

УДК 665.658.26,547.724.1,544.478-03

ЗАВИСИМОСТЬ СЕЛЕКТИВНОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ ФУРФУРОЛА В ПРИСУТСТВИИ РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОТ ТИПА ИХ НОСИТЕЛЯ И ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИИ

© 2024 г. М. П. Бороноев^{1,*}, И. И. Шакиров¹, Е. А. Ролдугина¹, Ю. С. Кардашева¹,
В. Ю. Верченко¹, С. В. Кардашев¹

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, 119991 Россия

*E-mail: maxbv04@gmail.com

Поступила в редакцию 20 марта 2024 г.
После доработки 23 апреля 2024 г.
Принята к публикации 27 апреля 2024 г.

Синтезированы катализаторы на основе наночастиц Ru, нанесенных на следующие носители: наносферический мезопористый фенолформальдегидный полимер; мезопористый цирконосиликат; композитный материал на основе мезопористых углеродных наносфер и цирконосиликата. Катализаторы испытаны в гидрировании фурфурола в воде при температурах 100–250°C и давлении водорода 1–5 МПа. Установлено влияние загрузки катализатора и времени реакции на конверсию и селективность процесса. Показано, что катализатор на основе композитного материала обладает более высокой активностью и селективностью в воднофазном гидрировании фурфурола.

Ключевые слова: мезопористый полимер, цирконосиликат, рутений, фурфурол, гидрирование, фенолформальдегидные полимеры, композитные катализаторы

DOI: 10.31857/S0028242124010086, EDN: OPIKJY

Одно из приоритетных направлений развития современной нефтехимической промышленности – разработка новых гетерогенных катализаторов, обладающих высокой активностью и стабильностью. Для этого необходимо контролировать структуру и состав катализаторов, что включает регулирование характеристик поверхности и структуры носителей, строения и свойств каталитически активных центров, установление механизма реакции и использование его для оптимизации каталитического процесса [1]. Важную роль для задания свойств катализатора играет выбор носителя. Мезопористые материалы, такие как мезопористые оксиды, алюмосиликаты, металлоорганические каркасы, полимерные и углеродные материалы, характеризующиеся высокой удельной площадью поверхности и упорядоченной структурой, широко применяются в качестве носителей катализаторов [2, 3].

В данной работе предлагается рассмотреть гидрирование фурфурола с использованием катализаторов на основе наночастиц Ru, нанесенных на следующие носители: наносферический мезопористый фенолформальдегидный полимер; мезопо-

ристый цирконосиликат; композитный материал на основе мезопористых углеродных наносфер и цирконосиликата. Эти носители характеризуются упорядоченной мезопористой структурой с высокой площадью поверхности, но, в отличие от мезопористых полимерных носителей, являющихся гидрофобными и не обладающих кислотными свойствами [4], мезопористые цирконосиликаты характеризуются гидрофильной природой и наличием бренстедовских и льюисовских кислотных центров (КЦ) [5].

Для селективного гидрирования фурфурола до циклопентанона необходимо оптимальное количество гидрирующих (металлических) и КЦ. Большое количество гидрирующих центров может привести к гидрированию фуранового кольца с образованием тетрагидрофурфурилового спирта или гидрированию циклопентанона до циклопентанола, а высокая кислотность катализатора – к образованию продуктов полимеризации [6]. Поэтому применение композитного материала на основе мезопористых углеродных наносфер и цирконосиликата, сочетающего преимущества отдельных материалов, в качестве

носителя катализатора может быть эффективным для селективного гидрирования фурфурола.

Цель работы – оценка активности Ru-катализаторов на основе мезопористых носителей различной природы в гидрировании фурфурола и изучение влияния состава катализатора и условий процесса на конверсию и селективность гидрирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы: триблок-сополимер плуроник F127 ($M_n = 12600$, EO₁₀₆-PO₇₀-EO₁₀₆, кат. номер 9003-11-6, Sigma-Aldrich, США); формальдегид (37%-ный водный раствор, кат. номер 50-00-0, Sigma-Aldrich); фенол (ч., ООО Реахим, Россия); HCl (х.ч., ООО Иреа 2000, Россия); RuCl₃ (47.8%, ОАО Аурат, Россия); цетилтриметиламмоний бромид (98%, кат. номер H5882, Sigma-Aldrich); Zr(SO₄)₂·4H₂O (98+%, кат. номер 041041.36, Alfa Aesar, США); тетраэтиламмоний гидроксид (20 мас. % раствор в воде, кат. номер 177806, Sigma-Aldrich); пирогенный SiO₂ (≥98%, кат. номер S5130, Sigma-Aldrich); фурфурол (99%, кат. номер 98-01-1, Sigma-Aldrich), метанол (х.ч., кат. номер КА-ВО499080, ООО ТД Химмед, Россия). В качестве растворителей использовали: этанол (ч.д.а., ООО Иреа 2000, Россия), ацетон (х.ч., ООО Реахим, Россия), метилен хлористый (ч., ООО Реахим, Россия). Фурфурол перед использованием в каталитических экспериментах перегоняли при 10 мм рт. ст. с отбором фракции, кипящей при 50–52°C.

Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии был выполнен при помощи микроскопа JEM-2100 (Jeol, США) (увеличение от 50 до 1500000, разрешение изображения 0.19 нм при 200 кВ) с приставкой энергодисперсионного микроанализатора JED-2300F (Jeol). Обработку микрофотографий и расчет среднего размера частиц производили с помощью программы ImageJ. Изотермы адсорбции/десорбции азота были получены при $T = 77$ К с помощью анализатора поверхности Gemini VII 2390 (Micromeritics, США). Перед анализом образцы были дегазированы в вакууме с помощью дегазатора The VacPrep™ 061 (Micromeritics) при температуре 120°C в течение 12 ч. Для расчета площади поверхности был применен метод Брунауэра–Эммета–Теллера с использованием адсорбционных данных в диапазоне относительных давлений (P/P_0) 0.04–0.2. Объем пор и распределение пор по размерам были определены исходя из данных, относящихся к адсорб-

