

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»
Общественная организация
«Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана»
Научный совет по катализу Отделения химии и наук о материалах РАН

IV Российский конгресс по катализу

«РОСКАТАЛИЗ»

20 - 25 сентября 2021 г.

Казань

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

<http://conf.nsc.ru/RusCat-2021/ru>

Каталитическое окисление 5-гидроксиметилфурфурала на катализаторах $Au_{1-x}Ag_x$ и $Pd_{1-x}Ag_x$

Тимофеев К.Л., Харламова Т.С., Светличный В.А., Водянкина О.В.
Томский государственный университет, Томск, Россия
kvintkl@gmail.com

В настоящее время производство значительной части органических соединений и топлив основано на использовании невозобновляемых ресурсов, добыча которых становится все сложнее, и характеризуется негативным воздействием на окружающую среду [1]. В связи с этим использование возобновляемой биомассы приобретает все большую привлекательность, так как позволяет получить широкий спектр соединений и требует более мягких условий, что отвечает принципами «зеленой химии». Важной особенностью синтеза из биомассы является наличие ценных побочных продуктов, например 5-гидроксиметилфурфурала (НМФ) [2]. НМФ является исходной молекулой для синтеза множества соединений: от медикаментов до косметики. Среди прочих, важным продуктом превращения НМФ является 2,5-фурандикарбоновая кислота (FDCA) (Рис. 1), выступающая перспективной альтернативой терефталевой кислоте в производстве полимеров [3].

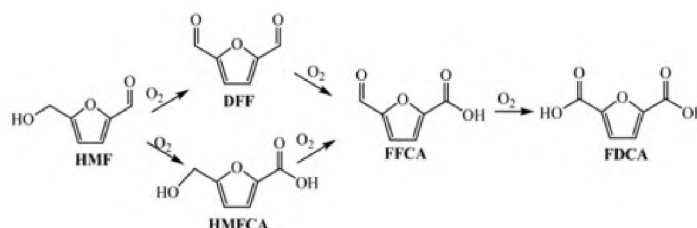


Рис. 1. Предполагаемая схема окисления НМФ

Для окисления НМФ предложены различные катализаторы, характеризующиеся образованием различных продуктов, связанных с различными направлениями превращения НМФ (Рис. 1). Однако факторы, определяющие основной путь превращения НМФ, остаются мало изученными.

В представленной работе исследовано каталитическое окисление НМФ молекулярным кислородом в жидкой фазе в присутствии $Au_{1-x}Ag_x$, $Pd_{1-x}Ag_x$ наночастиц (НЧ), полученных методом импульсной лазерной абляции (ИЛА), и композитов Me@UiO-66 (Me = $Au_{1-x}Ag_x$, $Pd_{1-x}Ag_x$). Рассмотрено влияние условий реакции на пути превращения субстрата: отношения субстрат/катализатор и щелочь/субстрат, температура реакции, давление кислорода и тд.

$Au_{1-x}Ag_x$ НЧ, полученные методом ИЛА, в нейтральной среде показали высокую активность, однако основными продуктами превращения субстрата являлись низкомолекулярные соединения (НС), обусловленные окислительным разрывом С-С/С-О связи (Таблица 1). $Pd_{1-x}Ag_x$ НЧ показали относительно низкую активность, но заметную селективность по 2,5-диформилфурану (DFF). Тем не менее, основными продуктами превращения так же были соединения окислительного разрыва С-С/С-О связи. Введение $Pd_{1-x}Ag_x$ НЧ в матрицу UiO-66 привело к повышению активности и заметному увеличению селективности по основным продуктам для двухкомпонентных систем.

СД-II-76

Таблица 1. Каталитические системы, использованные в жидкофазном окислении HMF (в качестве растворителя использовалась вода).

Образец	Условия эксперимента					Конверсия HMF, %	Селективность, %			
	t, ч	T, °C	P _{O₂} , атм	Мольное отношение			FDCA	DFF	HMFCA	FFCA*+ HC**
				Суб./ Кат.	Щел./ Суб.					
Pd (абл.)	6	100	5	100	0	24,2	1,0	28,7	4,4	65,9
PdAg (абл.) (0,5:0,5)	6	100	5	100	0	22,2	0,5	6,9	0,7	91,9
Au (абл.)	6	100	5	100	0	77,5	1,0	0,5	2,6	95,9
AuAg (абл.) (0,5:0,5)	6	100	5	100	0	50	1,5	2,2	0,8	95,5
1%Pd@UiO-66	6	90	5	200	0	34,8	0,2	0	0,6	99,2
1%PdAg@UiO-66 (0,85:0,15)	6	100	5	100	0	30,8	2,2	66,9	3,5	27,5
1%Au@UiO-66	6	100	10	100	0	35,0	2,7	23,5	1,6	72,3
1%Au@UiO-66	6	100	10	100	2	58,2	0,2	1,1	10,8	87,9
1%AgAu@UiO-66 (0,5:0,5)	6	100	5	100	0	18,6	1,2	13,4	1,1	84,3

*Селективность по FFCA для всех образцов не превышает 5%, кроме 1%Au@UiO-66 в щелочной среде (селективность оп FFCA 12–29%). **HC – низкомолекулярные продукты.

Установлено, что в присутствии щелочи основным направлением получения FDCA является окисление карбонильной группы HMF с образованием HMFCA, которая далее окисляется в FFCA и затем в конечный продукт – FDCA (Рис. 1). В нейтральной среде окисление HMF идет по двум параллельным путям с окислением гидроксильной группы и образованием DFF, и окислением карбонильной группы и образованием HMFCA. В случае Pd-Ag@UiO-66 катализатора замечено преобладание пути образования FDCA в нейтральной среде через окисление промежуточного продукта DFF.

В докладе будет также представлено влияние модификации UiO-66 NH₂- и SO₃-группами на каталитические свойства композитов Me@UiO-66 и обсуждена роль щелочного агента в превращениях HMF.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 19-73-30026.

Литература:

- [1] F. Zareanshahraki, J. Lu, S. Yu, A. Kiamanesh, B. Shabani, V. Mannari, Progress in Organic Coatings, 147 (2020), 105725.
- [2] W. Schutyser, T. Renders, S. Van den Bosch, S.-F. Koelewijn, G. T. Beckham, B. F. Sel, Chem. Soc.Rev., 47 (2018), 852.
- [3] L. Zhang, X. Luo, Y. Li, Journal of Energy Chemistry, 27 (2018), 243.