – Volume 149. – P. 106246.

91. Merlo, A.B. Bimetallic PtSn catalyst for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in liquid-phase / A.B. Merlo, V. Vetere, J.F. Ruggera, M.L. Casella // *Catalysis Communications*. – 2009. - Volume 10(13). – P. 1665 – 1669.
92. Du, J. Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived furfural to furfuryl alcohol over in-situ prepared nano Cu-Pd/C catalyst using formic acid as hydrogen source / J. Du, J. Zhang, Y. Sun, W. Jia, Z. Si, H. Gao et al. // *Journal of Catalysis*. – 2018. - Volume 368. – P. 69 – 78.
93. Sitthisa, S. Conversion of furfural and 2-methylpentanal on Pd/SiO₂ and Pd–Cu/SiO₂ catalysts / S. Sitthisa, T. Pham, T. Prasomsri, T. Sooknoi, R.G. Mallinson, D.E. Resasco, // *Journal of Catalysis*. – 2011. - Volume 280(1). – P. 17 – 27.
94. Fulajtárova, K. Aqueous phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pd–Cu catalysts / K. Fulajtárova, T. Soták, M. Hronec, I. Vávra, E. Dobročka, M. Omastová // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. - Volume 502. – P. 78 – 85.
95. Lesiak, M. Hydrogenation of furfural over Pd–Cu/Al₂O₃ catalysts. The role of interaction between palladium and copper on determining catalytic properties / M. Lesiak, M. Binczarski, S. Karski, W. Maniukiewicz, J. Rogowski, E. Szubiakiewicz et al. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2014. - Volume 395. – P. 337 – 348.
96. Islam, M.J. PdCu single atom alloys supported on alumina for the selective hydrogenation of furfural / M.J. Islam, M. Granollers Mesa, A. Osatiashtiani, J.C. Manayil, M.A. Isaacs, M.J. Taylor et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2021. - Volume 299. – P. 120652.
97. Weerachawanasak, P. Development of bimetallic Ni-Cu/SiO₂ catalysts for liquid phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol / P. Weerachawanasak, P. Krawmanee, W. Inkamhaeng, F.J. Cadete Santos Aires, T. Sooknoi, J. Panpranot // *Catalysis Communications*. – 2021. – Volume 149. – P. 106221.
98. Wang, Y. Batch versus Continuous Flow Performance of Supported Mono- and Bimetallic Nickel Catalysts for Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural in Isopropanol / Y. Wang, P. Prinsen, K.S. Triantafyllidis, S.A. Karakoulia, A. Yopez, C. Len, R. Luque // *ChemCatChem*. – 2018. – Volume 10(16). – P. 3459 – 3468.
99. Castaldo, R. Microporous Hyper-Crosslinked Polystyrenes and Nanocomposites with High Adsorption Properties: A Review / R. Castaldo, G. Gentile, M. Avella, C. Carfagna, V. Ambrogi // *Polymers*. – 2017. - Volume 9(12). – P. 651.

100. Lyubimov, S.E. Palladium-containing hypercrosslinked polystyrene as an easy to prepare catalyst for Suzuki reaction in water and organic solvents / S.E. Lyubimov, A.A. Vasil'ev, A.A. Korlyukov, M.M. Ilyin, S.A. Pisarev, V.V. Matveev, et al. // *Reactive and Functional Polymers*. – 2009. - Volume 69(10). – P. 755 – 758.
101. Pautova, A.K. Microextraction of aromatic microbial metabolites by packed hypercrosslinked polystyrene from blood serum / A.K. Pautova, P.D. Sobolev, A.I. Revelsky, // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. – 2020. – Volume 177. – P. 112883.
102. Tsyurupa, M.P. Porous structure of hypercrosslinked polystyrene: State-of-the-art mini-review / M.P. Tsyurupa, V.A. Davankov, // *Reactive and Functional Polymers*. – 2006. - Volume 66(7). – P. 768 – 779.
103. Sidorov, S.N. Cobalt Nanoparticle Formation in the Pores of Hyper-Cross-Linked Polystyrene: Control of Nanoparticle Growth and Morphology / S.N. Sidorov, L.M. Bronstein, V.A. Davankov, M.P. Tsyurupa, S.P. Solodovnikov, P.M. Valetsky et al. // *Chemistry of Materials*. – 1999. - Volume 11(11). – P. 3210 – 3215.
104. Davankov, V. Preparation of Macronet Isoporous and Hypercrosslinked Polystyrene Networks / V. Davankov, M. Tsyurupa // *Comprehensive Analytical Chemistry*. - 2011. - Volume 56. – P. 166 – 193.
105. Koler, A. Post Polymerisation Hypercrosslinking with Emulsion Templating for Hierarchical and Multi-Level Porous Polymers / A. Koler, Ir. Pulko, P. Krajnc // *Asta Chimisa Slovenia*. – 2020. – Volume 67. – P. 349 – 360.
106. Lyubimov, S.E. Palladium-containing hypercrosslinked polystyrene as an easy to prepare catalyst for Suzuki reaction in water and organic solvents / S.E. Lyubimov, A.A. Vasil'ev, A.A. Korlyukov, M.M. Ilyin, S.A. Pisarev, V.V. Matveev, et al. // *Reactive and Functional Polymers*. – 2009. - Volume 69(10). - 755 – 758.
107. Sapunov, V.N. Stearic acid hydrodeoxygenation over Pd nanoparticles embedded in mesoporous hypercrosslinked polystyrene / V.N. Sapunov, A.A. Stepacheva, E.M. Sulman, J. Wärnå, P. Mäki-Arvela, M.G. Sulman et al. // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2017. - Volume 46. – P. 426 – 435.
108. Sulman, E. Catalytic properties of Ru nanoparticles introduced in a matrix of hypercrosslinked polystyrene toward the low-temperature oxidation of d-glucose / E.