ционной ветви изотерм, с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенда. Определение упорядоченности пор в материалах проводили методом дифракции рентгеновских лучей на малых углах. Рентгенограммы измеряли на дифрактометре SAXSess фирмы Anton Paar (Австрия), излучение CuK α , $\lambda = 1.5418$ Å. Количественный анализ содержания металла в катализаторах осуществляли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на масс-спектрофотометре IRIS Interpid II XDL (Thermo Electron Corp., США) с радиальным и аксиальным наблюдением при длине волны 245.5 нм. Отношение кремния к цирконию определяли с использованием энергодисперсионного рентгеновского флуоресцентного спектрометра ARL QUANT'XEDXRF Analyzer (Thermo Fisher Scientific, США). Анализ рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили с использованием спектрометра ES-300 (KRATOS, Великобритания). Порошки катализаторов были закреплены на держателе образцов при помощи двухсторонней липкой ленты на основе углерода. В качестве первичного излучения применяли K α линию магния с энергией $h\nu = 1253.6$ эВ. Мощность рентгеновского источника во всех случаях составляла 169 Вт. Калибровку прибора осуществляли по положению максимума линий Au4f_{7/2} и Cu2p_{3/2} при 84.0 и 932.7 эВ для массивных металлических золота и меди соответственно. Внутреннюю калибровку спектров осуществляли по положению основного максимума линии Si2p, принятого 103.0 эВ, что соответствовало Si⁴⁺ в кислородном окружении в составе цирконосиликата [7]. При этом калибровка по положению максимума Si2p приводила к установлению основного максимума C1s в районе 284.8–285.0 эВ, что соответствовало углероду в виде –C–C– и –C–H-форм, поскольку появление таких форм ожидаемо вследствие адсорбции углеродсодержащих примесей на поверхности образцов при нахождении на воздухе [8, 9]. Концентрацию КЦ в образцах определяли с применением ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. ИК-спектры регистрировали на приборе Nicolet Protégé 460 (Thermo Fisher Scientific) с оптическим разрешением 4 см^{–1} и диапазоном 4000–400 см^{–1}. Образцы в виде дисков ($D = 1.6$ см, $\rho \sim 10$ мг см^{–2}) активировали в ИК-ячейке при 400°C (скорость нагрева 7.5°C мин^{–1}) в течение 2 ч и давлении 10^{–5} Торр. Адсорбцию молекул-зондов проводили при 150°C и давлении 2 Торр пиридина в течение 30 мин. По окончании цикла адсорбции проводили десорбцию пиридина при 150°C в течение 15 мин. Концентрацию бренстедовских и

люисовских КЦ определяли по интенсивности полос адсорбированного пиридина (1545 и 1450 см^{-1} соответственно); в расчетах применяли коэффициенты экстинкции.

Идентификацию продуктов в реакционных пробах проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии на приборе Pegasus GC-HRT+4D-CF (Leco, США), снабженном времяпролетным масс-спектрометром и пламенно-ионизационным детектором. Для анализа субстратов и продуктов реакции гидрирования фурфурола был использован газовый хроматограф Кристаллюкс-4000М (ООО Мета-Хром, Россия) с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой CP-Wax 52 CB с неподвижной жидкой фазой полиэтиленгликоль (размеры: 25 м $\times$ 0.25 мм). Условия анализа: температура колонки – 235°C, температура детектора – 300°C, температура инжектора – 300°C, газ-носитель – гелий. Хроматограммы анализировали с использованием программы NetChrom. Конверсию определяли по изменению площадей хроматографических пиков, относящихся к субстрату и продуктам. Селективность определяли как отношение количества целевого продукта к количеству прореагировавшего субстрата.

Наносферический мезопористый полимер (nanospherical mesoporous polymer, NSMP) получали по методике [10].

Мезопористый цирконосиликат (m-Zr-Si) получали в две стадии. В качестве структурообразующего агента был использован цетилтриметиламмоний бромид, в качестве источника циркония и кремния – $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и высокодисперсный SiO_2 . На первой стадии раствор, содержащий 13.65 г $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 7.5 г цетилтриметиламмоний бромида и 300 мл дистиллированной воды (аппарат для дистилляции воды Glaswarenfabrik Karl Hecht GmbH & Co KG, Германия), термостатировали при 95°C в течение 48 ч. Затем осадок отфильтровывали, промывали и сушили на воздухе. На второй стадии к 10.2 г полученного полупродукта добавляли 50 мл воды и добавляли раствор 2.9 г SiO_2 в смеси 26.8 мл воды и 18.9 мл тетраэтиламмоний гидроксида. Тетраэтиламмоний гидроксид использовали для растворения кремнийсодержащего компонента. Полученную смесь термостатировали при 90°C в течение 24 ч. Далее осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе при 80, 100, 200, 350°C и прокаливали при 550°C в течение 6 ч.

Для синтеза композитного материала NSMP-m-Zr-Si на основе углеродных наносфер и цирко-

носиликата полученный материал NSMP (0.5 г) суспензировали в 44 мл водного раствора цетилтриметиламмония бромида (1.3 г). К суспензии по каплям добавляли 7.8 мл водного раствора $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2.36 г) и перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре. Полученную реакционную смесь помещали в гидротермальный автоклав и выдерживали при 95°C в течение 48 ч. Материал после гидротермального синтеза промывали дистиллированной водой и суспензировали в 12 мл воды. Далее к водной суспензии циркониевого полупродукта, нанесенного на мезопористый полимер, по каплям добавляли гомогенный раствор 0.58 г SiO_2 в смеси 5.4 мл воды и 3.8 мл гидроксида тетраэтиламмония. Материал отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, сушили при 80–100°C, прокаливали при 550°C в течение 5 ч в атмосфере аргона.

Методика синтеза катализаторов включала пропитку материала носителя рассчитанным количеством RuCl_3 в 30 мл этанола при перемешивании в течение 12 ч с последующим удалением растворителя на ротационном испарителе. После удаления растворителя образец сушили в токе воздуха при 80°C 6 ч. Катализаторы восстанавливали в токе водорода в проточном реакторе при 300°C и скорости подачи водорода 40 мл/мин в течение 3 ч. Реактор с образцами предварительно насыщали водородом в течение 1 ч при комнатной температуре. Количество RuCl_3 рассчитывали исходя из того, чтобы теоретическое содержание рутения в катализаторе составляло 2 мас. %.

Каталитические эксперименты по гидрированию фурфурола проводили в стальном термостатируемом автоклаве, снабженном магнитной мешалкой и стеклянной пробиркой-вкладышем. В стеклянный вкладыш помещали рассчитанное количество субстрата, растертого в порошок катализатора, 2 мл воды и якорь магнитной мешалки. Автоклав герметично закрывали, заполняли водородом (марка А, АО МГПЗ, Россия) до необходимого давления и выдерживали при заданной температуре и перемешивании со скоростью 1000 об./мин в течение заданного времени. По окончании реакции автоклав охлаждали и разгерметизировали, катализатор отделяли центрифугированием. Пробу анализировали методом газожидкостной хроматографии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Текстульные характеристики образцов исследованы методом низкотемпературной адсорбции/

Таблица 1. Текстуальные характеристики мезопористых носителей

Образец	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Диаметр пор, нм
Мезопористый наносферический полимер	490	0.19	4.1
Мезопористый цирконосиликат	681	0.51	2.6
Мезопористый материал на основе углеродных наносфер и цирконосиликата	611	0.60	3.48

