Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

ГЕРМАН ДМИТРИЙ ЮРЬЕВИЧ

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЗОЛОТО- И ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ПРОЦЕССАХ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЛИЦЕРИНА, ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА И ФУРФУРАЛЯ

1.4.4. Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Пестряков Алексей Николаевич

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Термохимические способы переработки биомассы и ее продуктов	10
1.2 Ферментативные способы переработки биомассы и ее продуктов	11
1.3 Каталитические способы переработки биомассы и ее продуктов	13
1.3.1 Гомогенный катализ	13
1.3.2 Гетерогенный катализ	15
1.4 Гетерогенные катализаторы окисления глицерина	18
1.5 Гетерогенные катализаторы окисления гидроксиметилфурфурола	23
1.6 Гетерогенные катализаторы гидрирования фурфураля	25
Выводы к главе 1	29
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	31
2.1 Материалы	31
2.2 Приготовление катализаторов	31
2.2.1 Модифицирование оксидного носителя	31
2.2.2 Модифицирование углеродного носителя	31
2.2.3 Синтез катализаторов на оксидных носителях	32
2.2.4 Синтез монометаллических катализаторов на углеродных носителях	32
2.2.5 Синтез биметаллических катализаторов на углеродных носителях	32
2.3 Физико-химические методы характеризации образцов	33
2.4 Исследование каталитических свойств	34
Выводы к главе 2	36
ГЛАВА 3. ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ГЛИЦЕРИНА И ГИЛРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА	27
	57
3.1.1. Изучение каталитических свойств	37
3.1.2 Изучение влияния побарок шелошноземен или оксинов	57
2 1 2 Уаракторизация каталираторов	40 42
3.1.5 Дарактеризация катализаторов	42
3.2. Окноление гидроксимстилфурфурола	49
2.2.1 гізучение каталитических своиств	49
5.2.2 ларактеризация катализаторов	54
рыводы к главе <i>э</i>	04

ГЛАВА 4. ПАЛЛАДИЕВЫЕ И ЗОЛОТО-ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ	
ГИДРИРОВАНИЯ ФУРФУРАЛЯ	65
4.1 Изучение каталитических свойств	65
4.2 Характеризация катализаторов	69
4.2.1 ИК-Фурье спектроскопия	69
4.2.2 Элементный анализ	
4.2.3 Рентгенофазовый анализ	71
4.2.4 Текстурные свойства	71
4.2.5 Кислотно-основные свойства	73
4.2.6 Анализ морфологии поверхности катализаторов	75
4.2.7 Рентгенофотоэлектронная спектроскопия	
Выводы к главе 4	87
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	88
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	

введение

Актуальность работы

Стабильный рост населения планеты и соответствующее повышение качества жизни привели к всевозрастающему спросу на топливо и нефтехимическое сырье. В связи с этим возник ряд экологических проблем, зависимость общества от газа, нефти и прочих ископаемых ресурсов и т.д. Данные факторы спровоцировали большой интерес к биомассе, как к источнику разнообразных химических веществ и энергии. При переработке биомассы получают различные побочные продукты (в основном терпены и спирты), которые можно превратить в товарные продукты с высокой добавочной стоимостью, что является одной из наиболее важных и перспективных задач «зеленой химии». К числу таких соединений относятся глицерин, гидроксиметилфурфурол (ГМФ) и фурфураль (ФФ) [1].

Глицерин – простейший представитель триоз (сахаров). Его химические свойства обусловлены наличием трех гидроксильных групп, благодаря чему глицерин является интересным и перспективным базовым соединением для получения разного рода ценных продуктов органического синтеза [2]. Также следует отметить, что глицерин является побочным продуктом при производстве биотоплива, поэтому производится в большом избытке (10 кг глицерина при производстве 100 кг биодизеля).

Глицерин используется в ряде областей экономики, его применение варьируется в весьма широком диапазоне [3, 4]. Однако, из-за увеличения объёмов производства биодизеля и, соответственно, переизбытка глицерина, предложение начинает опережать спрос, что способствуют увеличению затрат на хранение и в то же время снижает его стоимость. Тем не менее, как уже отмечалось, глицерин является высокофункционализированным соединением, которое может вступать в химические реакции, характерные для спиртов [5]. Это дает возможность использования глицерина для производства различных продуктов тонкого органического синтеза, такие как глицериновая кислота, молочная кислота, мезоксалевая кислота, тартроновая кислота, гидроксиацетон, дигидроксиацетон и прочие карбоксильные и карбонильные соединения [6–9]. Данные вещества имеют широкое применение в пищевой промышленности, медицине, фармацевтике, косметологии и органическом синтезе. В то же время существенным недостатком глицерина, как доступного сырья, является его структура, содержащая три гидроксильных группы, которые способствуют протеканию нежелательных реакций побочного характера. Таким образом, существует необходимость в синтезе селективных катализаторов, свойства которых можно будет варьировать и получать необходимый продукт [10, 11].

Гидроксиметилфурфурол – это натуральное вещество, которое в небольших количествах содержится в таких пищевых продуктах, как мед, овощи, кофе и является продуктом дегидратации фруктозы или глюкозы [12]. Его называют «соединением-платформой» для производства множества практически важных продуктов, включая полимеры, фармацевтические препараты, растворители и топливо [13]. 2,5-фурандикарбоновая кислота - одно из важнейших химических веществ, получаемых из ГМФ. Его потенциально можно использовать в качестве прекурсора для производства полиэтиленфураноата, предназначенного для замены полиэтилентерефталата, полученного из нефти. Кроме того, 2,5-фурандикарбоновая кислота внесена Министерством энергетики США в список из 12 приоритетных биохимических веществ для экологически чистой химической промышленности [14]. 2,5-фурандикарбоновую кислоту обычно получают путем окисления ГМФ с использованием стехиометрических неорганических окислителей, наряду с вредными растворителями или неперерабатываемыми гомогенными катализаторами в жестких условиях. Более экологически безопасно и перспективно для промышленного внедрения использование гетерогенных катализаторов, способных использовать воздух или молекулярный кислород в качестве окислителя и воду в качестве растворителя [15, 16].

Фурфураль - химическое соединение, получаемое из лигноцеллюлозной биомассы с высоким содержанием пентоз. В последние годы фурфураль привлекает особое внимание как потенциальное соединение-платформа для производства биотоплива и биохимических продуктов. В исследовании, проведенном Департаментом возобновляемых источников энергии США, ФФ был выбран в качестве одного из 30 основных химических веществ, которые можно производить из биомассы [17]. В промышленности ФФ используется в качестве сырья для производства фенол-фурфуральных смол или может быть преобразован в фурфуриловый спирт, тетрагидрофурфуриловый спирт, 2-метилфуран, 2-метилтетрагидрофуран и диолы [18]. Наиболее интересным из продуктов гидрирования ФФ является фурфуриловый спирт, так как находит широкое применение в производстве полимеров [19]. В современном промышленном процессе гидрирования фурфураля в фурфуриловый спирт используется катализатор хромат меди, работающий при температуре от 130 до 200 °С при давлении до 30 бар [20]. Хотя хромат меди проявляет хорошую активность и селективность по отношению к фурфуриловому спирту, использование токсичного Cr₂O₃ крайне нежелательно, поэтому возникает необходимость в энергоэффективных альтернативных каталитических процессах, работающих при низких температуре и давлении и использующих менее токсичные компоненты. Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что существует необходимость в разработке селективных нетоксичных гетерогенных катализаторов для гидрирования ФФ.

Молекулярный дизайн гетерогенных катализаторов и понимание принципов их функционирования как единой сложной системы являются ключевыми направлениями современных исследований в области катализа. В связи с этим встают вопросы о правильном подборе носителя, модификаторов, активной фазы, условий предобработки и метода синтеза, которые обеспечат нанесение максимального количества металла в его активном состоянии, стабилизацию активных центров при проведении каталитических испытаний и хранении. Учет совокупности этих факторов является мощным рычагом на пути повышения эффективности каталитических систем в изучаемых процессах.

Степень разработанности темы

Разработка гетерогенных каталитических систем для переработки продуктов из биомассы началась примерно три десятилетия назад. Особый интерес вызвали катализаторы на основе благородных металлов (золото, платина, палладий, серебро) благодаря работам Х. Кимуры, Л. Прати, М. Росси, К. Хатчингса, Х. ван Бекама, А. Виллы, Д. Кая, Ю. Ванга, Р. Дэвиса и др. В исследованиях вышеперечисленных авторов рассмотрены различные моно- и биметаллические катализаторы процессов окисления и гидрирования, проявляющие высокую активность и селективность в изучаемых процессах, однако работающие при высоких температурах и/или давлениях, либо имеют сложный состав, что, соответственно, влияет на трудоёмкость всего процесса в целом. Как правило, в трудах этих ученых не рассмотрены пути улучшения каталитических характеристик катализаторов посредством модифицирования катализатора.

Целью работы является разработка гетерогенных наносистем на основе благородных металлов и изучение их каталитических и физико-химических свойств в жидкофазных процессах конверсии глицерина, гидкросиметилфурфурола и фурфураля в ценные химические вещества.

В рамках достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Синтезировать катализаторы на основе наночастиц золота, серебра и палладия, используя различные носители и методы нанесения;

2. Изучить активность и селективность полученных катализаторов в процессах превращения глицерина, гидроксиметилфурфурола и фурфураля в ценные продукты;

3. Исследовать структурные и электронные свойства полученных каталитических систем методами БЭТ, РФА, РФЭС и ПЭМ;

4. Определить зависимости между физико-химическими свойствами катализаторов и их активностью в жидкофазных процессах окисления и гидрирования с целью определения природы каталитически активных центров.

6

Научная новизна работы:

1. Впервые проведено сравнительное комплексное исследование гетерогенных катализаторов на основе благородных металлов, включающее изучения их каталитических, текстурных, электронных и кислотно-основных свойств в жидкофазных процессах окисления глицерина и гидроксиметилфурфурола и гидрирования фурфураля. Изучено совместное влияние размера частиц металла, электронного состояния поверхности катализаторов И модифицирующего действия добавок на активность и селективность в процессах превращения данных соединений. Определены оптимальные способы модификации носителя для достижения высоких показателей активности и селективности в данных процессах;

2. Обнаружена корреляция между активностью и селективностью каталитических систем и содержанием положительно-заряженных ионов золота Au⁺ и Pd²⁺, в сочетании с высокой концентрацией основных групп, в процессах жидкофазного окисления глицерина и гидроксиметилфурфурола;

3. Установлено, что дезактивация катализаторов в окислении глицерина происходит из-за агломерации частиц активной металлической фазы в ходе процесса;

4. Показано, что биметаллические Au-Pd системы более селективны по основному продукту в процессах окисления гидроксиметилфурфурола и гидрирования фурфураля, чем монометаллические.

Теоретическая и практическая значимость

Гетерогенные катализаторы на основе благородных металлов, нанесенные на различные модифицированные и немодифицированные носители, являются очень перспективными для жидкофазных процессов окисления глицерина и гидроксиметилфурфурола и гидрирования фурфураля в химические вещества с высокой добавленной стоимостью. Результаты данного исследования могут быть использованы в процессах переработки биомассы в различные ценные органические оксо-соединения. Большинство из них используются в косметологии, медицине, производстве биоразлагаемых полимеров и т.д.;

Полученные данные о влиянии модифицирования носителя и электронного состояния поверхности гетерогенных катализаторов на основе благородных металлов закладывают фундамент для оптимизации синтеза катализаторов окисления и гидрирования различных субстратов.

Методология и методы исследования

1. Синтез моно- и биметаллических катализаторов проводили методами иммобилизации золя и контролируемого осаждения;

2. Электронные свойства синтезированных катализаторов изучали при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС);

3. Размер и распределение наночастиц металлов по поверхности катализатора анализировали при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ);

4. Фазовый состав исследуемых катализаторов определяли при помощи рентгенофазового анализа (РФА);

5. Удельную площадь поверхности катализаторов и соответствующих носителей исследовали при помощи низкотемпературной адсорбции-десорбции азота;

6. Кислотные и основные свойства полученных катализаторов и носителей были оценены при помощи методов Гаммета и термопрограммируемой десорбции (ТПД);

7. Данные о количественном содержании металлов в катализаторах были получены при помощи атомно-эмиссионной спектрометрии;

8. Активность и селективность синтезированных катализаторов были оценены в жидкофазных процессах окисления глицерина и гидроксиметилфурфурола, а также в гидрировании фурфураля при помощи методов газовой хроматографии (ГХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Положения, выносимые на защиту:

1. Сочетание высокого содержания основных групп (~150 мкмоль/г) и малого размера частиц металла (2,8 нм) играют главную роль в эффективности гетерогенных катализаторов окисления глицерина;

2. Селективность в процессе окисления гидроксиметилфурфурола коррелирует с содержанием азота, Pd²⁺ и Au⁺ на поверхности углеродного носителя;

3. Бутильные группы на поверхности углеродного катализатора глобально влияют на селективность по фурфуриловому спирту в процессе гидрирования фурфураля;

4. Активность гетерогенных катализаторов в жидкофазных процессах превращения зависит от природы модифицирующего агента, что напрямую влияет на селективность в описанных процессах;

Степень достоверности исследования

В данной работе использовались современные физико-химические методы исследования носителей, синтезированных катализаторов и продуктов жидкофазных реакций превращения различных субстратов. Результаты исследований были интерпретированы, учитывая имеющуюся информацию в современной научной литературе.

Апробация работы

Результаты работы опубликованы в сборниках конференций: «Химия и химическая технология в XXI веке» имени профессора Л.П. Кулёва, Томск (2019-2022), «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований ТЕХНОГЕН-2019», Екатеринбург (2019), «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР», Екатеринбург (2020), 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level», Новосибирск (2021).

Публикации

Материалы выпускной квалификационной работы опубликованы в трех статьях в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК и библиографических баз Web of Science и Scopus, и семи тезисах докладов на международных научных конференциях.

Личный вклад автора заключался в поиске, анализе и обобщении литературных данных, синтезе и исследовании каталитических систем в процессах окисления глицерина и гидроксиметилфурфурола, а также гидрировании фурфураля, в проведении физико-химических и каталитических измерений, обсуждении результатов и формулировке выводов.

Объем и структура работы

Работа изложена на 106 страницах, содержит 27 рисунков и 24 таблицы. Состоит из введения, четырёх глав, выводов и списка литературы из 175 наименований.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н. **Пестрякову А.Н**. (ИШХБМТ ТПУ) и соруководителю к.х.н. **Колобовой Е.Н.** (ИШХБМТ ТПУ) за помощь в планировании научных экспериментов и написании диссертационной работы. Также автор выражает огромную благодарность своей семье и коллегами за поддержку при выполнении данной работы.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Ископаемые ресурсы, в связи с ростом населения планеты и темпом потребления, в скором времени могут быть исчерпаны, что создаёт спрос на новые источники энергии и химических веществ. Вследствие этого, несъедобная лигноцеллюлозная биомасса привлекает все большее внимание как возобновляемый, экономичный и доступный источник сырья, позволяющий снизить зависимость от ископаемых ресурсов и минимизировать затраты на производство энергии и материалов. Однако, биомасса также может быть использована для получения ценных химических веществ и материалов на основе углерода. К ним относятся сахара и полиолы, глицерин, фурановые производные, целлюлозное волокно, углеродные материалы, смолы, биопластики и т.д [21].