- Sulman, V. Doluda, S. Dzwigaj, E. Marceau, L. Kustov, O. Tkachenko et al. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2007. - Volume 278(1-2). – P. 112 – 119.
109. Sidorov, S.N. Platinum-Containing Hyper-Cross-Linked Polystyrene as a Modifier-Free Selective Catalyst for Sorbose Oxidation / S.N. Sidorov, I.V. Volkov, V.A. Davankov, M.P. Tsyurupa, P.M. Valetsky, L.M. Bronstein, et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. - Volume 123(43). – P. 10502 – 10510.
110. Bronstein, L.M. Structure and Catalytic Properties of Pt-Modified Hyper-Cross-Linked Polystyrene Exhibiting Hierarchical Porosity / L.M. Bronstein, G. Goerigk, M. Kostylev, M. Pink, I.A. Khotina, P.M. Valetsky et al. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. - Volume 108(47). – P. 18234 – 18242.
111. Tsvetkova, I.B. Pd(ii) nanoparticles in porous polystyrene: factors influencing the nanoparticle size and catalytic properties / I.B. Tsvetkova, V.G. Matveeva, V.Y. Doluda, A.V. Bykov, A.I. Sidorov, S.V. Schennikov, et al. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. - Volume 22(13). - P. 6441.
112. Nemygina, N.A. Pd-Nanoparticles Confined Within Hollow Polymeric Framework as Effective Catalysts for the Synthesis of Fine Chemicals / N.A. Nemygina, L.Z. Nikoshvili, V.G. Matveeva, M.G. Sulman, E.M. Sulman, L. Kiwi-Minsker, // *Topics in Catalysis*. – 2016. - Volume 59(13-14). - P. 1185 – 1195.
113. Sulman, E.M. Nanosized catalysts as a basis for intensifications of technologies / E.M. Sulman, P.M. Valetsky, M.G. Sulman, L.M. Bronstein, A.I. Sidorov, V.Y. Doluda, V.G. Matveeva // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2011. - Volume 50(10). - P.1041 – 1053.
114. Nikoshvili, L.Z. Promotion Effect of Alkali Metal Hydroxides on Polymer-Stabilized Pd Nanoparticles for Selective Hydrogenation of C–C Triple Bonds in Alkynols / L.Z. Nikoshvili, A.V. Bykov, T.E. Khudyakova, T. LaGrange, F. Héroguel, J.S. Luterbacher et al. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2017. – Volume 56(45). - P. 13219 – 13227.
115. Nemygina, N.A. Au (core)/Pd (shell) Bimetallic Nanoparticles Immobilized within Hyper-crosslinked Polystyrene for Mechanistical Study of Suzuki Cross-coupling: Homogeneous or Heterogeneous Catalysis? / N.A. Nemygina, L.Z. Nikoshvili, I.Y. Tiamina, A.V. Bykov, I.S. Smirnov, T. LaGrange, et al. // *Organic Process Research & Development*. – 2018. – Volume 22. – P. 1606 – 1613.