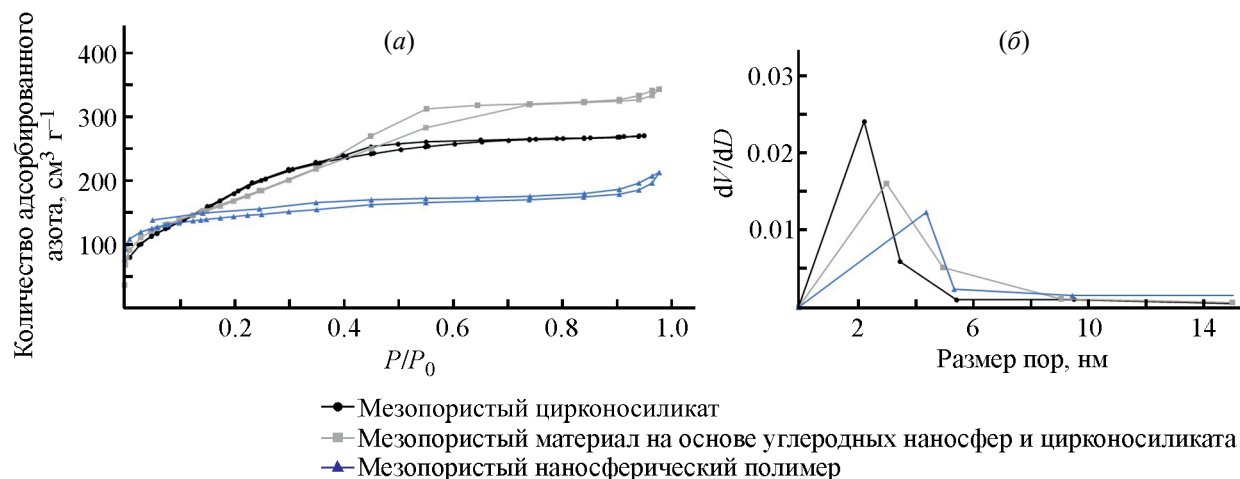


Рис. 1. Изотермы адсорбции/десорбции азота (а) и распределения пор по размерам (б) мезопористых материалов.

десорбции азота (табл. 1). Полимерный материал NSMP характеризовался изотермой адсорбции, свойственной мезопористым полимерам (рис. 1). Для образца m-Zr-Si полученная изотерма адсорбции/десорбции занимала промежуточное положение между IV типом, с характерной для мезопористых материалов петлей гистерезиса, и I типом, характерным для микропористых материалов. Композитный материал NSMP-m-Zr-Si обладал высокой площадью поверхности (611 м²/г), а также увеличенным размером пор и более широким распределением пор по размеру по сравнению с материалом m-Zr-Si.

На дифрактограммах (рис. 2) носителей NSMP и m-Zr-Si обнаружены пики при 0.48° и 2.28° соответственно, которые можно проиндексировать как брэгговские рефлексы (100), что указывает на формирование упорядоченной мезоструктуры [11, 12]. Композитный материал NSMP-m-Zr-Si характеризовался наличием обоих пиков, что свидетельствует о сохранении упорядоченной структуры обоих типов материалов.

На микрофотографиях материала NSMP-m-Zr-Si наблюдалось небольшое количество отдельных

частиц углеродного носителя и композитный материал, состоящий из мезопористого цирконосиликата на сферических частицах углеродного носителя

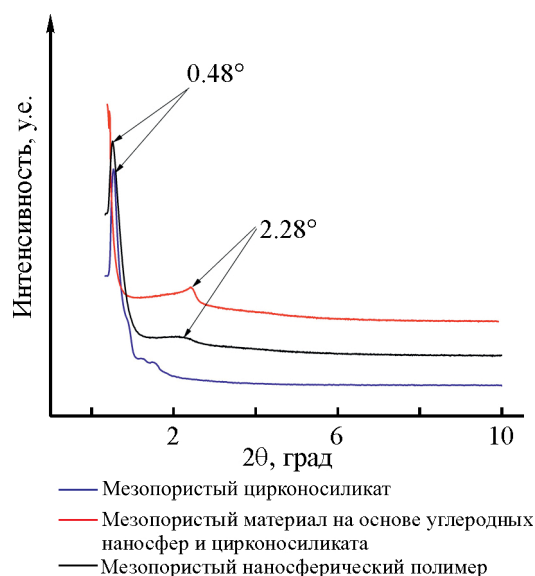


Рис. 2. Дифрактограммы мезопористых материалов.

(рис. 3а). Наличие сигналов C, Si и Zr в энергодисперсионном спектре образца (рис. 3б) подтверждает композитный состав материала. Массовая доля углеродной части композитного материала, определенная гравиметрически путем сжигания навески образца в токе воздуха, составляла 41.5%. Мольное соотношение Si/Zr, определенное методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии, составляло 0.6.

Содержание Ru, определенное методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, в катализаторах Ru-NSMP-m-Zr-Si и Ru-m-Zr-Si составляло по 1.8 мас. %, в катализаторе Ru-NSMP – 1.9 мас. %. Согласно данным, полученным методом просвечивающей электронной микроскопии, катализатор Ru-NSMP характеризовался наличием крупных наночастиц и агломератов Ru на поверхности материала и наночастиц со средним размером 2.5 нм, распределенных по носителю (рис. 4). На поверхности Ru-m-Zr-Si преимущественно располагались частицы Ru с размером 1–2 нм и небольшое число крупных частиц (до 12 нм). Катализатор Ru-NSMP-m-Zr-Si характеризовался равномерным распределением по объему носителя наночастиц Ru со средним размером 0.8 нм.

Количественный состав поверхности и интегральное соотношение элементов, рассчитанные из рентгенофотоэлектронных спектров катализаторов, представлены в табл. 2. На поверхности катализаторов присутствуют атомы C, O, Zr, Si и Ru. Присутствие таких элементов, как Na и F, замечено в следовых количествах на поверхности образцов Ru-NSMP и Ru-m-Zr-Si. Концентрация Ru на поверхности этих катализаторов составляла 0.9%, в то время как для Ru-NSMP-m-Zr-Si она составляла

0.4%, что, по-видимому, связано с более высоким проникновением меньших по размеру наночастиц металла внутрь пор материала по сравнению с Ru-NSMP и Ru-m-Zr-Si, характеризующихся наличием крупных частиц Ru на поверхности. Отношение Zr/Si, по данным РФЭС, составляло 0.5–0.6, что свидетельствует о более высокой концентрации Si на поверхности.