Продукты из биомассы, не смотря на широкое применение, также могут быть переработаны в различные вещества с высокой добавленной стоимостью, применяемые в производстве лакокрасочных материалов, полимеров, фармацевтических препаратов, пищевой и косметической продукции. Однако, существует множество способов переработки, которые имеют как достоинства, так и недостатки.

1.1 Термохимические способы переработки биомассы и ее продуктов

При помощи термохимических процессов, включая сжигание, пиролиз и газификацию, биомассу возможно преобразовать в полезную энергию и химические соединения.

Прямое сжигание является самой простой технологией получения энергии из биомассы с самым низким к.п.д. (8-13 %). Хоть и эффективность данного способа переработки можно незначительно увеличить за счёт применения более совершенных методов теплопередачи, большим недостатком остаётся высокий уровень эмиссии отходов горения в дымовых газах [22].

Пиролиз биомассы при относительно высоких температурах позволяет получить биоуголь, био-масла и синтез-газ для котельных и производства электричества. Более того, доля полученных продуктов в некоторой степени зависит от температуры пиролиза и других условий. Тем не менее, несмотря на то, что данным способом можно производить топливный газ с высокой теплотворной способностью, в сравнении с процессом газификации, пиролиз биомассы является неэффективным процессом [23].

Газификация - термохимический процесс парциального окисления, при котором растительное сырьё подвергается неполному сгоранию с получением газа в присутствии газифицирующего агента (воздуха, пара, кислорода, углекислого газа или их смеси). Образующийся газ, обычно называемый синтез-газом, состоит в основном из водорода,

монооксида углерода, углекислого газа, азота, мелких частиц угля, золы, смол и масел. При газификации биомассы, по сравнению с переработкой ископаемых топлив, образуется меньше выбросов CO_2 и других дымовых газов [24]. Однако, не смотря на относительную экологичность данного процесса, эту технологию нельзя назвать «зрелой», ибо на большинстве рынков она не может конкурировать с другими методами преобразования энергии [25]. В литературе сообщается, что производительность газификационной установки мощностью 100 кВт, подключенной к сети, неудовлетворительна, так как работает более 1000 часов, при этом снабжает электросеть энергией всего на 70 часов работы [26].

1.2 Ферментативные способы переработки биомассы и ее продуктов

Ферментация биомассы, в отличии от термохимических способов переработки, является более разработанной технологией, реализованной в промышленных масштабах.

Микробная ферментация — это естественный процесс, используемый для расщепления крупных органических молекул на более простые. Как правило, при помощи данного метода получают биоэтанол. Перед спиртовым брожением могут потребоваться процессы предварительной обработки для подготовки биомассы к экстракции и ферментации. После приготовления, ферментативный гидролиз может высвободить ферментируемые моносахариды и дисахариды, затем дрожжи превращают сахара (например, глюкозу, галактозу и фруктозу) в этанол, двуокись углерода и другие побочные продукты в метаболических процессах, которые могут происходить как в аэробных, так и в анаэробных условиях. Например, молекулы глюкозы производят две молекулы пировиноградной кислоты (пирувата) в процессе гликолиза. Затем две молекулы пирувата восстанавливаются до двух молекул этанола и углекислого газа [27]. В анаэробных условиях пируват может преобразовываться в ацетальдегид с выделением углекислого газа. Впоследствии ацетальдегид может быть восстановлен до этанола с помощью алкогольдегидрогеназы [28].

Биоэтанол первого поколения получают путем ферментации биомассы с высоким содержанием крахмала (пшеница, кукуруза) и/или сахара (сахарный тростник, сахарная свекла). Промышленное производство топлива и пищевого этанола с использованием технологии первого поколения широко практикуется в коммерческих целях во многих странах [29, 30]. Однако, способ получения этанола данным методом подвергается критики из-за использования в качестве сырья сельскохозяйственных культур, которые в противном случае могли бы использоваться в качестве пищи для человека или корма для животных [31].

В отличие от технологии первого поколения, в производстве второго поколения обычно используется несъедобное сырье, такое как лигноцеллюлозные материалы и

сельскохозяйственные лесные отходы [32–34]. Хотя использование этого сырья для получения этанола напрямую не конкурирует с производством продуктов питания, сырье второго поколения требует более передовых технологий и оборудования для его обработки перед ферментацией [35], т.к. лигноцеллюлозные источники биомассы преимущественно состоят из неподатливых структур (целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин) с сильными ковалентными связями и общирными ван-дер-ваальсовыми и водородными связями. Учитывая вышеперечисленное, можно сделать вывод, что лигноцеллюлозная биомасса достаточно устойчива к химическому и биологическому разложению, что делает предобработку энергозатратной, и, как следствие, ставит эффективность всего процесса под сомнение.

Для производства биоэтанола третьего поколения, в качестве сырья служат водоросли [32]. Использование водорослей может быть выгодным, поскольку они могут быстро поглощать углекислый газ, накапливать высокие концентрации липидов и углеводов, легко культивироваться и требуют меньше земли, чем наземные растения [36]. Как и биоэтанол второго поколения, производство биоэтанола третьего поколения также требует предварительной обработки сырья, то есть химического или механического воздействия на клеточные стенки водорослей. К тому же, неадекватные условия предобработки могут привести к образованию побочных продуктов (например, муравьиной кислоты, уксусной кислоты и фурановых соединений). Этот подход еще больше осложняется сильно различающимся составом нейтральных сахаров, аминосахаров и уроновых кислот у разных видов водорослей [37]. Таким образом, процессы предварительной обработки сильно зависят от используемых видов водорослей и их состава.

Следует отметить, что в настоящее время набирает обороты более глубокая переработка биомассы. Так, получая из растительного сырья различные производные, содержащие гидроксильные и альдегидные группы (глицерин, фурановые соединения) при помощи ферментативного катализа из них можно получать востребованные карбоновые кислоты.

В последние годы открытие и разработка практического ферментативного окисления вызывает интерес, причем особое внимание уделяется трем разделам. Во-первых, были разработаны новые ферменты с улучшенной субстратной специфичностью, каталитической селективностью и стабильностью. Это было сделано с помощью биоинформационного анализа генома, а также белковой инженерии существующих ферментов. Во-вторых, были разработаны новые системы рециркуляции для катализируемого алкогольдегидрогеназой окисления со связанным субстратом или сопряженным катализатором, чтобы повысить эффективность катализа. Наконец, ферментативное окисление было объединено с другим ферментативным или химическим катализом для осуществления каскадной трансформации, позволяющей осуществлять синтез в режиме "one-pot" in vitro или даже in vivo с помощью сконструированной

12

клетки-хозяина, совместно экспрессирующей все необходимые ферменты. Такая каскадная трансформация позволяет избежать выделения промежуточных продуктов и минимизировать образование отходов, что обеспечивает множество практических синтезов [38, 39].

По сравнению с химическими методами, ферментативное окисление проводится в мягких условиях без использования токсичных реагентов [40, 41]. Оно иногда демонстрирует высокую каталитическую специфичность и селективность и производит меньше отходов, однако из-за сложности синтеза ферментативных катализаторов и их дороговизны такой способ годится только для лабораторных исследований.

В связи с вышесказанным, имеет смысл обратить внимание на каталитические способы глубокой переработки биомассы для получения ценных соединений.

1.3 Каталитические способы переработки биомассы и ее продуктов

1.3.1 Гомогенный катализ

Недавние достижения, о которых сообщили Шталь и соавторы [42], показали, что каталитическая система (bpy)Cu(I)/TEMPO с NMI (bpy=2,2-бипиридин, NMI=N-метилимидазол) преодолевает почти все ограничения, связанные с палладиевыми катализаторами (Pd(II)). Эта каталитическая система позволяет селективно окислять бензиловые, аллиловые и алифатические первичные спирты до соответствующих альдегидов со скоростью, по крайней мере, на порядок выше, чем при использовании Pd(II) катализаторов. Более того, этот метод совместим с субстратами с различными функциональными группами и использует кислород из воздуха в качестве окислителя. Было обнаружено значительное увеличение скорости при замене Cu(II) на Cu(I), а каталитическая система, представленная на рисунке 1, отличается эффективностью при окислении алифатических спиртов.



Рисунок 1 - Схема окисления спиртов на гомогенном катализаторе (bpy)Cu(I)/TEMPO с NMI

В другом исследовании Шталя [43] подробно изучена область применения субстратов и применимость различных нитроксильных сокатализаторов, в частности, показана взаимодополняющая роль ТЕМРО по сравнению с АВNO (9-азабицикло[3.3.1]нонан N-оксил).

Каталитическая система, состоящая из (MeObpy)Cu^I(OTf) и ABNO (MeObpy=4,4'-диметокси-2,2'бипиридин), опосредует аэробное окисление всех классов спиртов, включая первичные и вторичные аллиловые, бензиловые и алифатические спирты, практически с одинаковой эффективностью.

N-O-дентатные лиганды для катализируемого медью окисления спиртов в атмосфере воздуха или кислорода были впервые исследованы в работе [44], которые использовали N-Oлиганд, являющийся аналогом лиганда Салена, для достижения эффективного окисления первичных спиртов до соответствующих альдегидов. В этой области Динг и соавторы [45] сообщили о высокоэффективной работе - в частности, в отношении вторичных спиртов - коммерчески доступного и недорогого N-O-бидентатного лиганда л-пролина в мягких условиях. При использовании 5 моль % Cu(I) в качестве металлического прекурсора, в присутствии 5 моль % ТЕМРО в качестве сокатализатора и воздуха в качестве окислителя, широкий спектр первичных и вторичных бензиловых спиртов плавно превращается в соответствующие альдегиды и кетоны с высокими выходами и селективностью в диметилформамиде при комнатной температуре.

Хорошо изученные палладиевые комплексы типа [Pd(N-O)(X)(L)], в которых N-O является анионным хелатом, L - монодентатным основанием, а X - общим анионным лигандом, являются привлекательными катализаторами для аэробного окисления спиртов, поскольку содержат внутри себя основные элементы для проявления каталитической активности. Кампора и соавторы [46] разработали универсальный синтез, который обеспечивает доступ к широкому разнообразию неофилпалладиевых комплексов типа $[Pd(CH_2CMe_2Ph)(N-O)(L)]$, где N-O - пиколинат или родственный N-O-бидентатный, моноанионный лиганд (6-метилпиридин-2-карбоксилат, 2-пиридилацетат или пиридин-2-сульфонат), а L - пиридин или производное пиридина. Эти комплексы способствуют аэробному окислению бензиловых, аллиловых и алифатических спиртов кислородом.

Что касается N-O-комплексов ванадия(V), то 8-гидроксихинолинаты были широко исследованы Хенсоном и его группой [47] для катализируемого ванадием аэробного окисления модельных соединений лигнина, включая бензиловые, аллиловые и пропаргиловые спирты. Ванадиевый комплекс (HQ)₂V(O)(OiPr) (2 моль%, HQ=8-хинолинат) и NEt₃ (10 моль%) катализируют окисление бензилового, аллилового и пропаргилового спиртов в атмосфере воздуха. Катализатор эффективен для широкого спектра первичных и вторичных спиртов. Реакции протекают в мягких условиях (воздух, 40-80 °C) и в различных растворителях.

Таким образом, использование гомогенных катализаторов в окислительных процессах первичных и вторичных спиртов, которые показывают неплохую селективность по альдегидам, представляет некоторый интерес для науки. Тем не менее, гомогенные катализаторы имеют

14

существенные недостатки, такие как: сложность синтеза каталитических систем, отделение катализатора от продуктов, в некоторых случаях невозможность использования катализатора повторно. Всё вышеперечисленное делает гомогенные катализаторы невостребованными, особенно для практического применения.

1.3.2 Гетерогенный катализ

Гетерогенные катализаторы предпочтительнее гомогенных и ферментативных из-за их более легкого восстановления и возможности повторного использования, что делает их востребованными для коммерческого применения. В недавних обзорах рассматривается тема жидкофазного окисления спиртов и альдегидов на нанесенных переходных металлах [48, 49].

Окисление коричного спирта (КС) и бензилового спирта (БС) часто используется в качестве модельных реакций. Как и в случае других спиртовых субстратов, окисление ЦС и БС обычно происходит через промежуточный альдегид до конечных кислот. Эти две молекулы являются высокореактивными, и связь С=С, присутствующая в молекуле ЦС, может подвергаться побочным реакциям, образуя 3-фенилпропан-1-ол, 3-фенилпропиональдегид и 3-фенилпропановую кислоту (рисунок 2). На самом деле, помимо окисления, могут наблюдаться побочные реакции, связанные с переносом водорода и гидрогенолизом, в зависимости от условий реакции и используемого катализатора. Например, побочная реакция с образованием 3-фенил-1-пропанола типична для аллиловых спиртов и может рассматриваться как реакция дегидрирования с переносом водорода, в которой реактант играет роль акцептора водорода [50].



Рисунок 2 - Пути превращения коричного спирта в процессе жидкофазного окисления

Сообщается, что бензиловый спирт также подвергается различным реакциям в зависимости от используемого катализатора и условий реакции (рисунок 3). Действительно, помимо окисления БС с образованием бензальдегида, бензойной кислоты и бензоата, были зарегистрированы такие реакции, как диспропорционирование с образованием толуола, бензальдегида и H₂O и дегидратация с образованием дибензилового эфира [51].



Рисунок 3 - Пути превращения бензилового спирта в процессе жидкофазного окисления

Сообщалось о каталитической активности, зависящей от размера частиц, для окисления БС и ЦС на таких металлах, как палладий, платина и золото. Оптимальный размер частиц был около 3-5 нм, что указывает на то, что реакция чувствительна к структуре [52, 53]. Эта значительная реакционная способность, зависящая от размера частиц, была подтверждена с наночастицами золота без носителя, показав оптимальную эффективность для частиц с диаметром <5 нм. Тем не менее, в работе [54] сообщается, что ненанесенное объемное золото также катализирует аэробное окисление π -активированных спиртов, таких как БС и ЦС что указывает на благоприятное взаимодействие между поверхностью золота и π -системой ароматического кольца способно повысить общую эффективность активного центра даже в присутствии объемного металла. Фактически, авторы обнаружили, что π -активация для группы - СН₂ОН и фенильной группой в бензиловом спирте была критической для окисления с использованием объемного Au.

Микро- и мезопористые оксидные носители с развитой площадью поверхности и «каналами» широко используются в качестве носителей металлов, ограничивая агломерацию наночастиц и относительную деактивацию. Парлетт и соавторы [55–57] сообщили, что Pd и Pt, катализаторы, диспергированные на мезопористом SiO₂, очень активны в окислении кротилового и циннамильного спиртов. Более того, они продемонстрировали, что при чрезвычайно низкой загрузке палладия образуются атомарно диспергированные поверхностные состояния Pd²⁺,

которые придают необычную активность в окислении аллиловых спиртов. Та же группа продемонстрировала полезность иерархически упорядоченного нанопористого Pd/SBA-15 в окислении стерически сложных аллиловых спиртов - таких как фарнезол и фитол - до их альдегидов [56]. Полученные результаты указывают на то, что для получения Pd катализаторов, эффективных для аэробного окисления этих крупных молекул, необходимы вспомогательные материалы, способные стабилизировать большое количество нанокластеров PdO (<2 нм), но с достаточно большими порами, чтобы минимизировать ограничения массопереноса.