116. Matveeva, V.G. Hydrolytic hydrogenation of cellulose in subcritical water with the use of the Ru-containing polymeric catalysts / V.G. Matveeva, E.M. Sulman, O.V. Manaenkov, A.E. Filatova, O.V. Kislitza, A.I. Sidorov, et al. // *Catalysis Today*. – 2017. - Volume 280. - P. 45 – 50.
117. МетаХром, Газовый хроматограф «Кристаллюкс-4000м» [Электронный ресурс] / Научно-производственная фирма «Мета-хром». - Электрон. дан. – [Б. м.], 2016. – Режим доступа: <https://www.meta-chrom.ru/catalog/chromatographs/crystallux-4000m/>. - Загл. с экрана.
118. Rami, J.M. Thermogravimetric analysis (TGA) of some synthesized metal oxide nanoparticles / J.M. Rami, C.D. Patel, C.M. Patel, M.V. Patel // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. - Volume 43. – P. 655 – 659.
119. Абуткина, Е. Сорбционное оборудование Quantachrome для анализа удельной поверхности и распределения нанопор по размерам / Е. Абуткина // Научно-технический журнал «Наноиндустрия». – 2009. - №4. – С. 54-57.
120. Marguí, E. X-ray fluorescence spectrometry for environmental analysis: Basic principles, instrumentation, applications and recent trends / E. Marguí, I. Queralt, E. de Almeida // *Chemosphere*. – 2022. – Volume 303. – P. 135006.
121. DaCosta, L.R. Prismatic 2.0 – Simulation software for scanning and high resolution transmission electron microscopy (STEM and HRTEM) / L.R. DaCosta, H.G. Brown, P.M. Pelz, A. Rakowski, N. Barber, P. O'Donovan, P. McBean, L. Jones, J. Ciston, M.C. Scott, C. Ophus // *Micron*. – 2021. – P. 103141.
122. Cai, J. Energy selective X-ray diffraction: A novel method to obtain phase information of material in A vial / J. Cai, Y. Li, H. Wang, C. Ma, J. Luo, P. Zhang // *NDT & E International*. – 2021. - Volume 121. – P. 102461.
123. 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.
124. Salnikova, K.E. Production of important fine chemicals by liquid phase catalytic hydrogenation of furfural / K.E. 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.

125. Haynes, W. M. CRC Handbook of Chemistry and Physics: a Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data / W.M. Haynes, D.R. Lide, Th.J. Bruno // CRC Press: Boca Raton: FL. - 2014. – 2666 p.
126. Tsvetkova, I.B., Pd(II) nanoparticles in porous polystyrene: factors influencing the nanoparticle size and catalytic properties / I.B. Tsvetkova, V.G. Matveeva, V.Yu. Doluda, A.V. Bykov, A.I. Sidorov, S.V. Schennikov, M.G. Sulman, P.M. Valetsky, B.D. Stein, Ch.-H. Chen, E.M. Sulman, L.M. Bronstein // Journal of Materials Chemistry. - 2012. – Volume 22(13). – P. 6441-6448.
127. Doluda, V.Y. D-glucose catalytic oxidation over palladium nanoparticles introduced in the hypercrosslinked polystyrene matrix / V.Y. Doluda, I.B. Tsvetkova, A.V. Bykov, V.G. Matveeva, A.I. Sidorov, M.G. Sulman, P.M. Valetsky, B.D. Stein, E.M. Sulman, L.M. Bronstein // Green Processing and Synthesis. – 2013. - Volume 2(1). – P. 24-34.
128. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных: учеб. пособие / Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров. – М.: ПХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. – 132 с.
129. 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.
130. Moulde, J.F. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy / J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben. - Eden Prairie, Minnesota, USA: Perkin-Elmer Corporation. – 1992. - P. 262.
131. Elias, W.C. Mechanism of a Suzuki-Type Homocoupling Reaction Catalyzed by Palladium Nanocubes / W.C. Elias, A.M. Signori, L. Zaramello, B.L. Albuquerque, D.C. de Oliveira, J.B. Domingos // ACS Catal. – 2017. – Volume 2. – P. 1462–1469.
132. 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.Сулман // «Химическая термодинамика и кинетика»: сб. науч. трудов IX междунар. науч. конф. (Тверь, 2019 г.) – С. 275–276.