Таблица 2. Атомные концентрации и соотношения элементов на поверхности образцов Ru-катализаторов, нанесенных на: а) мезопористый наносферический полимер; б) мезопористый цирконосиликат; в) мезопористый материал на основе углеродных наносфер и цирконосиликата

Элемент	а	б	в
Ru	0.9%	0.9%	0.4%
C	32.3%	15.8%	41.3%
O	66.8%	65.5%	45.2%
Zr	–	6.2%	4.8%
Si	–	11.8%	8.3%
100 Ru/C	2–8	6.0	10.2
100 Ru/Si	–	7.6	5.1
100 Ru/Zr	–	14.3	8.8
Zr/Si	–	0.5	0.6
O/(Zr + Si)	–	3.6	3.5

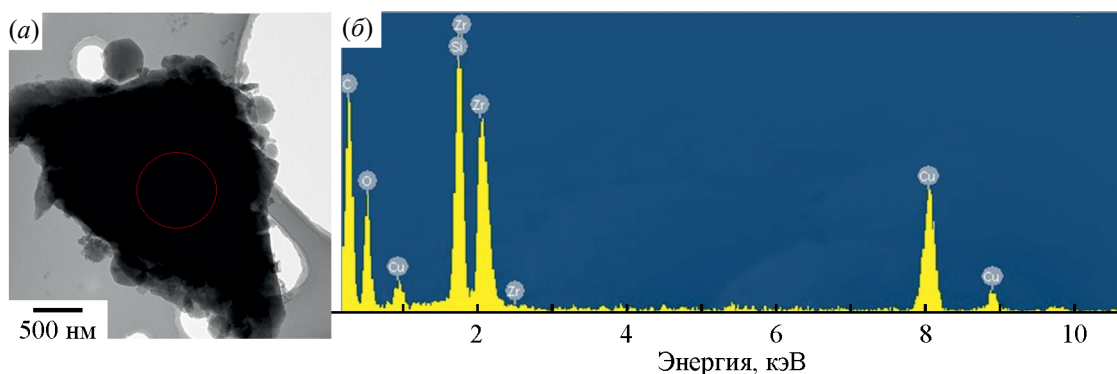


Рис. 3. Микрофотография (а) и энергодисперсионный спектр (б) мезопористого композитного материала на основе углеродных наносфер и цирконосиликата.

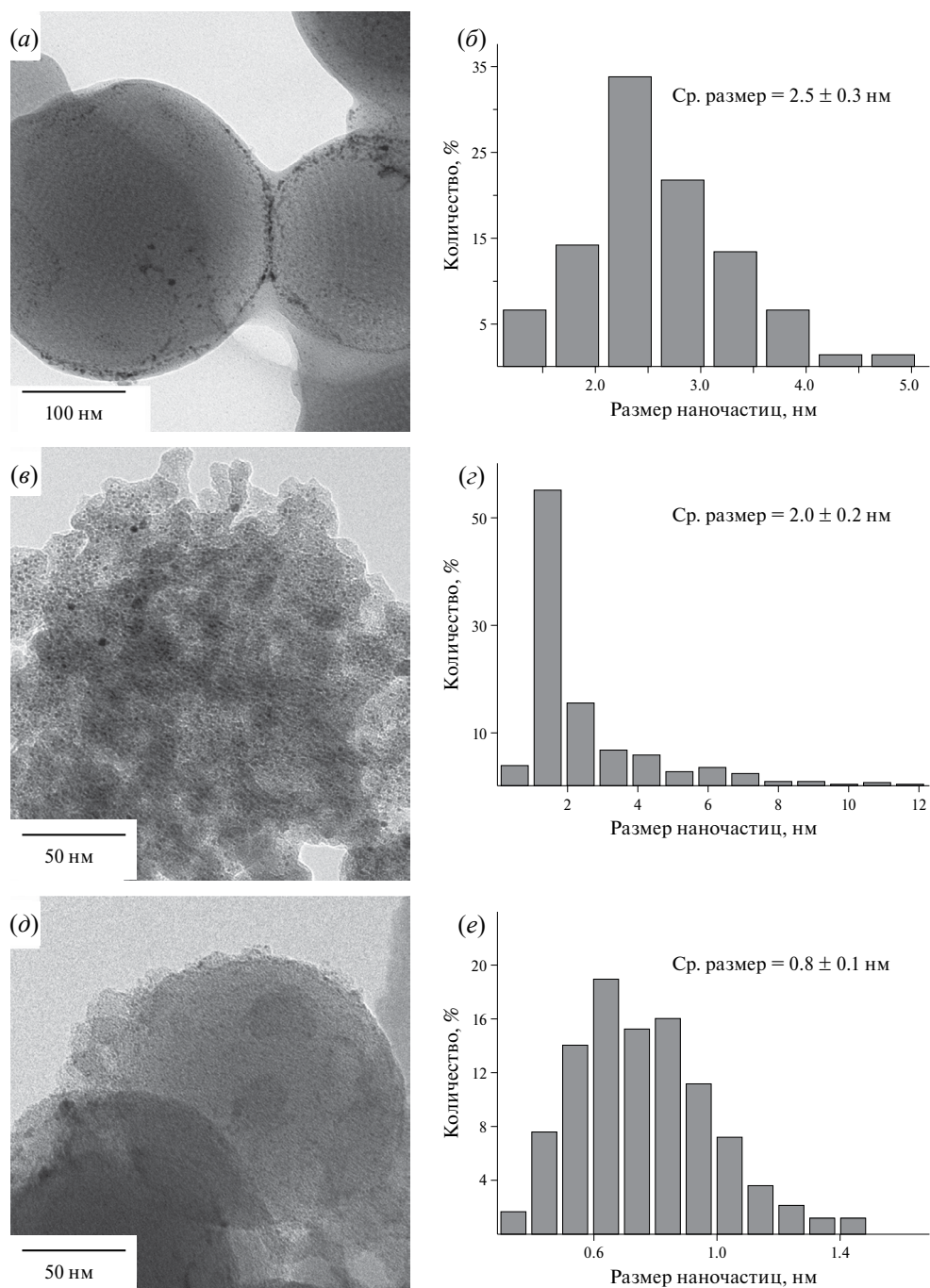


Рис. 4. Микрофотографии и распределения по размерам наночастиц Ru-катализаторов, нанесенных на: (а, б) – мезопористый наносферический полимер; (в, г) – мезопористый цирконосиликат; (д, е) – мезопористый материал на основе углеродных наносфер и цирконосиликата.

На рис. 5 представлены спектры $Zr3d$ для катализаторов Ru-m-Zr-Si и Ru-NSMP-m-Zr-Si. Для обоих образцов основным оказался дублет, для которого $E_{св}(3d_{5/2}) = 183.0 \pm 0.1$ эВ, характерное для циркония в состоянии Zr^{4+} в составе цирконосиликатов [7, 13]. Слабоинтенсивный дополнительный

дублет с $E_{св}(3d_{5/2}) = 181 \pm 0.1$ эВ можно отнести к восстановленным формам циркония Zr^{x+} ($x \leq 3$) [14], количество которых не превышало 8 отн. %.