Скорость и селективность окисления спирта сильно зависят от условий реакции, и о положительном влиянии гомогенных оснований (в основном NaOH, KOH и K₂CO₃) на эффективность реакций, катализируемых металлами, было много сообщений [49].

Была выдвинута гипотеза, что основание способствует дегидрированию спирта путем абсорбции водорода, преодолевая тем самым лимитирующую стадию окисления, и помогает в десорбции карбоновой кислоты, образующейся в ходе реакции, избегая отравления катализатора. Тем не менее, добавление гомогенных оснований в реакционный раствор может быть негативным с экологической и экономической точек зрения, поэтому в последнее время значительное количество работ было посвящено исследованию альтернативных методов их использования.

Важной темой в аэробном окислении спиртов является работа биметаллических катализаторов. Сплав различных металлов, как оказалось, может предотвратить дезактивацию катализатора, увеличить скорость реакции и повысить селективность продукта [58].

Например, получение Au/Pd- и Au/Pt-нанесенных материалов и их использование в различных процессах превращения спиртов привлекло большое внимание исследователей [59, 60]. Нанесенные Au/Pd наночастицы оказались высокоэффективными катализаторами окисления БС без растворителя [61]. Тем не менее, в некоторых случаях наблюдалось совместное образование большого количества толуола, из-за присутствия реакции диспропорционирования [51]. Эта последняя реакция, по-видимому, особенно стимулируется палладием. Использование таких носителей, как MgO или ZnO, как сообщается, полностью останавливает образование толуола, а термическая обработка приготовленных катализаторов при различных температурах приводит к значительным изменениям в соотношении между основными и побочными продуктами [62].

Селективное окисление и гидрирование соединений, полученных из возобновляемого сырья, широко изучалось в течение последних 10 лет [48, 49, 63]. Использование металлов, в основном Au-, Pd- и Pt-катализаторов, для жидкофазных процессов превращения различных молекул, представляющих интерес для преобразования биомассы (полиолы, углеводы, глицерин и фураны), привлекло большое внимание исследователей.

17

1.4 Гетерогенные катализаторы окисления глицерина

Одним из основных примеров этого класса реакций является окисление глицерина [64– 66]. Глицерин является основным побочным продуктом синтеза биодизеля, и его окисление до высокоценных химических веществ - таких как тартроновая кислота, глицериновая кислота и гликолевая кислота (рисунок 4) - может положительно сказаться на экономике, сделав биодизель более конкурентоспособным.



Рисунок 4 - Возможные пути превращения глицерина в процессе реакции окисления в щелочных условиях [67]

Глицерин, высоко-функционализированная молекула, была определена Министерством энергетики США как одно из двенадцати наиболее важных биохимических веществ в мире. Глицерин имеет широкий спектр применения: от производства пищевых добавок до фармацевтических препаратов, косметики, средств личной гигиены и детергентов, а также субстрата для получения нетоксичных растворителей [2, 68, 69].

Среди процессов, используемых для преобразования глицерина (окисление/ восстановление, реакция с другими молекулами), селективное окисление с помощью недорогих и экологически безопасных гетерогенных каталитических методов позволяет превращать глицерин в более ценные продукты. Использование глицерина в качестве сырья может привести к получению ряда полезных кислородсодержащих соединений, таких как глицериновая, тартроновая, гликолевая, молочная и гидроксипировиноградная кислоты, а также дигидроксиацетон. Следовательно, контроль селективности продуктов имеет важное значение.

Селективное окисление глицерина молекулярным кислородом на нанесенных из благородных металлов (Pd, Pt и особенно Au) катализаторах проявляет очень высокую активность в процессе [70–74]. Кроме того, по сравнению с катализаторами на основе металлов платиновой группы, золотые катализаторы оказываются более устойчивыми к воздействию кислорода, отравлению в условиях жидкофазного окисления с использованием O₂ в качестве окислителя [66]. Однако для достижения высокой конверсии глицерина необходима щелочная среда, поскольку она способствует протеканию первой стадии процесса окисления, депротонирования глицерина, важного процесса в окислении первичных спиртов [75]. Невозможно активировать гидроксильную группу глицерина в присутствии только одного золотого катализатора без добавления щелочи при умеренных температурах [76].

Основными продуктами окисления глицерина, при использовании катализаторов на основе золота в присутствии щелочи, являются глицериновая и гликолевая кислоты, и в некоторых случаях тартроновая кислота (Таблица 1, Рисунок 4), которые образуются путем последовательного окисления глицеринового альдегида. Все эти вещества являются ценными субстратами для химической и фармацевтической промышленности. Глицериновая кислота, первичный продукт окисления глицерина, используется в косметологии как керотолитик, а также в качестве основного материала для функциональных поверхностно-активных веществ и мономера для олигоэфиров [77]. Однако еще не разработаны даже полупромышленные методы производства глицериновой кислоты, хотя все еще используются общие подходы ферментативного синтеза [78, 79] и традиционные методы получения гидроксикислот путем кислотного гидролиза циангидринов. Гликолевая кислота используется в текстильной промышленности в качестве красителя и дубильного вещества, в пищевой промышленности в качестве ароматизатора и консерванта, а также в фармацевтической промышленности в качестве средства по уходу за кожей [80]. Она также используется вместе с молочной кислотой, еще одним ценным продуктом окисления глицерина, в производстве сополимера (сополимер молочной и гликолевой кислоты PLGA) для медицинского применения в доставке лекарств [81]. Среди вышеназванных соединений, тартроновая кислота является химическим веществом с высокой добавленной стоимостью и высокой биологической активностью, которая используется при лечении нарушений обмена веществ, заболеваний печени и остеопороза. Она также является антикоррозийным защитным агентом и мономером в биополимерах [81-83].

				Draws		Конв., % % Глицери- новая кислота Кислота Кислота	Селективность, %			
Катализатор	<i>рО</i> 2, атм.	<i>T</i> , ⁰C	NaOH экв.	реакии ч	R ^a		Ист.			
1% Au/Active carbon (AC)	3	50	1	3	538	56	100	0	0	[84]
1% Au/Graphite	3	60	2	3	538	54	100	0	0	[84]
1% Au/Graphite	3	60	1	3	540	43	80	0	20	[84]
1% Au/Graphite	6	60	2	3	214	91	92	0	6	[84]
1% Au/AC Cit- calc ^δ	3	30	4	6	500	90	92			[67]
1% Au/AC Cit- calc	3	60	1	20	500	99	89			[67]
1% Au/AC PVA ^B	3	60	1	6	500	99	45	-		[67]
1.5% Au/AC	3	60	4	9	150	90	89	-	7	[85]
1.5% Au/CeO ₂	3	60	4	9	150	98	2	-	25	[85]
1.5% Au/NaY ^Γ	3	60	4	9	150	98	27	-	44	[85]
1.5% Au/REY ^r	3	60	4	9	150	99	5	-	70	[85]
1.5% Au/HY ^г	3	60	4	9	150	98	3	-	82	[85]
1% Au/TiO ₂	3	50	4	4	1000	68	81	3	5	[86]
1% Au/NiO	3	50	4	4	1000	99	55	11	9	[86]
1% Au/CNF-PS ^A	3	50	4	4	1000	64	56	22		[87]
1% Au/CNF-HT **	3	50	4	4	1000	70	22	35		[87]
1% Au-Nb ₂ O ₅	6	60	2	15	980	94	43	7	5	[88]
1% Au-Nb ₂ O ₅	6	60	2	5	980	67	47	5	5	[88]
2% Au-Nb ₂ O ₅	6	60	2	5	500	51	87	3	3	[89]
1% Au/CMK-3 ³	7	60	4	5	500	82	71	15	8	[90]
1% Au/NCCR-563	7	60	4	5	500	84	70	17	7	[90]

Таблица 1 - Каталитическое окисление глицерина (О₂ в качестве окислителя, H₂O в качестве растворителя) с использованием золотых катализаторов в присутствии оснований

а – Глицерин/Аu (моль/моль); б – получение золя золота, защищенного цитратом; в – получение золя золота, защищенного поливиниловым спиртом; г – различные виды Y цеолитов; д – углеродные нановолокна, полученные методом пиролитической очистки; ж – углеродные нановолокна, полученные путем термической обработки; з – упорядоченный мезопористый углерод.

1.6% Au/TiO₂

1.6% Au/TiO₂

1.6% Au/TiO₂

[91]

[91]

[91]

Каретин и др. в работе [84] 100% селективное окислении глицерина до глицериновой кислоты через 3 часа с использованием золота на активированном угле или графите в мягких условиях связывают с начальным образованием глицеральдегида. Также было отмечено, что при

высоких концентрациях NaOH может быть получена исключительно высокая селективность по глицериновой кислоте. Однако при уменьшении концентрации кислорода и отношения глицерина к золоту (R) от 540 до 214, происходит увеличение конверсии глицерина с образованием некоторого количества тартроновой кислоты в результате последовательного окисления.

В работе [67] за счет оптимизации температуры и соотношения NaOH/глицерин, Порта и Прати получили высокую селективность по глицериновой кислоте (92%) с 90% конверсией глицерина на Au/C катализаторе. При этом, чем выше была температура, тем больше образовалось тартроновой кислоты (однако точные данные о значениях селективности не приведены). Кроме того, более крупные частицы золота (размером 30 нм), полученные с помощью методов иммобилизации, сохраняли постоянную селективность, в то время как частицы с меньшим средним размером (6 нм), полученные с помощью методов пропитки и пропитки по влагоемкости, показали более высокую активность при быстром изменении селективности. Кроме того, авторы установили существование двух основных путей, один из которых ведет к образованию гидроксиацетона и глицеринового альдегида в качестве конечных продуктов. Также было описано, что быстрое окисление глицеральдегида способствует образованию глицериновой кислоты, а не гидроксиацетона (рисунок 4).

Кай и др. [85] наблюдали высокую каталитическую эффективность (конверсия 90–99% через 9 ч) при окислении глицерина с разными значениями селективности на наночастицах золота, нанесенных на различные носители (CeO₂, активированный уголь и различные цеолиты Y-типа). Однако следует отметить, что во всех случаях использовалось низкое соотношение глицерина к Au (R = 150). Предпочтительное образование тартроновой кислоты (от 44 до 82%) наблюдалось при использовании цеолита типа Y в качестве носителя, в то время как основными продуктами на Au/CeO₂ и Au/C были щавелевая кислота (55%) и глицериновая кислота (89%) соответственно. Авторы предположили, что основной причиной образования тартроновой кислоты Кислоты не HY.

Вилла и его группа в работе [86] описали высокую активность (полное превращение) защищенных поливиниловым спиртом наночастиц золота (Au NPs), нанесенных на NiO, в окислении глицерина, но с более низкой селективностью (55%) по глицерату через 4 часа реакции. В тех же условиях реакции на Au/TiO₂, приготовленным аналогичным методом что и Au/NiO, было достигнуто 81% селективности по глицерату, но с 64% конверсией глицерина. Улучшение активности при использовании NiO в качестве носителя было связано с более сильным взаимодействием между носителем и Au наночастицами (HЧ). С помощью РФЭС

метода золото было найдено только в металлическом состоянии (Au⁰) на поверхности носителей (NiO и TiO₂).

Ванг и его коллеги [87] исследовали Au катализаторы, нанесенные на нановолокна с разной степенью графитизации, в тех же условиях реакции, что и в [86]. Они обнаружили одинаковый уровень активности в окислении глицерина (64–70%) при одинаковом размере наночастиц Au (3.5–3.8 нм), однако с разным распределением продуктов, что авторы объясняют разной формой и конфигурацией Au HЧ. На Au/CNF-PS было получено 55% глицериновой кислоты (продукт C₃) и 45% муравьиной и гликолевой кислоты (продукты C1 + C2), в то время как 22% глицериновой кислоты и 77% муравьиной и гликолевой кислоты наблюдались при использовании Au/CNF-HT. Высокая селективность последнего катализатора к C₁ и C₂ продуктам, образующихся при разрыве C-C связи, предположительно была связана с обнажением Au поверхностей с низким индексом, вызванное прямым контактом CNF-HT и поверхностью {111} Au HЧ+PVA. В то время как неупорядоченные поверхности углеродных нановолокон (CNF-PS) привели к случайной ориентации нанесенных частиц.

Собзак и др. [88] получили из золя золота и кристаллического ниобия Au/Nb₂O₅ катализатор, с каталитическими свойствами, сопоставимыми с Au/C. Через 5 ч конверсия глицерина составляла 67% с образованием глицериновой кислоты в качестве основного продукта. Однако поведение Au/C было иным. Таким образом, был сделан вывод, что окисление глицерина - сложный процесс, и многие параметры влияют на активность и селективность используемых катализаторов. Au/Nb₂O₅ также был исследован во втором цикле окисления глицерина после простой декантацией растворителя, без какой-либо сушки и промывки, при этом наблюдали небольшое снижение активности (9%) без изменения характера селективности. Авторы отмечают, что полная селективность (100%) не может быть достигнута по нескольким причинам: из-за полимеризации продуктов реакции, окислении продуктов реакции до СО2 или адсорбции продуктов на поверхности носителя. Было отмечено, что образование гликолевой кислоты происходит за счет разрыва С-С связи кислотными центрами на поверхности катализатора. Авторы предположили, что более высокий выход тартроновой кислоты вызван медленной десорбцией глицериновой кислоты. Катализатор Au-Nb₂O₅ был также исследован Волски [89], который обнаружил, что с наночастицами Аи менее 3 нм каталитическая способность разрыва С-С связи усиливается и способствует образованию продуктов С₂ и С₁.

Мёрфи и Селвам [90] сообщили о 82–84% конверсии глицерина с 70% селективностью по глицериновой кислоте через 5 ч на нанозолотых катализаторах, нанесенных методом зольиммобилизации на мезопористый углерод. Замечательные каталитические характеристики как свежих, так и регенерированных катализаторов (после второго цикла) авторы связывают с наличием поровых каналов в мезопористом углероде, которые действуют как нанореакторы, предотвращая тем самым агломерацию наночастиц.

Зоуп и др. в [91] изучали факторы, влияющие на образование двухосновных кислот (тартроновой и щавелевой) при окислении глицерина и фурандикарбоновой кислоты при окислении ГМФ на нанесенных золотых катализаторах (Au/TiO₂ и Au/C). Интересно, что в ГМФ реакции был использован гидротальцит, как альтернатива жидкой щелочи, которая требует дальнейшей нейтрализации. Был сделан вывод, что для эффективного получения двухосновных кислот необходимо использование реактора непрерывного действия либо высокие загрузки катализатора в реакторе периодического действия. Такие условия необходимы для предотвращения образования следовых количеств побочных продуктов из монокислот, которые ингибируют как скорость окисления глицерина, так и окисление монокислоты до двухосновной кислоты. Таким образом, наилучшие результаты были получены в периодическом реакторе с R = 350: полная конверсия и 30% двухосновных кислот (25% тартроновой кислоты и 5% щавелевой кислоты) на Au/TiO₂ катализатор через 3 часа при 60 °C и 11 бар O₂.