133. Bonita, Y. Direct Synthesis of Furfuryl Alcohol from Furfural: Catalytic Performance of Monometallic and Bimetallic Mo and Ru Phosphides / Y. Bonita, V. Jain, F. Geng, T. O'Connell, W. Wilson, N. Rai, J.C. Hicks, // *Catalysis Science & Technology*. – 2019. – Volume 9. – P. 3656–3668.
134. Bronstein L.M. Nanoparticulate catalysts based on nanostructured polymers / L.M. Bronstein V.G. Matveeva E.M. Sulman // *Nanoparticles and Catalysis* (Ed.: D. Astruc). Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim. - 2007. - P. 93-127.
135. Luo, J.-Y. One-step synthesis of nanostructured Pd-doped mixed oxides $\text{MO}_x\text{-CeO}_2$ (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu) for efficient CO and C_3H_8 total oxidation / J.-Y. Luo, M. Meng, J.-S. Yao, X.-G. Li, Y.-Q. Zha, X. Wang, T.-Y. Zhang // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2009. - Volume 87. - P. 92-103.
136. Du, H. Catalytic furfural hydrogenation to furfuryl alcohol over Cu/SiO₂ catalysts: A comparative study of the preparation methods / H. Du, X. Ma, P. Yan, M. Jiang, Z. Zhao, Z.C. Zhang, // *Fuel Processing Technology*. – 2019. - Volume 193. - P. 221–231.
137. Lesiak, M. Hydrogenation of furfural over Pd–Cu/Al₂O₃ catalysts. The role of interaction between palladium and copper on determining catalytic properties / M. Lesiak, M.Binczarski, S. Karski et. al. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2014. - Volume 395. P. 337–348.
138. Barrett, C. J. Single-reactor process for sequential aldol-condensation and hydrogenation of biomass-derived compounds in water / C.J. Barrett, J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic, // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2006. - Volume 66(1-2). - P. 111–118.
139. 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.
140. Schwab, M.G. High surface area polyHIPEs with hierarchical pore system / M.G. Schwab, I. Senkovska, M. Rose et. al. // *Soft Matter*. – 2009. - Volume 5(5). - P. 1055-1059.
141. Salnikova, K.E. Selective Hydrogenation of Furfural: Catalytic Performance by Pd-Cu Alloy Nanoparticles in Porous Polymer / K.E. 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.
142. Behmenyar, G. Investigation of carbon supported Pd–Cu nanoparticles as anode catalysts for direct borohydride fuel cell / G. Behmenyar, A.N. Akın // *Journal of Power Sources*. - 2014. - Volume 249. - P. 239–246.
143. Peles, A. Pt Monolayer Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction on Pd-Cu Alloy: First-Principles Investigation / A.M. Peles, Shao, L. Protsailo // *Catalysts*. – 2015. - Volume 5(3). - P. 1193–1201.
144. Kawaguchi, T. Study of the Internal Compositions of Binary Alloy Pd-Rh Nanoparticles by Using Bragg Coherent Diffraction Imaging / T. Kawaguchi, W. Cha, V. Latyshev, S. Vorobiov, V. Komanicky, H. You // *Journal of the Korean Physical Society*. – 2019. - Volume 75(7). - P. 528 – 533.
145. Gregor, L. Facile Synthesis of Magnetically Recoverable Pd and Ru Catalysts for 4-Nitrophenol Reduction: Identifying Key Factors / L. Gregor, A.K. Reilly, T.A. Dickstein et. al. // *ACS Omega*. 2018. - Volume 3(11). - P. 14717-14725.
146. Bai, Y. Three-dimensional Cu/C porous composite: facile fabrication and efficient catalytic reduction of 4-nitrophenol / Y. Bai, Q. Wang, C. Du et. al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2019. – Volume 553. - P. 768-777.
147. Ferrando, R. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles / R. Ferrando, J. Jellinek, R.L. Johnston, // *Chemical Reviews*. – 2008. - Volume 108(3). – P. 845–910.
148. Meshesha, B.T. PdCu alloy nanoparticles on alumina as selective catalysts for trichloroethylene hydrodechlorination to ethylene / B.T. Meshesha, N. Barrabés, J. Llorca, A. Dafinov, F. Medina, K. Föttinger // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. - Volume 453. - P. 130–141.
149. Salnikova, K.E. Furfuryl alcohol as one of the products of lignocellulosic biomass hydrotreatment / K.E. 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.
150. 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.

151. 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.

152. Fulajtarova, K. Aqueous phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pd-Cu catalysts / K. Fulajtarova, T. Sotak, M. Hronec, I. Vavra, E. Dobrocka, M. Omastova // Applied Catalysis A: General. – 2015. - Volume 502. – P. 78-85.