На рис. 6 представлен регион с разложенными на компоненты рентгенофотоэлектронными спектрами $C1s$ и $Ru3d$ для образцов. Полученная спек-

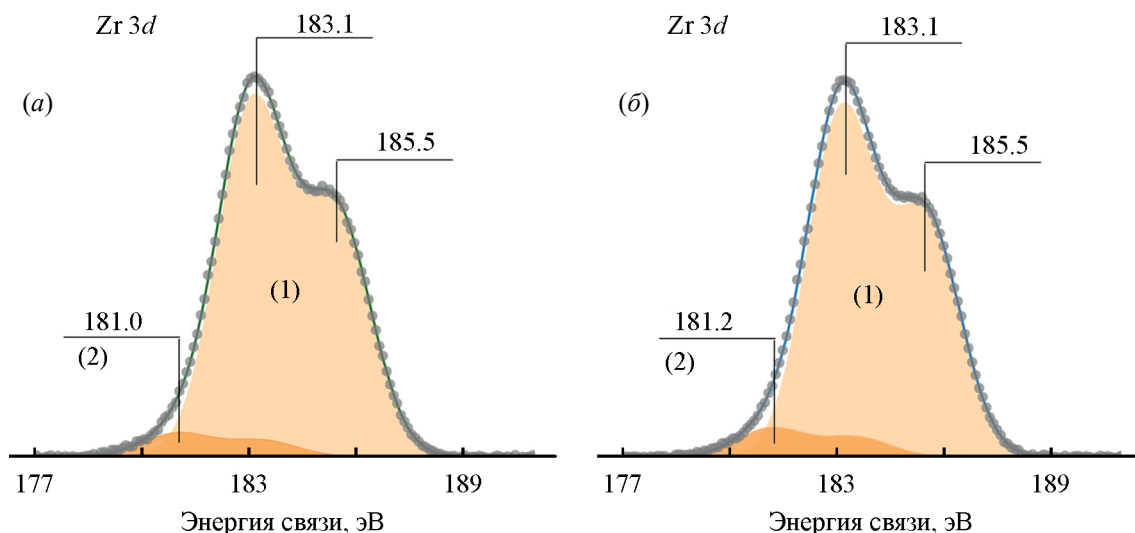


Рис. 5. Разложенные на компоненты спектры $Zr3d$ для Ru-катализаторов, нанесенных на: (а) мезопористый цирконосиликат; (б) мезопористый материал на основе углеродных наносфер и цирконосиликата. (1) – Zr^{4+} ; (2) – Zr^{x+} ($x \leq 3$).

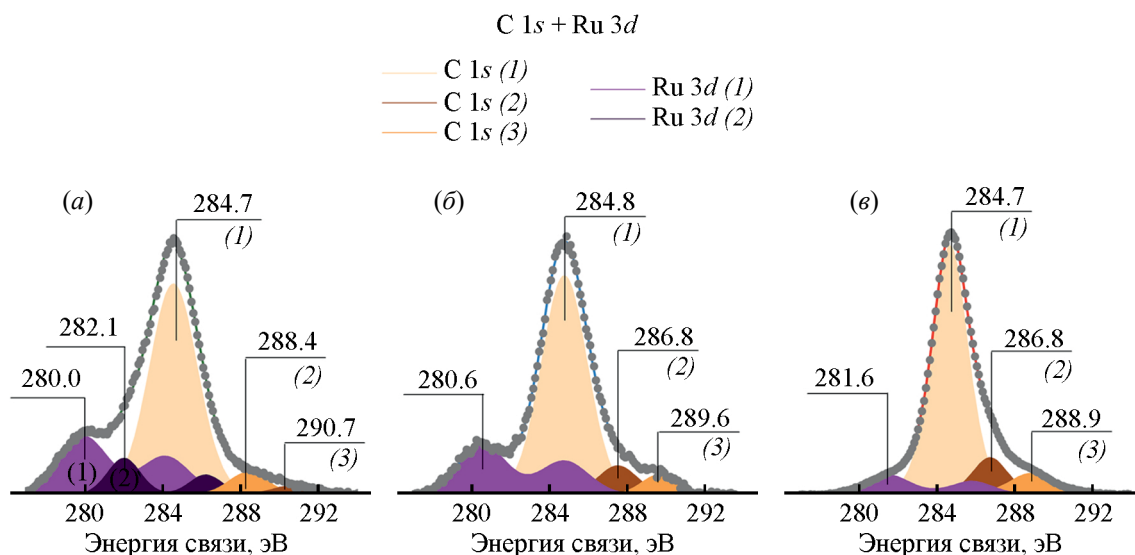


Рис. 6. Разложенные на компоненты спектральные регионы $Ru3d$ и $C1s$ для образцов Ru-катализаторов, нанесенных на: (а) мезопористый материал на основе углеродных наносфер и цирконосиликата; (б) мезопористый наносферический полимер. $C1s$ (1) – $(-C-C-)$ и $(-C-H)$ -группы; $C1s$ (2) – $(-C-OH)$ - и $(C=O)$ -группы; $C1s$ (3) – $(-COOH)$ -группа; $Ru3d$ (1) – дублет от Ru^0 ; $Ru3d$ (2) – дублет от Ru^{4+} .

тральная линия представляла собой хорошо различимые компоненты $C1s$. Наиболее интенсивная компонента (1) с максимумом пика при энергии связи $\sim 284.8 \pm 0.1$ эВ может быть приписана ароматическому и алифатическому углероду [15]. Вторая по интенсивности компонента (2) характеризовалась максимумом пика 286.8–288.5 эВ, который можно также отнести к хемосорбированным слабоокисленным формам углерода $(-C-OH, -C=O)$. Наименее интенсивная компонента $C1s$ (3) с макси-

мумом пика в районе 288.9–290.7 эВ указывала на присутствие окисленных форм углерода COO -типа.

Со стороны низких энергий связи основной линии $C1s$ отмечено присутствие заметного пика, который объяснялся вкладом линии $Ru3d$ (рис. 6). Для образцов $Ru-m-Zr-Si$ и $Ru-NSMP-m-Zr-Si$ выделен вклад компоненты $Ru3d$, характеризующейся значением $E_{св}(Ru3d_{5/2})$, близким к 280.0–280.6 эВ, что соответствовало металлическому состоянию рутения [16]. Для образца $Ru-NSMP-m-Zr-Si$ в районе

281–283 эВ наблюдали дополнительный подъем интенсивности, что указывало на вклад второго состояния рутения с параметром $E_{\text{св}}(\text{Ru}3d_{5/2}) = 282.1$ эВ, отнесенного рутению в окисленных формах, доля которого была менее 30%. В случае образца Ru-NSMP значение $E_{\text{св}}(\text{Ru}3d_{5/2}) = 281.6$ эВ также соответствовало окисленному рутению. Присутствие окисленной формы связано с высоким сродством Ru к кислороду [17] и последующим окислением его поверхности при хранении и анализе. Окисленная форма также могла возникать в результате взаимодействия атомов Ru с кислородсодержащими группами, представленными на поверхности углеродной части носителя.