Проанализировав эти работы, можно сделать вывод о важности контроля активности и селективности в процессе жидкофазного окисления глицерина и необходимости комплексного подхода, который включает в себя учет размера и формы частиц золота, выбор носителя и условий реакции, в частности количества добавляемого основания и золота относительно спирта, а также температуры реакции.

1.5 Гетерогенные катализаторы окисления гидроксиметилфурфурола

Одним из наиболее важных источников биомассы являются сахара, которые широко доступны и легко преобразуются. Гомогенная дегидратация глюкозы и/или фруктозы приводит к образованию гидроксиметилфурфурола (ГМФ), который является ключевым прекурсором для синтеза химических веществ, применяемых в полимерной и фармацевтической промышленности [2, 15, 92]. В частности, ГМФ может быть окислен до 2,5-фурандикарбоновой кислоты (ФДКК), которая недавно была предложена в качестве возможного заменителя терефталевой кислоты [93] мономера, используемого для производства терефталатных пластмасс.

Синтез ФДКК из ГМФ широко изучался в последние два десятилетия с использованием различных катализаторов и условий реакции. На рисунке 5 показана общая схема окисления ГМФ. ФДКК обычно образуется в две стадии: альдегидная функциональная группа сначала окисляется до карбоновой кислоты с образованием 5-гидроксиметилфуран-2-карбоновой кислоты (ГМФКК); затем, как правило, окисление гидроксиметильной группы приводит к образованию ФДКК через промежуточные продукты 5-формилфуран-2-карбоновой кислоты

(ФФКК). Кроме того, иногда наблюдается образование 2,5-диформилфурана (ДФФ), как правило в отсутствии основания.



Рисунок 5 - Пути превращения гидкросиметилфурфурола в процессе жидкофазного окисления

Было установлено, что нанесенные золотосодержащие системы являются очень активными катализаторами синтеза ФДКК, и многие исследователи сосредоточили свое внимание на поиске лучших носителей и условий реакции для повышения выхода продукта [94– 99]. В частности, Дэвис и др. [97] сообщили, что катализаторы на основе золота были более активны, чем другие металлы, на первой стадии окисления ГМФ, быстро приводя к образованию ГМФКК, хотя они проявляли меньшую активность при последующем превращении ГМФКК в ФДКК. Механизм окисления ГМФ на Au и Pt катализаторах в присутствии большого количества NaOH был недавно исследован с использованием изотопно меченного O_2 и воды [98]. Было показано, что источником кислорода во всех случаях является вода, а не кислород. Было высказано предположение, что роль O_2 заключается в том, что он является поглотителем электронов, замыкая каталитический цикл и позволяя реакции продолжаться. Однако в целом эффективность процесса и, в частности, стабильность катализатора на основе золота оказались довольно низкими.

Как и для других спиртов, добавление второго металла к золоту значительно улучшает каталитическую активность и стабильность в реакции окисления ГМФ. В частности, было показано, что наночастицы на основе AuCu создают активные и стабильные катализаторы для этой реакции [100, 101]. Сильный синергетический эффект был очевиден при добавлении Cu к Au вплоть до соотношения Cu:Au 1:1, особенно с точки зрения стабильности образца и устойчивости к отравлению. Наночастицы из сплава AuCu были значительно более активными и селективными, чем их монометаллические аналоги. Более того, испытания на возможность повторного использования показали, что катализаторы на основе AuCu были значительно более стабильными, чем их монометаллические аналоги.

Вилла и коллеги [102] продемонстрировали, что модификация катализаторов на основе Au металлами Pt или Pd также позволяет получить стабильные и пригодные для повторного использования катализаторы. В частности, они сообщили, что биметаллические системы Au₈Pd₂, нанесенные на активированный уголь - где Au и Pd присутствуют в молярном соотношении 8:2 - имеют самую высокую активность и селективность по ФДКК.

Другим решением проблемы долговечности катализатора было добавление висмута к Ptсодержащим катализаторам [103]. В этом случае окисление ГМФ происходило через промежуточные продукты ГМФКК и ДФФ, оба из которых были очень реакционноспособными и быстро окислялись до FFCA. Добавление промотора Bi ex situ или in situ предотвратило дезактивацию Pt катализаторов и ускорило реакцию. Наибольшая активность наблюдалась при молярном соотношении Bi/Pt около 0,2.

Похожие результаты были получены Виллой и его группой [104] при изучении модификации Au-Pd катализаторов висмутом и использовании приготовленных систем в окислении спирта. Было продемонстрировано, что Вi-содержащие материалы проявляют повышенную селективность за счет подавления параллельных реакций при окислении бензилового спирта и глицерина. Однако селективность реакций заметно изменялась только при осаждении Bi на поверхность металлических наночастиц.

1.6 Гетерогенные катализаторы гидрирования фурфураля

Фурфураль, наравне с глицерином и гидроксиметилфурфуролом, является соединениемплатформой, получаемым из биомассы, путём гидрирования которого можно получить широкий востребованных фурфуриловый (ΦC), спектр веществ, таких как спирт тетрагидрофурфуриловый спирт (ТГФС), 2-метилфуран (2-МФ) и 2-метилтетрагидрофуран (2-МТГФ). Продукты гидрирования фурфураля востребованы в качестве экологически чистых В растворителей, промышленности полимеров И покрытий, топливных добавок, фармацевтических препаратов [105-107] и т.д.

На сегодняшний день ФС является наиболее важным продуктом, получемым из фурфураля (около 65% от общего производства производных фурфураля). Механизм превращения фурфураля в фурфуриловый спирт заключается в селективном гидрированим связи С=О (рис. 6). ФС в основном используется в качестве сырья для производства смол.



Рисунок 6 – Возможные пути превращения фурфураля в процессе гидрирования

Наиболее стабильный способ адсорбции фурфураля на поверхности Pd (111) включает в себя фурановое кольцо, лежащее ровно и прочную связь с поверхностью металла. Таким образом, получение ФС из фурфураля на монометаллических катализаторах на основе Pd характеризуется низкой селективностью, поскольку другие реакции (декарбонилирование, гидрогенолиз и гидрирование кольца) трудно избежать. Соответственно, только несколько исследований, основанных на катализаторах на основе Pd, фокусируются на гидрировании фурфураля до ФС. Однако, как показано в Таблице 2, катализаторы на основе Pd могут быть достаточно селективны в данной реакции, при условии, что загрузка Pd, температура реакции или давление водорода не слишком высоки (обычно загрузка Pd \leq 5 мас.%, T \leq 180 °C, P \leq 2 МПа). Жао и соавторы добились выхода ФС 70,9% при конверсии 75% на катализаторе, содержащем 5 мас.% палладия, нанесенного на мезопористый диоксид кремния [108]. В соответствии с работой Накагавы и его группы, выход ФС 40,9% мог быть получен при 61% конверсия на 1 мас.% Pd-1 мас.% Ir / SiO₂ при очень низкой температуре реакции (2 °C), но при высоком давлении водорода (8 МПа) [109]. Предполагалось, что добавление Ir было целесообразно для адсорбции фурфураля через группу C=O.

Превосходные каталитические свойства были достигнуты с использованием модифицированных Си катализаторов на основе Pd. Лесиак и коллеги синтезировали катализатор 5 мас.% Pd-6 мас.% Cu/Al₂O₃ для гидрировании фурфураля [110], 52,6% ФС было получено при конверсии 94% в мягких условиях благодаря высокой активности Си в гидрировании связи С=О, как указано выше. Такая же тенденция была сообщена в более поздней работе Бирадара, в которой в гидрировании фурфураля использовали катализатор, состоящий из биметаллической комбинации 3 мас.% Pd и 20 мас.% Cu, нанесенной на кремниевые молекулярные сита типа MFI [111], при конверсии 100% селективность по ФС составила 91%. Однако высокая активность и селективность были связаны с высокой загрузкой Си. В работе Омастовой и ее группы систематически исследованы каталитические свойства Pd-Cu катализаторов в аквафазном гидрировании фурфураля. Катализатор 5 мас.% Pd-5 мас.% Cu/MgO показал наилучшие каталитические характеристики с селективностью 98,6% по ФС при 100% конверсии в относительно мягких условиях [112]. Было показано, что активность и селективность по отношению к ФС сильно зависит от условий восстановительной предобработки катализаторов: использование Н₂ в качестве восстановителя увеличивало конверсию, в то время как восстановление формальдегидом или борогидридом натрия увеличивало селективность по отношению к ФС. Кроме того, использование MgO в качестве носителя, в отличие от активированного угля или гидротальцитов, было более полезным для превращения фурфураля в ФС. Это объясняется основностью MgO и взаимодействием между металлическими центрами и носителем, которые могут влиять на восстанавливаемость Си. Сплавы Pd-Cu в катализаторах Pd Cu/MgO не образовывались, и предполагалось, что тесно взаимодействующие биметаллические центры Pd⁰-Cu₂O, связывающие, таким образом, металлический центр и оксофильную группу, способствуют селективному гидрированию С=О.

Исследования также проводились на Pd катализаторах в нетрадиционных условиях. Лиу и соавторы наблюдали, что 1 мас.% Pd, нанесенного на модифицированный активированный уголь, давал выход ФС 56,1% при конверсии 79% с использованием сверхкритического CO₂ (scCO2) в качестве растворителя [113]. Предполагалось, что благодаря уменьшению ограничений массопереноса и более высокой растворимости водорода была достигнута высокая конверсия фурфураля.

Каталитическое гидрирование фурфураля в ФС посредством реакции Меервейна-Понндорфа-Верлея позволяет обойти использование высокого давления H₂ и, таким образом, снизить стоимость производства. Данный процесс обычно включает растворитель в качестве донора водорода, чаще всего вторичный спирт, такой как изопропанол, изобутанол, изопентанол, изогептанол или изооктанол. Доказано, что изопропанол является подходящим донором водорода для многих органических молекул. Однако можно отметить недостатки реакции гидрирования с переносом водорода, такие как стехиометрическое образование побочных продуктов, возникающих в результате дегидрирования донора H₂, а также возможная ацетализация между альдегидом и растворителем. Pd/Fe₂O₃ был использован в гидрировании фурфураля с переносом водорода, в качестве донора H₂ использовался изопропанол [114]. Выход ФС составил 50% при конверсии 87%. В непрерывных условиях (2,5 г 2 % Pd / Fe₂O₃, 0,4 М фурфураля, 2,5 МПа, 180 °C) можно получить ФС с селективностью 70% при конверсии 81%.

		Конв.,	Селективность, %				
Катализатор	Условия реакции	%	ФС	ΤΓΦC	2-МФ	2-ΜΤΓΦ	Ист.
1 % Pd/TiO ₂	25 ° C, 3 бар H ₂ , 0.1 г катализатора, 1 г фурфураля, растворитель – октан, 2 часа	20,7	73	14	7	-	[115]
2,5 % Pd – 2,5 % Ru/ TiO ₂	25 ° C, 3 бар H ₂ , 0.1 г катализатора, 1 г фурфураля, растворитель – октан, 2 часа	33,8	58	0,4	14	-	[115]
5 % Pd/C	150 ° C, 2.0 МПа H ₂ , 800 об/мин, 0.4 г катализатора, 9.6 г фурфураля, 6 г уксусной кислоты, растворитель – толуол, 4 часа	41,2	35	-	21,6	-	[116]
5 % Pd/Al ₂ (SiO ₃) ₃	150 ° C, 2.0 МПа H ₂ , 800 об/мин, 0.4 г катализатора, 9.6 г фурфураля, 6 г уксусной кислоты, растворитель – толуол, 4 часа	56,9	52,7	-	-	-	[116]
1 % Pd/CNT	180 ° С, 2.0 МПа H ₂ , 600 об/мин, 0.01 г катализатора, 1 г фурфураля, растворитель – изопропанол, 5 часов	29,1	14,9	2,5	1,8	-	[117]
1 % Pd/Vulcan	180 ° С, 2.0 МПа H ₂ , 600 об/мин, 0.01 г катализатора, 1 г фурфураля, растворитель – изопропанол, 5 часов	46,7	24,3	7,2	1,8	-	[117]
1 % Pd/CMK- 5	180 ° С, 2.0 МПа H ₂ , 600 об/мин, 0.01 г катализатора, 1 г фурфураля, растворитель – изопропанол, 5 часов	100	20,3	31,5	13,4	-	[117]
Pd/C + CuO	170 °С, 0.5 МПа H ₂ , 0.05 г катализатора, 0,1 мл фурфураля, растворитель – вода, 3 часа	24,1	61,4	5,8	-	-	[118]

Таблица 2 – Палладиевые катализаторы гидрирования фурфураля

Продолжение таблицы 2

0,9 % Pd/SiO ₂	30 ° С, 0.5 МПа H ₂ , 0.05 г катализатора, 0,1 мл фурфураля, растворитель – вода, 3 часа	34	21	16	-	_	[119]
0,8% Pd/SiO ₂	30 ° С, 0.5 МПа H ₂ , 0.05 г катализатора, 0,1 мл фурфураля, растворитель – вода, 3 часа	63	39	21	-	_	[119]
1 % Pd/MgAlO _x	150 ° С, 3.0 МПа H ₂ , 0.5 г катализатора, 5 см ³ фурфураля, растворитель – вода, 1 час	62,9	48,6	32,4	-	-	[120]

ФС – фурфуриловый спирт, ТГФС – тетрагидрофурфуриловый спирт, 2-МФ – 2-метилфуран, 2-МТГФ – 2-метилтетрагидрофуран

Помимо вышесказанного, в таблице 2 представлены результаты гидрирования фурфураля на различных гетерогенных катализаторах из других исследований. Как правило, разработанные каталитические системы на основе палладия демонстрируют низкую активность и/или селективность, что создаёт необходимость в создании эффективных катализаторов гидрирования фурфураля.

Выводы к главе 1

В последние годы большое внимание привлекают новые гетерогенные катализаторы различных процессов превращения биомассы и ее продуктов в востребованные вещества. Монометаллические и биметаллические системы на основе переходных металлов были успешно применены для аэробного окисления спиртов до соответствующих карбонильных соединений с использованием О₂; некоторые из них продемонстрировали отличную эффективность. В частности, использование биметаллических сплавов на основе золота привело к значительным результатам при окислении различных молекул, что особенно важно для производства химических веществ, полученных из биомассы. Селективность продукта по отношению к кислоте или альдегиду может быть легко достигнута путем выбора растворителя. Вода способствует образованию кислоты, в то время как необычные растворители, такие как сверхкритический СО₂, могут способствовать высокой селективности к альдегиду.

Нанокатализ является предметом интенсивных исследований, и в ближайшие годы можно ожидать значительного увеличения числа результатов в этой области. Синтез настроенных наноматериалов с контролируемыми физико-химическими свойствами может быть использован для подтверждения теоретических расчетов и проверки конкретных механизмов реакции. Хотя последние достижения пролили больше света на механизмы превращения и расширили область применения субстратов, селективности и синтетически значимых соединений, остается еще много возможностей для дальнейшего улучшения характеристик катализатора при исследовании потенциальной полезности этих систем в промышленных процессах.

Исходя из вышесказанного, можно сделать следующие выводы:

- ✓ Конверсия продуктов биомассы до соответствующих спиртов, альдегидов и карбоновых кислот предпочтительнее проводить, используя гетерогенные катализаторы на основе благородных металлов;
- ✓ Данные процессы можно проводить при мягких условиях (температура до 100 °С, растворитель – вода или спирт, давление газа-реактанта до 5 атмосфер, нетоксичные катализаторы и добавки);
- ✓ Несмотря на высокую активность и селективность разработанных каталитических систем, большинство из них работают при высоких температурах и давлениях, что говорит о недостаточной разработанности катализаторов;
- Выбор активной фазы катализатора и модифицирующего агента является ключевым моментом при синтезе катализаторов для жидкофазных процессов превращения глицерина, гидроксиметилфурфурола и фурфураля.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Материалы

Коммерческий Al₂O₃-V (ұ-оксид алюминия (VGL-25)), AlOOH-C (бемит (Catapal B)), AlOOH-S (кремния-алюминия гидрат (Siral 5), углеродный материал «Сибунит» и TiO₂ (Titania P25 Evonik) были использованы в качестве носителей. HAuCl₄·3H₂O, La(NO₃)₃·6H₂O, Ce(NO₃)₃·6H₂O, Mg(NO₃)₂·6H₂O и другие реагенты были аналитической чистоты из коммерческих источников (Aldrich) без дальнейшей очистки.

2.2 Приготовление катализаторов

2.2.1 Модифицирование оксидного носителя

Модифицирование диоксида титана (2,5 см³/г) проводили методом пропитки исходного оксида титана водными растворами нитратов Ce(NO₃)₃ · 6H₂O или La(NO₃)₃ · 6H₂O до получения конечного молярного соотношения Ti/M = 40, M = La или Ce. Затем образцы сушили при комнатной температуре в течение 48 часов и при 110 °C в течение 4 часов с последующим прокаливанием при 550 °C в течение 4 часов.

2.2.2 Модифицирование углеродного носителя

Модифицирование Сибунита (Ср) с помощью HNO₃ или NH₄OH проводили следующим образом: Сибунит кипятили с 20 масс.% раствором азотной кислоты или гидроксида аммония, соответственно, в течение 1 ч, затем промывали дистиллированной водой и сушили при 80 °C в течение 2 ч.

Ковалентная модификация проводилась путем добавления сибунита в раствор солей диазония следующим образом: 1 грамм углеродного материала Сибунит диспергировали в 5 мл раствора вода/метанол (4/1) и добавляли 1 ммоль соответствующего тозилата диазония (4-карбоксибензендиазония тозилат, 4-бутилбензендиазония тозилат или 4-аминобензендиазония тозилат). Смесь перемешивали в течение 20 минут при комнатной температуре, а затем в течение 60 мин при 60 °C. После этого модифицированные порошки последовательно промывали в ультразвуковой ванне деионизированной водой, этанолом и метанолом в течение 10 минут и сушили под вакуумом в течение 3 ч.

2.2.3 Синтез катализаторов на оксидных носителях

Нанесение золота с номинальным содержанием 4 мас. % на немодифицированные и модифицированные оксиды металлов осуществляли методом контролируемого осаждения, используя HAuCl₄ × 3H₂O в качестве прекурсора в отсутствие света[121–124]. Затем образцы золотосодержащих катализаторов предварительно обрабатывали в атмосфере водорода в течение 1 ч при температуре 300 °C (15% H₂ в Ar, скорость потока 300 мл/мин) для разложения продуктов гидролиза комплекса золота (III) с мочевиной на поверхности носителя.

2.2.4 Синтез монометаллических катализаторов на углеродных носителях

Монометаллические катализаторы на основе Ag, Pd, Au и Pd-Au (1 мас. % благородного металла) были синтезированы методом иммобилизации золя [102]. Для этого 1 мл раствора прекурсора металла в воде, содержащий в пересчете 10 мг чистого металла и 0,5 мл раствора поливинилового спирта (ПВС) добавляли к определённому количеству воды Milli-Q, в зависимости от прекурсора. Через 5 мин интенсивного перемешивания добавили 0.1 М раствор NaBH4 в воде (Me/NaBH4 = 1/4 моль/моль), после чего в течение 30 минут образовывались наночастицы металл. По истечению 30 минут добавляли носитель (в количестве, необходимом для получения 1 мас.% катализатора Me), затем добавляли несколько капель H₂SO₄ для иммобилизации металлических наночастиц на носителе. Осаждение проводили в течение 1 ч, затем полученный катализатор промывали и сушили при 80 °C в течение 2 часов на воздухе.

2.2.5 Синтез биметаллических катализаторов на углеродных носителях

Биметаллические катализаторы были приготовлены тем же методом, что и монометаллические. В общей сложности 0,684 мл Na₂PdCl₄ (10 мг Pd/мл H₂O), 0,316 мл NaAuCl₄·nH₂O (10 мг Au/мл H₂O) и 0,5 мл раствора ПВС (1 масс. %) добавляли к 100 мл воды Milli-Q при интенсивном перемешивании. Через несколько минут приливали раствор NaBH₄ (металл/NaBH4 = 1/8 моль/моль), при этом образовывался коричневато-красный раствор золя металлов. Затем в раствор добавили носитель (предполагалось, что катализатор будет содержать 1 масс.% металлов при соотношении Pd:Au = 4:1 моль/моль) и несколько капель H₂SO₄ (для иммобилизации наночастиц палладия и золота на поверхности носителя). Синтез проводили в течение 1 ч. Полученный катализатор промывали и сушили при 80 °C в течение 2 ч в атмосфере воздуха.

2.3 Физико-химические методы характеризации образцов

Текстурные свойства катализаторов и их носителей определяли по изотермам адсорбции десорбции азота (–196 °C), зарегистрированным на приборе Micromeritics TriStar 3000. Перед экспериментами образцы дегазировали при 300 °C в вакууме в течение 5 часов. Объем адсорбированного N₂ нормализовали до стандартных температуры и давления. Удельную площадь поверхности (S_{БЭТ}) образцов рассчитывали, применяя метод БЭТ к данным по адсорбции азота в диапазоне P/P_0 0,05–0,25.

Дифракцию рентгеновских лучей на порошке (РФА) проводили с помощью процедуры пошагового сканирования (размер шага $0,02^{\circ}$; 0,5 с) на дифрактометре PhilipsXPert PRO с использованием Ni-фильтрованного CuK α ($\lambda = 0,15406$ нм) излучения. Значение кристаллических фаз было основано на базе данных порошковой дифракции ICDD-2013.

Исследования с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и STEM-HAADF (сканирующая просвечивающая электронная микроскопия с большим углом кольцевого темного поля) проводились с использованием микроскопа JEOL JEM-2100F, работающего при 200 кВ. Образцы измельчали в мелкий порошок. Затем каплю суспензии помещали на медную сетку с углеродным покрытием. Для каждого образца было получено не менее десяти репрезентативных изображений. Распределение частиц по размеру было получено путем подсчета по меньшей мере 150 частиц для каждого образца. Содержание золота измеряли с помощью энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) в той же системе, оснащенной детектором Oxford INCA X-sight.

Химический состав элементов определяли с помощью атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре Perkin Elmer ICP-OES Optima 3300 DV. Перед анализом твердые вещества в зависимости от их химической природы растворяли кислотным растворением или сухой минерализацией путем щелочного плавления. Образцы вводили в жидкой форме, трансформировали в аэрозоль и возбуждали аргоновой плазмой. Излучения возбужденных атомов собирали с помощью оптической системы на основе полихроматора с сетью Эшеля в сочетании с детекторами SCD, получая спектры излучения для линий, выбранных для каждого элемента.

Кислотность образцов измеряли с помощью температурно-программированной десорбции с использованием аммиака в качестве молекулы зонда (ТПД NH₃) на химическом адсорбционном приборе «Chemosorb». Типичная процедура описывается следующим образом. Образец массой 0,2 г помещали в кварцевую пробирку в атмосфере гелия с расходом 60 мл/мин, а затем температуру повышали от комнатной температуры до 300 °C при скорости нагрева 10 °C/мин с последующим выдерживанием в течение 1 ч для удаления примесей, адсорбированных

на поверхности образца. Далее температуру снижали до 100 °C. Затем образец насыщали NH₃ с расходом 20 мл/мин в течение 1 часа. После образец продували гелием с расходом 60 мл/мин в течение примерно 1 часа, чтобы удалить физически поглощенный NH₃. После этого температуру повышали до 600 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин.

Концентрацию основных центров в образцах исследовали с помощью температурнопрограммируемой десорбции монооксида углерода (ТПД CO₂) с использованием аппарата Autochem 2900. После сушки образца при 300 °C, CO₂ адсорбировали при 25 °C в течение 60 мин. Образец продували аргоном в течение 40 минут, чтобы удалить физически сорбированный CO₂, затем нагревали до 600 °C со скоростью 10 ° С/мин в атмосфере аргона.

Индикаторный метод Гаммета применяли для исследования распределения поверхностных центров по кислотно-основным свойствам. Для этого использовали 13 индикаторов со значениями pKa в области -0.91 ... + 17.2. На УФ-спектрофотометре Cary 60 измеряли оптическую плотность исходных растворов индикаторов (D₀). Далее готовили суспензии носителей и катализаторов в этих растворах и после установления адсорбционного равновесия и последующего центрифугирования и декантирования определяли оптическую плотность D₁. Для учета влияния изменения pH среды и растворения образца на оптическую плотность при контакте материала с раствором, получали суспензию сорбента в дистиллированной воде, через 2 часа в декантат добавляли раствор индикатора и измеряли оптическую плотность (D_2) . Все определения проводили в кюветах при длине волны, которая соответствует максимуму поглощения раствора индикатора.

Для подтверждения функционализации поверхности сибунита были сняты ИК-спектры с преобразованием Фурье с помощью прибора ThermoScientific FTIR Nicolet 8700.

2.4 Исследование каталитических свойств

Каталитические свойства изучали в реакторе периодического действия, работающем при давлении кислорода до 200 атмосфер и 250 °C, и постоянном перемешивании (1100 об/мин).

Окисление глицерина проводили следующим образом: навеску катализатора брали исходя из соотношения глицерин/золото R = 1000 моль/моль и добавляли к 10 мл 0.3 М глицерина (Fluka) и 1.2 М водному раствору (дистиллированная вода) NaOH в металлическом реакторе, оборудованном нагревателем, механической мешалкой, системой подачи газа и термометром. Для наблюдения за ходом реакции отбирались небольшие аликвоты реакционной смеси через 15, 30, 60, 120 и 180 минут. Каталитические эксперименты с щелочноземельными основаниями (MgO, SrO, CaO) были выполнены с Au/La₂O₃/TiO₂ катализатором в условиях, описанных выше

 $(R = 1000, pO_2 = 3 \text{ атм})$ при различных молярных отношениях глицерин/основание (4 или 12) и температурой реакции (50, 80 или 95 ° C) в течение 6 часов.

Окисление гидроксиметилфурфурола (ГМФ) проводили при 60 °С в условиях 3 атмосфер кислорода в реакторе периодического действия с перемешиванием при 1100 об/мин. Обычно образец катализатора добавляли в соотношении субстрат/Ме (Me = Ag, Au, Pd, PdAu) R = 200 моль/моль к 150 мл 0,15 М ГМФ или катализатор: ГМФ = (0,19-0,49):1 (масс./масс.) к 0,3 М водному раствору NaOH (дистиллированная вода), в стеклянный реактор, оснащенный нагревателем, механической мешалкой, системой подачи газа и термометром. Через 15, 30, 60, 120, а в некоторых случаях через 180, 240 и 360 мин отбирали небольшие порции реакционной смеси для наблюдения за ходом реакции.

Количественный и качественный анализ реагента и продуктов в процессах окисления проводили с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) Agilent Technologies 1220 Infinity с использованием колонки Agilent Metacarb H⁺ и ультрафиолетового Varian 9050 UV, 210 нм и рефрактометрического Waters RI детекторов, при использовании 0.4 мл/мин 0.1% водного раствора H_2SO_4 в качестве элюента. Качественный анализ производился путем сравнения с хроматограммами стандартных образцов. В отсутствие носителя/катализатора в реакционной смеси не наблюдали активности.

Конверсия глицерина и селективность по продуктам рассчитывались с учетом углеродных атомов согласно уравнениям (1) и (2), соответственно:

Конверсия (% моль) =
$$\frac{\text{количество молей всех продуктов}}{\text{количество молей глицерина и всех продуктов}} \times 100$$
 (1)

Селективность (% моль) =
$$\frac{\text{количество молей образованного продукта}}{\text{количество молей всех продуктов}} \times 100$$
 (2)

Частота оборота (TOF) после 15 минут была рассчитана с учетом количества молей золота следующим образом:

$$TOF (y^{-1}) = \frac{Kohepcus \times konutection Moneŭ Глицерина после 15 мин}{konutection Moneŭ Au \times 100 \times 0.25 y}$$
(3)

Реакции гидрирования фурфураля проводили при давлении H₂ 0,5 МПа, температуре 50 °C и перемешивании 1200 об/мин. Молярное соотношение металл:фурфураль составляло 1:500 для монометаллических и 1:580 для биметаллических систем. Каталитические реакции проводили в реакторе периодического действия из нержавеющей стали объемом 50 мл, оснащенном нагревателем и мешалкой. Сначала в реактор помещали 10 мл 0,3 М раствора фурфураля в изопропаноле и катализатор, затем систему несколько раз продували азотом и

водородом. Для наблюдения за ходом реакции через определенные промежутки времени отбирали аликвоты и анализировали с помощью газового хроматографа Agilent 6890 оснащенного колонкой Zebron ZB-5 60 м × 0,32 мм × 1 мкм.

Выводы к главе 2

В данной работе использовались современные физико-химические методы исследования носителей, синтезированных катализаторов и продуктов жидкофазных реакций превращения различных субстратов:

1. Синтез моно- и биметаллических катализаторов проводили методами иммобилизации золя и контролируемого осаждения;

2. Электронные свойства синтезированных катализаторов изучали при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии;

3. Размер и распределение наночастиц металлов по поверхности катализатора анализировали при помощи просвечивающей электронной микроскопии;

4. Фазовый состав исследуемых катализаторов определяли при помощи рентгенофазового анализа;

5. Удельную площадь поверхности катализаторов и соответствующих носителей исследовали при помощи низкотемпературной адсорбции-десорбции азота;

6. Кислотные и основные свойства полученных катализаторов и носителей были оценены при помощи методов Гаммета и термопрограммируемой десорбции;

7. Данные о количественном содержании металлов в катализаторах были получены при помощи атомно-эмиссионной спектрометрии;

8. Активность и селективность синтезированных катализаторов были оценены в жидкофазных процессах окисления глицерина и гидроксиметилфурфурола, а также в гидрировании фурфураля при помощи методов газовой хроматографии и высокоэффективной жидкостной хроматографии.
ГЛАВА 3. ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ГЛИЦЕРИНА И ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА

3.1 Окисление глицерина

3.1.1 Изучение каталитических свойств

В наших предыдущих работах [125–127] мы обнаружили, что для окисления спиртов на нанесенных золотых катализаторах оптимальное содержание золота составляло 4 мас.%, а восстановительная атмосфера явилась оптимальной предварительной обработкой. По этой причине окисление глицерина было исследовано на образцах с 4 мас.% Аu после предварительной обработки в H₂ (Puc. 7).