Согласно данным метода ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина, в катализаторах Ru-m-Zr-Si и Ru-NSMP-m-Zr-Si присутствовали как бренстедовские (1545 см^{-1}), так и льюисовские КЦ (слабые – 1448 см^{-1} , сильные – 1462 см^{-1}) (рис. 7, табл. 3) [18]. Катализатор Ru-NSMP-m-Zr-Si характеризовался большей концентрацией льюисовских КЦ, что может быть связано с наличием Ru в виде окисленных форм, которые также могут являться льюисовскими КЦ [19].

Для изучения особенностей протекания водно-фазного гидрирования фурфурола в присутствии синтезированных катализаторов исследовали влияние температуры, давления водорода, времени реакции и количества катализатора.

Температура оказывала существенное влияние на протекание реакции (рис. 8). При температуре 100°C наибольшая конверсия фурфурола (78%) была достигнута на катализаторе Ru-NSMP-m-Zr-Si. При температуре 150°C основным продуктом в случае катализаторов Ru-NSMP и Ru-m-Zr-Si был фурфуриловый спирт, в то время как в случае катализатора Ru-NSMP-m-Zr-Si – циклопентанон (69%). При увеличении температуры со 100 до 170°C конверсия фурфурола возрастала до 90–93% и возрастало количество образующегося циклопентанона.

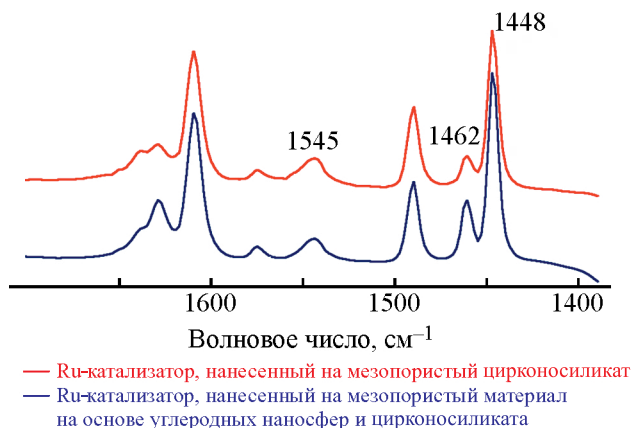


Рис. 7. ИК-спектры адсорбированного пиридина на Ru-катализаторах.

Наибольшая селективность образования циклопентанона (85%) достигнута в присутствии катализатора Ru-NSMP-m-Zr-Si при 200°C . С ростом температуры до 250°C для всех катализаторов в продуктах реакции обнаруживался циклопентанол, а в случае катализатора Ru-m-Zr-Si также значительное количество побочных продуктов (до 21.5%), что может быть связано с повышенной бренстедовской кислотностью неорганического носителя, способствующей реакциям полимеризации [20].

Повышение давления водорода свыше 2 МПа не оказывало существенного влияния на гидрирование фурфурола при 170°C (рис. 9). При 1 МПа водорода конверсия фурфурола менялась в следующем порядке: Ru-NSMP-m-Zr-Si (81%) > Ru-NSMP (65%) > Ru-m-Zr-Si (50%). Для катализатора Ru-m-Zr-Si образование циклопентанона происходило быстрее по сравнению с другими катализаторами. Также следует отметить, что в случае катализатора Ru-m-Zr-Si не было достигнуто полной конверсии фурфурола, что может быть связано с блокированием каталитических центров образованными продуктами конденсации.

Увеличение массы катализатора приводило к образованию значительных количеств циклопентано-

Таблица 3. Концентрации кислотных центров, определенные методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина

Катализатор	Бренстедовские КЦ, мкмоль/г	Льюисовские КЦ, мкмоль/г	
		сильные	слабые
Ru-катализатор, нанесенный на мезопористый цирконосиликат	52	25	132
Ru-катализатор, нанесенный на мезопористый материал на основе углеродных нанотрубок и цирконосиликата	43	49	163

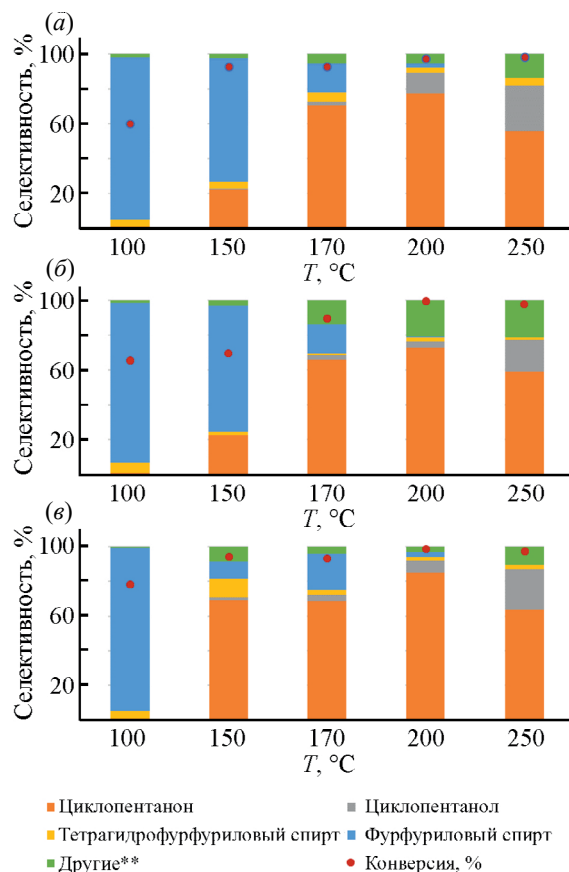


Рис. 8. Конверсия фурфурола и селективности образования продуктов его гидрирования в зависимости от температуры на Ru-катализаторах, нанесенных на: (а) мезопористый наносферический полимер; (б) мезопористый цирконосиликат; (в) мезопористый материал на основе углеродных наносфер и цирконосиликата.

* Условия реакции: 3 МПа H_2 , 2 ч, 50 мкл фурфурола, 4 мг катализатора, 2 мл воды.

** Другие соединения: 2-метилфуран, тетрагидро-2-метилфуран, тетрагидрофурфураль, пентанол, пентандиол-1,4, 3-ацетил-1-пропанол, 2-циклопентенон, 4-гирокси-2-циклопентенон, 2-фурфурил-5-метилфуран, дифурфуриловый эфир.

ла и тетрагидрофурфурилового спирта при загрузке катализатора Ru–NSMP и побочных продуктов при загрузке катализатора Ru–m–Zr–Si (рис. 10). В случае композитного катализатора Ru–NSMP–m–Zr–Si сохранялась высокая селективность образования циклопентанона (~75%).

При увеличении времени реакции с 1 до 3 ч наблюдался рост содержания тетрагидрофурфурилового спирта и побочных продуктов для катализаторов Ru–NSMP и Ru–m–Zr–Si соответственно (рис. 11).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для селективного гидрирования фурфурола до циклопентанона важным фактором

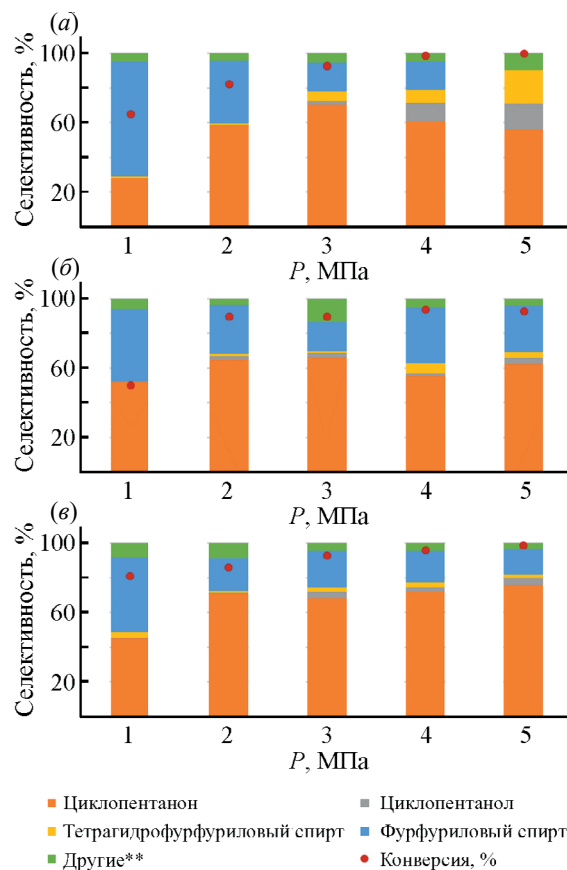


Рис. 9. Конверсия фурфурола и селективности образования продуктов его гидрирования в зависимости от давления на Ru-катализаторах, нанесенных на: (а) мезопористый наносферический полимер; (б) мезопористый цирконосиликат; (в) мезопористый материал на основе углеродных наносфер и цирконосиликата.

* Условия реакции: 170°C, 2 ч, 50 мкл фурфурола, 4 мг катализатора, 2 мл воды.

** Другие: 2-метилфуран, тетрагидро-2-метилфуран, тетрагидрофурфураль, пентанол, пентандиол-1,4, 3-ацетил-1-пропанол, 2-циклопентенон, 4-гирокси-2-циклопентенон, 2-фурфурил-5-метилфуран, дифурфуриловый эфир.

является оптимальное содержание металлических и кислотных центров для избежания гидрирования фурфурилового спирта и дальнейшего гидрирования циклопентанона, а также реакций полимеризации. Композитный катализатор Ru–NSMP–m–Zr–Si, характеризующийся оптимальным соотношением каталитических центров, способствует перегруппировке образующегося фурфурилового спирта с получением циклопентанона (85%, 200°C, 3 МПа H_2 , 2 ч).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 22-79-10077, <https://rscf.ru/project/22-79-10077>).

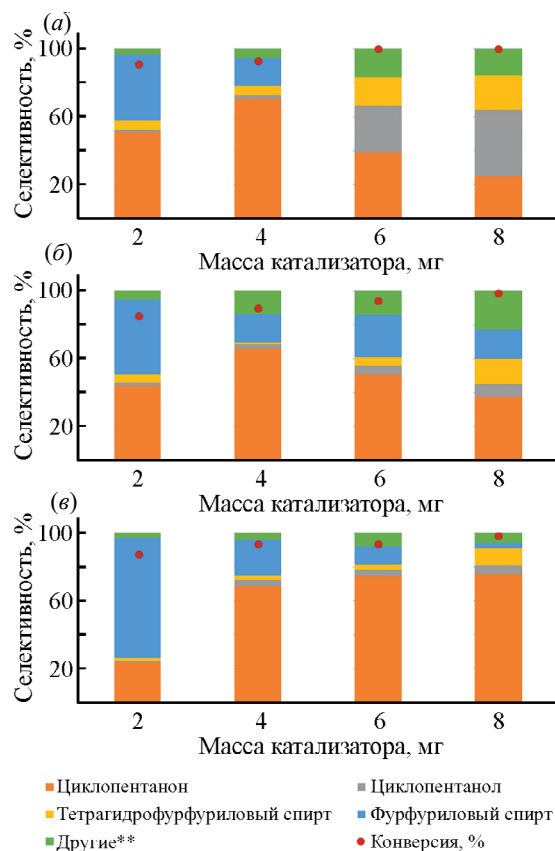


Рис. 10. Конверсия фурфурола и селективности образования продуктов его гидрирования в зависимости от массы катализатора на Ru-катализаторах, нанесенных на: (а) мезопористый наносферический полимер; (б) мезопористый цирконосиликат; (в) мезопористый материал на основе углеродных наносфер и цирконосиликата.

* Условия реакции: 170°C, 3 МПа H_2 , 2 ч, 50 мкл фурфурола, 2 мл воды.

** Другие: 2-метилфуран, тетрагидро-2-метилфуран, тетрагидрофурфураль, пентанол, пентандиол-1,4, 3-ацетил-1-пропанол, 2-циклопентенон, 4-гидрокси-2-циклопентенон, 2-фурфурил-5-метилфуран, дифурфурильный эфир.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

М.П. Бороноев синтезировал мезопористый композитный материал и катализатор на его основе, И.И. Шакиров синтезировал мезопористый наносферический полимер и катализатор на его основе, Е.А. Ролдугина синтезировала мезопористый цирконосиликат и катализатор на его основе, провела каталитические эксперименты, С.В. Кардашев изучил полученные материалы методами низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и ИК-спек-

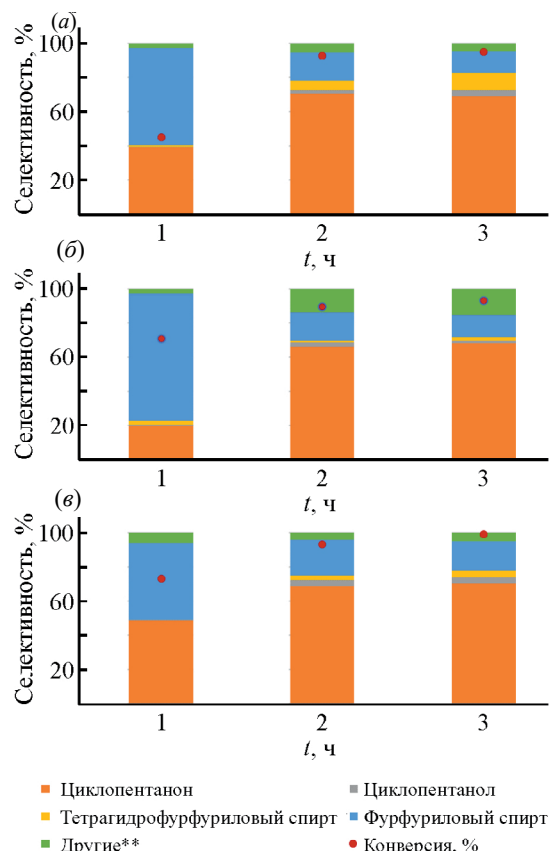


Рис. 11. Конверсия фурфурола и селективности образования продуктов его гидрирования в зависимости от времени реакции на Ru-катализаторах, нанесенных на: (а) мезопористый наносферический полимер; (б) мезопористый цирконосиликат; (в) мезопористый материал на основе углеродных наносфер и цирконосиликата.