Из представленных результатов можно сделать вывод, что наночастицы Au на модифицированных оксидах титана и чистом оксиде церия оказались чрезвычайно активными. Полная конверсия глицерина наблюдалась уже через 1 час на Au/MgO/TiO₂ и Au/La₂O₃/TiO₂ катализаторах и через 2 часа на Au/CeO₂/TiO₂ и Au/CeO₂. Схожий характер в каталитических результатах прослеживался на Au/La₂O₃ и Au/TiO₂: на которых было получено 51–56% конверсии через 3 часа реакции. Наименее активным образцом оказался Au/MgO с конверсией 27% через 3 часа.



Рисунок 7 - Влияние природы носителя на окисление глицерина на Au/M_xO_y катализаторах: эволюция конверсии с течением времени. Условия реакции: *T* = 50 °C, 0.3 М глицерин (H₂O), NaOH/глицерин = 4 экв., *R* = 1000, скорость перемешивания = 1100 об/мин

Порядок начальной активности катализаторов с точки зрения TOF через 15 мин (Таблица 1) в окислении глицерина был следующим: $Au/MgO/TiO_2 \ge Au/La_2O_3/TiO_2 > Au/CeO_2 > Au/CeO_2/TiO_2 > Au/La_2O_3 > Au/TiO_2 > Au/MgO.$

Во всех случаях главным продуктом была глицериновая кислота (селективность 38–77%) с некоторым образованием гликолевой, тартроновой, муравьиной, молочной и щавелевой кислоты через 3 часа реакции (Рис. 7). Исключением в характере селективности был образец Au/CeO₂/TiO₂, на котором было обнаружено большее количество тартроновой кислоты (до 32%) (Таблица 3, Строка 7). Также стоит отметить, что с увеличением времени для всех активных образцов селективность изменяется в сторону образования тартроновой кислоты как продукта окисления глицериновой кислоты (Рис. 8b - d, f).

Следует также отметить, что в отсутствии оснований на всех катализаторах конверсия глицерина была на уровне 2–5% (R = 500, T = 80 ° C, 6 ч).

		IC	Селективность при максимальном уровне конверсии, %						
№ Катализатор	Катализатор	конв., %	TOF ^a	Глицер иновая кислота	Гликоле вая кислота	Тартрон овая кислота	Муравь иная кислота	Молочн ая кислота	Щавеле вая кислота
1	Au/TiO ₂	51	223	66	14	4	9	5	2
2	Au/CeO ₂ /TiO ₂ ⁶	100	1186	44	14	24	8	6	4
3	Au/CeO ₂ /TiO ₂ ^B	100	1186	38	13	32	7	5	4
4	Au/CeO ₂	100	1225	67	9	12	5	6	1
5	Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂	100	1277	68	11	8	4	8	1
6	Au/La ₂ O ₃	56	264	71	11	3	8	6	1
7	Au/MgO/TiO ₂	100	1295	56	12	15	7	8	2
8	Au/MgO	27	176	60	17	3	12	7	1

Таблица 3 - Каталитические характеристики катализаторов на основе золота.

Условия реакции: T = 50 °C, 0.3 М глицерин (H₂O), NaOH/глицерин = 4 экв., глицерин/Au = 1000, перемешивание 1100 об/мин; ^a TOF рассчитано через 15 мин; ⁶ Селективность через 2 часа; ^в Селективность через 3 часа. Конв. – конверсия.



a)



Рисунок 8 - Распределение продуктов окисления глицерина на катализаторах, нанесенных на золото (а - в). Условия реакции: T = 50 °C, NaOH/глицерин = 4 экв., R = 1000, скорость перемешивания 1100 об/мин (1 из 2)



Рисунок 8 - Распределение продуктов окисления глицерина на катализаторах, нанесенных на золото (г-з). Условия реакции: T = 50 °C, NaOH/глицерин = 4 экв., R = 1000, скорость перемешивания 1100 об/мин (2 из 2)

3.1.2 Изучение влияния добавок щелочноземельных оксидов

Приведенные выше результаты демонстрируют эффективность наших катализаторов в присутствии щелочи, однако с промышленной точки зрения избежание использования щелочи

40

имеет большое техническое преимущество, так как в данном случае образуются свободные карбоновые кислоты, а не их соли, как в случае NaOH. Однако поскольку нами было обнаружено, что исследуемые катализаторы имеют очень низкую активность в отсутствии NaOH, мы попробовали заменить его щелочноземельными основаниями, такими как MgO, CaO и SrO, с помощью которых также возможно получение свободных карбоновых кислот (Таблица 3). Для данных экспериментов мы использовали Au/La₂O₃/TiO₂ (один из наиболее активных катализаторов в этом исследовании).

Таблица 4 - Влияние добавления щелочноземельного основания и температуры реакции на окисление глицерина на Au/La₂O₃/TiO₂. Условия реакции: 0.3 М глицерин (H₂O), 3 атм O₂, R = 1000, 1100 об/мин перемешивание; 6 ч. а - В отсутствии катализатора

					Селективность при максимальном уровне конверсии, %					
Стр ока	Щелочнозе мельное основание	T, ℃	Глицерин/ основание, моль/моль	Конве рсия, %	Глице ринов ая кисло та	Глико левая кисло та	Тартр онова я кисло та	Мура вьина я кисло та	Щаве левая кисло та	
1	SrO	50	12	7	48	22	4	26	0	
2	MgO	50	12	10	48	27	8	11	6	
3	CaO	50	12	8	48	23	4	25	0	
4	SrO	80	12	9	53	23	4	20	1	
5	MgO	80	12	14	53	27	5	9	6	
6	CaO	80	12	13	40	29	3	28	0	
7	MgO	80	4	16	56	27	10	0	7	
8	MgO	95	4	20	52	29	12	0	7	
9	MgO	95	4	0.4	100	0	0	0	0	
10	Au/La ₂ O ₃ / TiO ₂	95	0	2	54	0	0	46	0	

Как видно из представленной Таблицы 4, активность основных добавок в отношении конверсии была следующей: MgO > CaO > SrO. В частности, увеличение количества щелочноземельных оксидов оказало положительное влияние на активность, особенно при использовании MgO. Во всех случаях проведение реакции при более высоких температурах приводило к увеличению конверсии глицерина (Таблица 4, 3-й столбец).

Согласно анализу распределения продуктов, главным продуктом была глицериновая кислота, вторичным - гликолевая кислота. На SrO и CaO муравьиная кислота образуется примерно в равных количествах с гликолевой кислотой (20–28%). Также были обнаружены небольшие количества тартроновой и щавелевой кислоты. При добавлении MgO муравьиная кислота исчезала, что привело к более высоким уровням конверсии (Таблица 4, Строки 7 и 8).

Хотя полное превращение глицерина не было достигнуто, использование щелочноземельных оснований определенно выгодно по сравнению с NaOH, поскольку оно

способствует образованию свободных карбоновых кислот вместо соответствующих солей, что значительно упрощает дальнейший процесс получения целевых продуктов. Кроме того, твердые оксидные добавки легко отфильтровываются из жидкой фазы продуктов реакции после процесса.

3.1.3 Характеризация катализаторов

Результаты характеризации образцов, используемых в данной работе, обобщены в Таблице 5.

№ Обј	0 5 m an an	Sbet, m ² /г		Au содержани	Средний размер	Относительное содержание Au, %			
	Ооразец	Катализа тор	Носитель	е по ЭДС, мас. %	частиц Аи, нм	Au ⁰	Au ¹⁺	Au ³⁺	Au ^{δ-}
1	Au/TiO ₂	50	55	4.0	3.0	75	14	11	0
2	Au/CeO ₂ /TiO ₂	46	48	4.1	2.8	68	20	12	0
3	Au/CeO ₂	38	37	4.3	2.6	57	21	0	22
4	Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂	43	48	3.3	2.6	83	17	0	0
5	Au/La ₂ O ₃	10	9	4.5	3.6	50	12	0	38
6	Au/MgO/TiO ₂	43	48	4.0	5.1	51	29	20	0
7	Au/MgO	312	141	3.9	6.1	100	0	0	0

Таблица 5 - Данные физико-химических исследований носителей и золотых катализаторов

РФА анализ золотых катализаторов и их соответствующих носителей [126, 128, 129] (Рисунок 9) не показал изменений в фазовом составе или структуре носителя после нанесения золота, за исключением nAu/La₂O₃, в котором были обнаружены рефлексы, относящиеся к La(OH)₃ (гексагональный) и La₂(CO₃)₂(OH)₂ (орторомбический) [128] и Au/MgO, где произошло преобразование оксида в Mg(OH)₂ [129]. Кроме того, не было обнаружено рефлексов относящихся к золоту, что указывает либо на малый размер частиц Au и оксидов металлов, либо на их аморфную структуру. Фаза металлического золота со средним размером кристаллов 3.1 нм была обнаружена только в случае Au/MgO [129].



a)





Рисунок 9 - РФА для различных катализаторов и их соответствующих носителей (1 из 2)



Рисунок 9 (2 из 2)

Во всех случаях содержание Au, определенное методом ЭДС, было близко к номинальному (Таблица 5). Методом адсорбции-десорбции N₂ не было выявлено значительных изменений в удельной поверхности после нанесения золота на носители, за исключением Au/MgO, где после добавления золота было обнаружено увеличение S_{BET} в 2.2 раза, что согласуется с выявленными РФА методом изменениями в составе и структуре носителя (Рисунок 8).

Средний размер частиц золота, определенный с помощью ПЭМВР, варьировался от 2.4 до 5.1 нм для всех образцов на модифицированном оксиде титана, в то время как золото на чистых оксидах находилось в диапазоне 2.6–6.1 нм. В отличие от многочисленных исследований по окислению глицерина, демонстрирующих обратную зависимость каталитической активности от среднего размера наночастиц Au (чем меньше размер наночастиц, тем выше активность) [67, 87, 88, 90], в настоящей работе данная тенденция не наблюдалась.

Например, два наиболее активных катализаторов, Au/MgO/TiO₂ и Au/La₂O₃/TiO₂, имеют одинаковые значения TOF (Таблица 3), но у них разный средний размер частиц 5.1 и 2.6 нм соответственно. Другой пример - сравнение результатов TOF и среднего размера частиц для Au/TiO₂ и Au/MgO/TiO₂. Таким образом, можно предположить, что средний размер частиц золота - не единственный определяющий фактор.

Методом РФЭС золото на поверхности носителей было идентифицировано в четырех различных электронных состояниях: металлическом (Au^0), одновалентном (Au^+), трехвалентном (Au^{3+}) и электроотрицательном ($Au^{\delta-}$) (Таблица 5). В целом наблюдается определенная корреляция между концентрацией Au^{1+} и активностью, что отмечалось и в предыдущих исследованиях нашей научной группы процессов окисления других спиртов, а также СО. Это подтверждает наши выводы о возможной природе каталитически активных центров золота –

44

однозарядных катионах золота. Однако в связи с тем, что в данной реакции активно участвует и еще один фактор – щелочные добавки – данная корреляция выражена не так отчетливо, как в других изученных нами процессах. Трехзарядные катионы золота неактивны, что также согласуется с нашими предыдущими исследованиями.

Известно, что основные свойства катализаторов играют важную роль в окислении спиртов. Чтобы оценить их влияние, эксперименты по температурно-программируемой десорбции СО₂ были проведены как для катализаторов, так и для их носителей (Таблица 6).

При этом было обнаружено, что носители TiO_2 , CeO_2/TiO_2 и La_2O_3 обладают слабыми основными свойствами, в то время как CeO_2 и La_2O_3/TiO_2 имеют среднее количество основных центров, а носители с магнием, MgO/TiO_2 и особенно MgO, как и ожидалось, обладают сильно выраженной основностью (Таблица 6, 3-й столбец).

После нанесения золота наблюдалось увеличение общей концентрации основных центров для всех образцов (Таблица 6, 4-й столбец), кроме Au/TiO₂. Это означает, что из-за взаимодействия предшественника золота, мочевины и/или воды с носителем во время приготовления катализатора произошло перераспределение основных центров [128, 130]. Для Au/MgO, и особенно Au/La₂O₃, повышенная основность была связана с изменением фазового состава, что можно объяснить химическими свойствами этих носителей, а также взаимодействием с водой и продуктами гидролиза мочевины в процессе приготовления катализаторов. Для Au/La₂O₃ присутствие гидроксикарбоната лантана вместе с гидроксидом лантана усложняло оценку основных центров для этого образца из-за вклада остаточных карбонатов в общее высвобождение СО₂, в дополнение к СО₂, который десорбировался из основных центров [128]. Наибольшие значения в концентрации основных центров (230-236 мкмоль/г) наблюдались для Au/CeO₂ и Au/MgO/TiO₂, в которых произошло увеличение общей основности в 1.9 и 1.2 раза соответственно по сравнению с концентрацией основных центров для CeO₂ и MgO/TiO₂. После нанесения золота на CeO₂/TiO₂ и La₂O₃/TiO₂ количество основных центров увеличилось в 2.2 и 1.5 раза соответственно, что в конечном счете привело к одинаковому уровню основности в данных катализаторах (153–161 мкмоль/г). При сравнении полученных результатов по основности со значениями TOF не было выявлено прямой корреляции между концентрацией основных центров и активностью исследуемых катализаторов окисления глицерина.

Строка	Образец	Концентрация основных центров, мкмоль\г	ТО F , ч ⁻¹	D _{ср} , нм
1	TiO ₂	88	-	-
2	CeO ₂ /TiO ₂	70	-	-
3	CeO ₂	122	-	-
4	La ₂ O ₃ /TiO ₂	119	-	-
5	La ₂ O ₃	84	-	-
6	MgO/TiO ₂	191	-	-
7	MgO	-	-	
8	Au/TiO ₂	73	223	3.0
9	Au/CeO ₂ /TiO ₂	153	1186	2.8
10	Au/CeO ₂	230	1225	2.6
11	Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂	161	1277	2.6
12	Au/La ₂ O ₃	1523	264	3.6
13	Au/MgO/TiO ₂	236	1295	5.1
14	Au/MgO	665	176	6.1

Таблица 6 - Основные свойства катализаторов и их соответствующих носителей, значения TOF и средний размер частиц (Dcp) катализаторов.

Однако гетерогенно-каталитические процессы, особенно в жидкой фазе, являются весьма сложными, на них влияет целый ряд факторов, выделить каждый из которых отдельно практически невозможно. Так, например, давно установлено, что каталитически активными являются только кластеры золота менее 2-3 нм, тогда как более крупные частицы в реакции не участвуют. Поэтому если провести комплексный сравнительный анализ результатов TOF со средним размером частиц, концентрацией Au^{1+} и общей основностью, становится ясно, что образцы с наночастицами золота меньше 2 нм, большей концентрацией Au^{1+} и большим количеством основных центров имеют самые высокие значения TOF. Хотя $Au/MgO/TiO_2$ характеризуется небольшим количеством мелких частиц и одним из самых высоких средних размеров (5.1 нм), из-за его высокой основности (236 мкмоль/г) он обладает самым большим значением TOF среди всех катализаторов. Вероятно, что роль основных групп носителя, как и в случае добавляемого NaOH, заключается в обеспечении более быстрого процесса депротонирования глицерина, что облегчает первоначальную стадию окисления. До депротонирования, адсорбция глицерина и кислорода, и дальнейшее окисление спирта после активации гидроксильной группы основанием происходит на золоте [131, 132], в зависимости от

его распределения, размера частиц и электронного состояния на поверхности носителя. Таким образом, хотя Au/CeO₂ имеет в два раза меньший средний размер чачтиц золота по сравнению с Au/MgO/TiO₂, на Au/CeO₂ значение TOF было меньше, чем у Au/MgO/TiO₂, поскольку Au/CeO₂ имеет меньшее количество основных центров по сравнению с Au/MgO/TiO₂. Это также объясняет, почему Au/TiO₂ со средним размером частиц 3 нм и средней концентрацией центров Au¹⁺ (14%) проявил низкую активность – так как данный катализатор имеет самую низкую основность. К сожалению, невозможно напрямую оценить основность Au/La₂O₃ из-за присутствия карбонатов и более высокого среднего размера частиц (3.6 нм); поэтому мы не можем сделать однозначных выводов для этого образца. Также следует учитывать, что удельная поверхность этого катализатора была наименьшей (Таблица 5), что также могло повлиять на его каталитические характеристики. Наконец, Au/MgO имеет самое низкое значение TOF, что напрямую объясняется его наибольшим размером наночастиц Au среди всех исследуемых катализаторов и полным отсутствием ионных центров Au¹⁺.

Таким образом, можно сделать вывод, что сочетание малого размера частиц (менее 2 нм), высокой концентрации центров Au¹⁺ и высокой концентрации основных групп носителя необходимо для наиболее эффективного окисления глицерина на нанесенных золотых катализаторах.

Однако до сих пор остается без ответа вопрос, почему на Au/CeO₂/TiO₂, который имеет наименьшее значение TOF среди активных катализаторов, был получен самый высокий выход тартроновой кислоты.

Возможно, присутствие мелких частиц золота (менее 2 нм) способствует более глубокому окислению глицерина [85, 133–135], что приводит к образованию тартроновой кислоты и продуктов, связанных с расщеплением С-С-связи глицерина (муравьиная, гликолевая и щавелевая кислоты). Чтобы лучше изучить влияние размера наночастиц Au и оценить, изменилось ли распределение золота после реакции, мы выполнили ПЭМВР для образцов, на которых были достигнуты высокие значения TOF (Au/CeO₂/TiO₂, Au/CeO₂, Au/La₂O₃/TiO₂ и Au/MgO/TiO₂) (Рисунок 10). Также параллельно был проведен ЭДС анализ, с помощью которого было установлено, отсутствие процесса выщелачивания золота после реакции. Однако для всех катализаторов, кроме Au/CeO₂/TiO₂, наблюдалось заметное увеличение среднего размера частиц после реакции по сравнению с соответствующими значениями до реакции (Таблица 7). Такой рост частиц может указывать на некоторую дезактивацию катализаторов, которая предотвращает дальнейшее окисление глицериновой кислоты до тартроновой кислоты. Действительно, наблюдалась следующая тенденция: чем меньше рост частиц, тем больше образование тартроновой кислоты.



Рисунок 10 - ПЭМВР изображения и распределение частиц золота испытанных золотых катализаторов в реакции окисления глицерина (T = 50 °C, 0.3 М глицерин (H₂O), NaOH/глицерин = 4 экв., R = 1000, скорость перемешивания 1100 об/мин, 3 ч)

Таблица 7 - Сравнение среднего размера наночастиц золота до и после испытания в реакции окисления глицерина

Canona	Ofmanay	Средний разм н	ер частиц Аu, м	Селективность по	
Строка	Ооразец	До реакции	После реакции	после 3 часов, %	
1	Au/CeO ₂ /TiO ₂	2.8	2.9	32	
2	Au/MgO/TiO ₂	5.1	5.5	25	
3	Au/CeO ₂	2.6	3.6	19	
4	Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂	2.6	4.8	15	

3.2 Окисление гидроксиметилфурфурола

3.2.1 Изучение каталитических свойств

В таблице 8 представлены результаты каталитических испытаний. В этой реакции синтез 2-фурандикарбоновой кислоты (ФДКК), полученного в результате окисления карбонильной и гидроксильной групп, протекает через образование промежуточного соединения 5-гидроксиметилфуран-2-карбоновой кислоты (ГМФКК), полученного окислением альдегидной группы.

C	Кятялизатор	Конверсия через 2	Селектив	вность, %	Углеродный	
Строка	катализатор	часа, %	ГМФКК	ФДКК	баланс, %	
1	No catalyst	0	0	0	100	
2	No catalyst + NaOH	30 ^a	100	0	31	
3	Au/TiO ₂	97	94	6	95	
4	Au/Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	98	93	7	95	
5	Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂	99	89	11	95	
6	Au/MgO/TiO ₂	99	87	13	95	
7	Au/CeO ₂ /TiO ₂	99	84	16	96	
8	Au/AlOOH-C	99	90	10	95	
9	Au/Al ₂ O ₃ -V	100	88	12	95	
10	Au/AlOOH-S	100	80	20	95	
11	Ag/CeO ₂ /TiO ₂	36	100	0	30	
12	Pd/AlOOH-S	97	50	50	100	
13	Ag/Cp	98	98	2	69	
14	Au/Cp	100	79	21	95	
15	Pd/Cp	99	45	55	97	
16	PdAu/Cp	99	40 (28) ⁶	60 (72)	100 (98)	
17	PdAu/Cp-HNO ₃	99	35 (25)	65 (75)	96 (96)	
18	PdAu/Cp-NH4OH	99	30 (18)	70 (82)	98 (95)	

Таблица 8 - Каталитическое поведение нанесенных Ag, Au, Pd и Pd-Au катализаторов в окислении гидроксиметилфурфурола в щелочной среде

Условия реакции: T = 60 °C, 0.15 М ГМФ в 150 мл H₂O, NaOH/ГМФ = 2 моль/моль, ГМФ/Ме = 200 моль/моль, перемешивание 1100 об/мин, pO₂ = 3 атмосферы; а – данные через 5 часов; б – данные через 6 часов

Скрининг было решено начать с исследованных золотых катализаторов, нанесенных на не модифицированный и модифицированный диоксид титана [126, 130, 136, 137].

Данные системы на основе оксида титана, также как и нанесенные алюминиевые катализаторы показали одинаковый уровень эффективности при получении ФДКК. Это наглядно демонстрируется на Au/La₂O₃/TiO₂ и Au/AlOOH-C: 11 и 10% селективности ФДКК через 2 часа. Таким образом, несмотря на различные свойства (структурные, текстурные, электронные и др.) изученных золотых катализаторов, эти системы оказались малоэффективными в образовании FDCA. Тем не менее, самая высокая селективность в отношении ФДКК (20%) была достигнута для Au / AlOOH-S. Углеродный баланс во всех случаях составлял 95–100%.

Образец Ag/CeO₂/TiO₂, продемонстрировавший высокую активность в исследованиях моих коллег в окислении бетулина и н-октанола [138], также исследовали в окислении гидроксиметилфурфурола. Этот катализатор был менее активен как в отношении конверсии, так и в отношении образования ФДКК. Только 36% гидроксиметилфурфурола было преобразовано в ГМФКК, некоторые неидентифицированные побочные продукты были обнаружены через 2 часа реакции. Это объясняет низкий углеродный баланс, сравнимый с результатами экспериментов без катализатора. Согласно литературным данным, эти неизвестные вещества представляют собой полимерные продукты (гумины), образующиеся в результате разложения гидроксиметилфурфурола, нестабильные в щелочном растворе. Тем не менее, в присутствии активного катализатора, гидроксиметилфурфурол может быстро превращаться в окисленные промежуточные продукты [98, 139], поскольку высокая скорость катализированной реакции превышает разложение. Таким образом, важно разработать высокоактивный катализатор, способный быстро окислять гидроксиметилфурфурол до его термической полимеризации в щелочном растворе, поскольку в отсутствие NaOH реакция не идет.

Некоторые исследования и обзоры [97, 140] показали, что катализаторы на основе Pd более селективны в отношении образования ФДКК при низких температурах, в то время как катализаторы Au, как правило, применяются при высоких температурах. По этой причине было решено синтезировать Pd/AlOOH-S, поскольку золото на этом носителе показало самую высокую активность в образовании ФДКК среди испытанных Au-катализаторов. В результате на палладиевом катализаторе была получена селективность по ФДКК в 2.5 раза выше в сравнении с золотым.

Поскольку достигнутые выходы целевого продукта были неудовлетворительными, следующим шагом был поиск более эффективных носителей для благородных металлов.

Существует большое количество примеров, указывающих на более высокую активность катализаторов на углеродных носителях по сравнению с оксидами [141, 142].

В связи с этим были синтезирован ряд катализаторов, нанесенных на углерод с мезопористой структурой, названный Сибунит. Материал Сибунит, сочетающий в себе свойства графита (прочностные характеристики, коррозионную стойкость) и активных углей (развитая поверхность и др.) является подходящим носителем для катализаторов процессов жидкофазного окисления [143–145].

Монометаллические (Ag, Au и Pd) и биметаллические (Pd-Au) катализаторы были синтезированы методом иммобилизации золя и исследованы в окислении HMF в тех же условиях, описанных выше. Au/Cp показал почти такие же каталитические свойства по сравнению с наиболее активным из всех золотых катализаторов, то есть Au/AlOOH-S. На катализаторе Pd/Cp была получена немного более высокая селективность по ФДКК (55%) по сравнению с Pd/AlOOH-S (S_{FDCA} = 50%). Тем не менее, следует отметить, что наибольшая селективность по ФДКК была достигнута при нанесении металлов на сибунит.

Несколько исследований [96, 97, 146] показали, что катализаторы Au более активны для окисления альдегидных групп, а именно на первой стадии реакции окисления (ГМФ до ГМФКК), тогда как катализаторы на основе Pd более активны для окисления гидроксильных групп. Таким образом, последним шагом в поиске наиболее селективного катализатора для получения ФДКК было использование биметаллических систем - нанесение комбинации палладия и золота на самый эффективный носитель - Сибунит. Как и ожидалось, селективность ФДКК увеличивалась при использовании Pd-Au катализаторов по сравнению с монометаллическими катализаторами.

Каталитические свойства нанодисперсных металлов, нанесенных на углеродные материалы, существенно зависят от предварительной обработки носителя [141, 142]. Стабилизация наночастиц металлов на углеродной подложке затруднена из-за ее химической инертности. Следовательно, требуется предварительная обработка углерода перед его взаимодействием с прекурсорами, чтобы повысить реакционную способность углерода, т.е. усилить взаимодействие между активной фазой и носителем. По этой причине носитель Сибунит был модифицирован растворами азотной кислоты и гидроксида аммония с последующим нанесением биметаллической фазы. Как и ожидалось, активность биметаллического катализатора увеличилась. Более того, этот положительный эффект обеих обработок можно ясно увидеть при начальной каталитической активности.

Таблица 9 - Активность Pd-Au/Сибунит катализаторов с различной обработкой носителя в окислении гидроксиметилфурфурола

Nº	Катализатор	Конверсия через 15	Селекти %	вность,	Выхо	д, %	Углеродный
		минут, %	ГМФКК	ФДКК	ГМФКК	ФДКК	оаланс, %
1	Pd-Au/Cp	83	69	31	57	26	100
2	Pd-Au/Cp-HNO ₃	80	57	43	46	34	100
3	Pd-Au/Cp- NH4OH	93	38	62	31	52	95

Условия реакции: 0.15 М гидроксиметилфурфурола (растворитель – вода, 150 мл), NaOH/субстрат = 2 экв., pO_2 = 3 атм., T = 60 °C, R = 200.

На основе этих многообещающих результатов мы исследовали характеристики биметаллических катализаторов с более длительным временем процесса, до 6 часов. Таким образом, результаты показывают очевидное усиление каталитической активности. Следует отметить, что во всех случаях наблюдались 100% конверсия и 95–98% углеродный баланс.



Рисунок 11 - Влияние обработки Сибунита на окисление гидроксиметилфурфурола



Рисунок 12 - Распределение продуктов при окислении гидроксиметилфурфурола на нанесенных биметаллических катализаторах

Таким образом, полученные результаты демонстрируют положительный эффект обработки Сибунита, особенно при использовании NH4OH. В данной работе максимальный выход ФДКК (Y_{ФДКК} = 76%) был получен на Pd-Au/Cp-NH4OH через 6 ч. В то же время в случае катализатора Pd-Au/Cp-HNO₃ наблюдалась частичная деактивация с течением времени (рисунок 12).

3.2.2 Характеризация катализаторов

Чтобы выявить основные факторы, ответственные за замечательные каталитические свойства, проявляемые этими биметаллическими системами, и, в частности, влияние обработки Сибунита, была проведена серия физико-химических исследований для этих образцов.

Строка	Образец	Площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм
1	Ср	281	0.48	6.1
2	Cp-HNO ₃	329	0.62	6.7
3	Cp-NH4OH	318	0.58	6.4
4	Pd-Au/Cp	327	0.60	6.4
5	Pd-Au/Cp-HNO ₃	313	0.58	6.5
6	Pd-Au/Cp-NH ₄ OH	331	0.62	6.5

Таблица 10 - Текстурные свойства биметаллических катализаторов и соответствующих носителей.

В целом, текстурные свойства трех катализаторов существенно не отличаются друг от друга.

Элементный анализ показал, что осаждение Pd и Au на немодифицированном Сибуните было близко к номинальному; однако содержание Pd и Au на обоих модифицированных носителях оказалось меньше. Вероятно, это может быть связано с изменением точки нулевого заряда из-за модификации Сибунита, которая привела к неполному осаждению биметаллического коллоида. Таким образом, общее содержание Pd-Au в модифицированных образцах Сибунита было на четверть меньше, чем на Pd-Au/Cp.

Таблица 11 - Содержание золота и палладия на нанесенных биметаллических катализаторах

Элемент	PdAu/Cp	PdAu/Cp-HNO3	PdAu/Cp-NH4OH
Pd, масс.%	0.73	0.57	0.56
Аи, масс.%	0.32	0.19	0.20

Рентгеноструктурный анализ катализаторов и их соответствующих носителей не показал изменений в фазовом составе или структуре носителя после нанесения биметаллической системы. Кроме того, не было обнаружено пиков, относящихся к Pd или Au, что указывает либо на малый размер частиц Pd и Au, либо на их рентгеноаморфную структуру. Дифракционные





Рисунок 13 - Спектры РФА для биметаллических катализаторов и соответствующих носителей

Рисунок 14 показывает распределение биметаллических частиц Pd-Au по размерам на поверхности Сибунита, а также соответствующие изображения ПЭМ. Диапазон размеров наночастиц Pd-Au на немодифицированном Сибуните составлял от 3 до 8 нм, а средний размер частиц 3,9 нм. Модификация Сибунита HNO₃ или NH₄OH не привела к существенному изменению распределения биметаллических частиц и их среднего размера. Таким образом, PdAu/Cp-NH₄OH составлял 4,0 нм с диапазоном 2-8 нм, в то время как PdAu/Cp-HNO₃ показал несколько более крупные частицы в диапазоне 3-10 нм со средним размером 4,2 нм.