* Условия реакции: 170°C, 3 МПа H_2 , 50 мкл фурфурола, 4 мг катализатора, 2 мл воды.

** Другие: 2-метилфуран, тетрагидро-2-метилфуран, тетрагидрофурфураль, пентанол, пентандиол-1,4, 3-ацетил-1-пропанол, 2-циклопентенон, 4-гидрокси-2-циклопентенон, 2-фурфурил-5-метилфуран, дифурфурильный эфир.

троскопии, В.Ю. Верченко изучил полученные материалы рентгенофазовым анализом, Ю.С. Кардашева провела качественный и количественный анализ продуктов каталитических реакций методом газовой хроматографии.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шакиров Искандер Ильгизович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2029-693X>

Бороноев Максим Павлович, н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6129-598X>

Ролдугина Екатерина Алексеевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9194-1097>

Кардашева Юлия Сергеевна, к.х.н., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-6580-1082>

Верченко Валерий Юрьевич, к.х.н., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-8000-425X>

Кардашев Сергей Викторович, к.х.н., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0003-1818-7697>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zaera F.* Nanostructured materials for applications in heterogeneous catalysis // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42 № 7. P. 2746–2762.
<https://doi.org/10.1039/C2CS35261C>
2. *Verma P., Kuwahara Y., Mori K., Raja R., Yamashita H.* Functionalized mesoporous SBA-15 silica: recent trends and catalytic applications // *Nanoscale.* 2020. V. 12. № 21. P. 11333–11363.
<https://doi.org/10.1039/D0NR00732C>
3. *Perego C., Millini R.* Porous materials in catalysis: challenges for mesoporous materials // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. № 9. P. 3956–3976.
<https://doi.org/10.1039/C2CS35244C>
4. *Muyllaert I., Verberckmoes A., De Decker J., Van Der Voort P.* Ordered mesoporous phenolic resins: highly versatile and ultra stable support materials // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2012. V. 175. P. 39–51.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.03.007>
5. *Zhu H., Maheswari R., Ramanathan A., Subramaniam B.* Evaporation-induced self-assembly of mesoporous zirconium silicates with tunable acidity and facile catalytic dehydration activity // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2016. V. 223. P. 46–52.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.10.026>
6. *Yu Z., Tian H., Sun K., Shao Y., Zhang L., Zhang S., Duan P., Liu Q., Niu S., Dong D., Hu X.* Impacts of externally added Brønsted and Lewis acid on conversion of furfural to cyclopentanone over Ni/SiC catalyst // *Mol. Cat.* 2020. V. 496. ID. 111187.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111187>
7. *Rayner G.B., Jr., Kang D., Lucovsky G.* Spectroscopic study of chemical phase separation in zirconium silicate alloys // *J. Vac. Sci. Technol. B: Microelectron. Nanometer Struct. Process Meas. Phenom.* 2003. V. 21. № 4. P. 1783–1791.
8. *Podyacheva O.Y., Bulushev D.A., Suboch A.N., Svintsitskiy D.A., Lisitsyn A.S., Modin E., Chuvilin A., Gerasimov E.Y., Sobolev V.I., Parmon V.N.* Highly stable single-atom catalyst with ionic Pd active sites supported on N-doped carbon nanotubes for formic acid decomposition // *ChemSusChem.* 2018. V. 11. № 21. P. 3724–3727.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201801679>
9. *Mason M.G.* Electronic structure of supported small metal clusters // *Phys. Rev. B.* 1983. V. 27. № 2. P. 748–762.
<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.27.748>
10. *Zhang F., Liang C., Wu X., Li H.* A nanospherical ordered mesoporous Lewis acid polymer for the direct glycosylation of unprotected and unactivated sugars in water // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 2014. V. 53. № 32. P. 8498–8502.
<https://doi.org/10.1002/anie.201404353>
11. *Choy J.H., Yoon J.B., Jung H., Park J.H.* Zr K-Edge XAS and 29 Si MAS NMR studies on hexagonal mesoporous zirconium silicate // *J. of Porous Mater.* 2004. V. 11. P. 123–129.
<https://doi.org/10.1023/B:JOPO.0000038007.82949.e>
12. *Meng Y., Gu D., Zhang F., Shi Y., Yang H., Li Z., Yu C., Tu B., Zhao D.* Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: amphiphilic surfactant templating and direct transformation // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. № 43. P. 7053–7059.
<https://doi.org/10.1002/anie.200501561>
13. *Rayner G.B., Kang D., Hinkle C.L., Hong J.G., Lucovsky G.* Chemical phase separation in Zr silicate alloys: a spectroscopic study distinguishing between chemical phase separation with different degree of micro- and nano-crystallinity // *Microelectron. Eng.* 2004. V. 72. № 1. P. 304–309.
<https://doi.org/10.1016/j.mee.2004.01.008>
14. *Li Y.S., Wong P.C., Mitchell K.A.R.* XPS investigations of the interactions of hydrogen with thin films of zirconium oxide II. Effects of heating a 26 Å thick film after treatment with a hydrogen plasma // *Appl. Surf. Sci.* 1995. V. 89. № 3. P. 263–269.
[https://doi.org/10.1016/0169-4332\(95\)00032-1](https://doi.org/10.1016/0169-4332(95)00032-1)
15. *Yue Z.R., Jiang W., Wang L., Gardner S.D., Pittman C.U.* Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers // *Carbon.* 1999. V. 37. № 11. P. 1785–1796.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00047-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00047-0)
16. *Morgan D.J.* Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials // *Surf. Interface Anal.* 2015. V. 47. № 11. P. 1072–1079.
<https://doi.org/10.1002/sia.5852>
17. *Okal J.* The interaction of oxygen with high loaded Ru/ γ -Al₂O₃ catalyst // *Mater. Res. Bull.* 2009. V. 44. № 2. P. 318–323.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.05.018>
18. *Barzetti T., Selli E., Moscotti D., Forni L.* Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996. V. 92. № 8. P. 1401–1407.
<https://doi.org/10.1039/FT9969201401>
19. *Panagiotopoulou P., Vlachos D.G.* Liquid phase catalytic transfer hydrogenation of furfural over a Ru/C catalyst // *Appl. Catal. A.* 2014. V. 480. P. 17–24.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.04.018>
20. *Swift T.D., Nguyen H., Erdman Z., Kruger J.S., Nikolakis V., Vlachos D.G.* Tandem Lewis acid/Brønsted acid-catalyzed conversion of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural using zeolite beta // *J. of Catal.* 2016. V. 333. P. 149–161.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.10.009>