PdAu/Cp-HNO₃

з 4 5 6 7 8 Размер частиц нм

 $D_m = 4.2 \text{ nm}$ Sd=0.9

> 9 10

Количество частиц %

50

> 1 2



(a)









(B)

Рисунок 14 - Распределение наночастиц металлов и ПЭМВР для биметаллических катализаторов

Метод РФЭС был использован для изучения электронных состояний палладия, золота, кислорода, углерода и азота для рассматриваемых биметаллических систем (рисунок 15).



Рисунок 15 - РФЭ спектры Pd3d, Au4f, O1s, C1s и O1s пиков для Pd-Au/Cp, Pd-Au/Cp-HNO₃ и Pd-Au/Cp-NH₄OH катализаторов (1 из 2)



Рисунок 15 (2 из 2)

Анализ спектров Pd3d показал (рисунок 15, а-в), что на поверхности всех катализаторов палладий присутствует в трех состояниях Pd^0 , PdO и PdO₂ с энергиями связи (Pd3d5/2) 335,9 - 336,1, 337,7 - 337,8 и 338,7 эВ, соответственно. Энергии связи (ЭС) 335,9 и 336,0 эВ, отнесенные в данном исследовании к Pd^0 , превышают стандартное значение ЭС, характеризующее состояние Pd^0 (335,4 эВ), на 0,5 и 0,6 эВ. Это указывает на наличие высокодисперсных частиц металла на поверхности исследуемых образцов, для которых возможно смещение в сторону более высоких энергий связи вплоть до 1 эВ [98, 140, 149, 150]. Вклад различных электронных состояний палладия, обнаруженных на поверхности исследуемых катализаторов, представлен в таблице 6. Как видно, соотношение между различными состояниями палладия примерно одинаково для большинства исследованных катализаторов. При этом общая поверхностная концентрация палладия для образца, модифицированного NH4OH (табл. 12), является самой высокой среди исследуемых образцов, а именно 1,6 ат.%, тогда как для других образцов это значение варьируется в пределах 1,2-1,3 ат.%.

Катанизатар			Элемент		
катализатор	C1s	O1s	N1s	Pd3d	Au4f
Pd-Au/Cp	95.4	2.9	0.06	1.3	0.3
Pd-Au/Cp-HNO ₃	94.3	4.0	0.14	1.2	0.3
Pd-Au/Cp-HN ₄ OH	93.8	3.9	0.26	1.6	0.5

Таблица 12 - Концентрация элементов на поверхности катализаторов (ат.%)

Золото на поверхности всех катализаторов находится в двух состояниях Au⁰ и Au⁺ с энергиями связи (Au4f7/2) 84,1-84,2 и 85,2-85,4 эВ, соответственно (рис. 15, г-ж). Соотношение между этими состояниями незначительно меняется при модификации поверхности Сибунита (Таблица 13). Однако наибольший вклад моновалентного золота был обнаружен в Pd-Au/Cp-NH4OH. Следует также учесть, что поверхностная концентрация золота для этого образца превышает значения для других катализаторов (табл. 12).

Таблица 13 - Влияние функционализации носителя на вклад в различные электронные состояния Pd и Au на поверхности катализаторов

Karauuzaran	Относительно	ре содержание Р	Относительное содержание Au ^(0 или 1+) , %		
Karamsarop	Pd ⁰	Pd ²⁺	Pd ⁴⁺	Au ⁰	Au ⁺
	(335.9 -336,1) B)	(337.7 – 337.8) B)	(338.7)B)	(84.1-84.2 3 B)	(85.2 – 85.4 3B)
Pd-Au/Cp	84	11	5	92	8
Pd-Au/Cp-HNO ₃	83	10	7	91	9
Pd-Au/Cp-HN ₄ OH	83	12	5	88	12

Пик O1s может быть разложен на четыре состояния (рис. 15, 3-к) для всех исследованных катализаторов, содержащих на поверхности кислород, входящий в состав карбонильных групп с энергией связи 531.5-531.6 эВ (C=O); атомы кислорода, связанные с атомами углерода одинарной связью с энергией связи 532.5-532.7 эВ (C-O); атомы кислорода в гидроксильных группах с энергией связи 533.7-533.9 эВ (C-OH) и в карбоксильных группах и/или адсорбированной воде с энергией связи 535.0 535.1 эВ (O в H₂O или COOH) [141–143]. Относительный вклад каждого типа кислорода представлен в таблице 14. Так, основной вклад вносит кислород, связанный с атомом углерода одинарной связью (50% в Pd-Au/Cp), его содержание несколько увеличивается после осаждения биметаллов на модифицированный Сибунит. Наибольший вклад С-O (59%) обнаружен в Pd-Au/Cp-HNO₃, тогда как для Pd-Au/Cp-NH4OH он находится на промежуточном уровне (53%). Вклад кислорода, связанного с водородом и углеродом (гидроксильная группа), максимален для Pd-Au/Cp и Pd-Au/Cp-NH4OH, тогда как при осаждении биметаллической системы на Cp-HNO₃ он снижается до 40%. Минимальный вклад кислорода (11%), связанного с углеродом двойной связью (C=O), наблюдается для катализатора Pd-Au/Cp-NH4OH. Содержание

кислорода в гидроксильной группе для образцов Pd-Au/Cp и Pd-Au/Cp-HNO₃ составляет 16 и 18%, соответственно. Количество кислорода в виде адсорбированной воды и/или карбоксильных групп (О в H₂O или COOH) примерно одинаково и колеблется в пределах 6 - 8% для всех исследованных образцов. Отдельно следует отметить несколько повышенное содержание поверхностной концентрации кислорода (3,9-4%) у модифицированных образцов по сравнению с содержанием O1s (2,9 at%) в Pd-Au/Cp.

	Относительное содержание кислорода, %							
Катализатор	C=O (531.5 - 531.6 3B)	C-O (532.5 – 532.7 3B)	С-ОН (533.7 – 533.9 эВ)	О в H ₂ O или СООН (535.0 – 535.1 эВ)				
Pd-Au/Cp	14	50	28	6				
Pd-Au/Cp-HNO ₃	18	59	17	6				
Pd-Au/Cp-NH4OH	11	53	28	8				

Таблица 14 - Влияние функционализации носителя на вклад в различные электронные состояния кислорода на поверхности катализаторов

С1s спектр (рис. 15, к-м) может быть деконволютирован на четыре компонента, характеризующие состояние углерода в: С-С (284,8 эВ), С-ОН (285,5-285,7 эВ), С=О (286,8-287,0 эВ) и О-С=О (288,5-288,7 эВ) [96, 143, 146]. Исключение составляют модифицированные образцы, в которых состояние О-С=О углерода отсутствует. На основании анализа вклада различных состояний углерода (табл. 15) можно сделать следующие выводы: основной вклад вносит С-С, относительное содержание углерода в этом состоянии варьируется от 72 до 78%; содержание углерода в кислородсодержащих функциональных группах находится в диапазоне 18 - 22%. Резюмируя, модификация поверхности Сибунита или введение золота наряду с палладием оказывает незначительное влияние на изменение вклада углерода различных состояний.

Таблица 15 - Влияние функционализации носителя на вклад в различные электронные состояния углерода на поверхности катализаторов

	Относительное содержание углерода, %							
Катализатор	С-С (284.8 эВ)	C-O/C-N (285.5 – 285.6 3 B)	C=O/N-C=O (286.7 – 286.9 3 B)	O-C=O (288.7 – 288.8 3B)	π-π [*] (291.0 – 291.2 э B)			
Pd-Au/Cp	72	21	6	4	1			
Pd-Au/Cp-HNO ₃	78	18	4	4	0			
Pd-Au/Cp-NH4OH	74	22	4	6	0			

На рисунке 16 и в таблице 15 представлены данные по распределению и концентрации кислотно-основных сайтов на поверхности носителей и соответствующих катализаторов, индикаторным Гаммета. Анализ полученных определенные методом результатов свидетельствует о преобладании кислотно-основных центров Бренстеда (БКЦ и БОЦ) на поверхности всех исследованных образцов. Концентрация кислотных и основных центров Льюиса (ЛКЦ и ЛОЦ) не изменилась как после модификации сибунита, так и после нанесения палладия и золота на всех носителях. Характер распределения БКЦ и БОЦ также несколько изменяется при модификации сибунита NH4OH и/или после осаждения биметаллической системы на Ср и Ср-NH₄OH (рис. 7а и в). Однако после модификации Сибунита HNO₃ (рис. 76) концентрация БКЦ и БОЦ уменьшается почти в два раза по сравнению с немодифицированным носителем, а после осаждения Pd и Au на Cp-HNO₃, наоборот, количество этих центров увеличивается почти до значений как для Pd-Au/Cp и Pd-Au/Cp-NH4OH.

Образец										
Индикатор	рКа	Cr	DdAu/Cr	Cp-	PdAu/Cp	Cp-	PdAu ₂ /Cp			
-	-	Ср	PaAu/Cp	HNO3	-HNO ₃	NH4OH	- NH4OĤ			
ЛОЦ										
2-нитроанилин	-0.29	13.7	13.4	14.3	14.3	14.4	13.5			
БКЦ										
2,4,6-	0.71	7.0	6.0	6.0	7.0	6.0	6.0			
тринитрофенол	0.71	7.0	0.9	0.9	7.0	0.9	0.9			
Бриллиантовый	1 30	35	35	29	33	3.0	33			
зеленый	1.50	5.5	5.5	2.7	5.5	5.0	5.5			
3-нитроанилин	2.50	6.7	7.0	3.3	6.9	6.8	6.3			
Метиловый	3 46	6.6	71	0	72	0	74			
оранжевый	0.40	0.0	/.1	0	1.2	0	7.1			
Метиловый	5.00	6.8	6.2	2.6	6.5	7.1	6.4			
красный		0.0	0.12		0.0					
Бромкрезол	6.40	2.2	0.3	0	0.3	2.0	0.4			
пурпурныи		22.0	21.0	1(8	21.0	25.0	20.5			
<u> </u>		32.8	<u> </u>	16.7	31.2	25.8	30.7			
10	0.45	14.0	БОГ	1	0.0	12.0	141			
Катехол	9.45	14.9	14.2	1.2	9.9	13.0	14.1			
Нильскии	10.50	3.2	3.6	3.3	3.4	3.1	3.5			
голубой	10.00	0.2	0.0	10.0	7.0	7.6	0.7			
Тропеолин ОО	12.00	8.3	8.9	10.9	7.9	/.6	8./			
Σ		26.4	26.7	15.4	21.2	23.7	26.3			
ЛКЦ										
2,4-	17.20	9.0	8.3	8.7	8.1	8.8	8.8			
динитротолуол										
		01.0	ИЮ	. U	74.0	70 7	70.2			
Σ		81.9	79.4	55.1	/4.8	72.7	79.3			

Таблица 16 – Содержание кислотно-основных центров на поверхности катализаторов и соответствующих носителей



Рисунок 16 - Распределение кислотно-основных центров на поверхности Pd-Au/Cp (a), Pd-Au/Cp-HNO₃ (b) и Pd-Au/Cp-NH₄OH (c) катализаторов и соответствующих носителей

Полученные результаты морфологии, текстурных, структурных, электронных и кислотноосновных свойств не показали значительных изменений для исследованных биметаллических катализаторов. Однако, если мы сравним данные по содержанию азота (ароматические амины, пирирдины, четырёхвалентный азот) и относительному содержанию двухвалентного палладия и, в частности, одновалентного золота с селективностью к ФДКК, то можно наблюдать следующую корреляцию: чем выше содержание азота, причем в форме основной группы, тем выше содержание Pd^{2+} и Au⁺, которые являются активными центрами для получения дикарбоновой кислоты, как предполагается в некоторых исследованиях. В одном из них обнаружили корреляцию между структурой и активностью и продемонстрировали, что легированные гетероатомами носители увеличивают долю поверхностных частиц Pd^{2+} , которые играют решающую роль в снижении энергий активации как превращения гидроксиметилфурфурола, так и образования ФДКК. В то же время положительно заряженные наночастицы Au притягивают ионы OH⁻, что приводит к увеличению активности дегидрирования (последняя стадия образования ФДКК).

62

№	Катализатор	Содержание	Содержани %	е металлов, ⁄о	Выход ФДКК через	
		азота, ат. %	Pd ²⁺	Au ⁺	2 4aca , %	
1	Pd-Au/Cp	0.06	9	7	59	
2	Pd-Au/Cp-HNO ₃	0.14	10	9	62	
3	Pd-Au/Cp-NH4OH	0.26	12	12	67	

Таблица 16 - Связь между структурными и электронными свойствами катализаторов и результатами каталитических испытаний

Таким образом, наиболее активный катализатор имеет наибольший вклад Pd^{2+} и Au^+ и, что особенно важно, повышенное количество гетероатомов азота, сравнимое с содержанием золота в образцах (\approx 0,3 ат.%). Присутствие аминного азота на поверхности углерода может влиять на электронное состояние активных участков (Pd^{2+} и Au^+). В свою очередь, азотсодержащие группы способствовали проявлению основных свойств, что также могло благоприятствовать образованию дикарбоновой кислоты. Однако для детального понимания промотирующего эффекта функционализации азотом необходимо более глубокое изучение этих и новых катализаторов на основе благородных металлов, нанесенных на Сибунит, модифицированный азотсодержащими группами. Кроме того, при анализе зависимости каталитической активности от среднего размера биметаллических наночастиц, на первый взгляд, корреляция между этими параметрами отсутствует. Анализ полученных данных и сравнение их с литературными позволяет предположить, что в настоящем исследовании наблюдается аналогичная зависимость каталитической активности от среднего размера биметаллических наночастиц. Таким образом, окисление гидроксиметилфурфурола до ФДКК является чувствительной к структуре реакцией, требующей оптимального размера биметаллических наночастиц около 4 нм.

Отдельно следует отметить, что возможной причиной наблюдаемой деактивации для Pd-Au/Cp-HNO₃ является агломерация наночастиц, а также уменьшение количества ионов золота и палладия. То есть, предварительная обработка кислотой отрицательно влияет на стабилизацию Pd и Au наночастиц, что в конечном итоге приводит к частичной потере активности. Тот же эффект наблюдали и в других исследованиях. В то же время, восстановление Au⁺ и Pd²⁺ до металлического состояния может быть причиной наблюдаемой потери активности из-за того, что обратный переход металла в ионное состояние невозможен для крупных наночастиц.

Выводы к главе 3

1. Золотые катализаторы оказались высокоэффективными в окислении глицерина в присутствии NaOH. Сочетание малого размера частиц (менее 2 нм), высокой концентрации центров Au¹⁺ и высокой концентрации основных групп носителя необходимо для наиболее эффективного окисления глицерина на нанесенных золотых катализаторах;

2. Замена NaOH на щелочноземельные оксиды (CaO, SrO и MgO) не способствовала повышению активности, но привела к образованию свободных карбоновых кислот, в отличие от солей, образующихся в случае использования NaOH;

3. Интенсивная агрегация наночастиц Au в процессе реакции приводит к снижению селективности по тартронату, что может указывать на существенную дезактивацию катализаторов, препятствующую дальнейшему окислению глицериновой кислоты в тартроновую. Данный процесс наименее выражен для образцов, модифицированных оксидами Ce и Mg;

4. Выявлен положительный эффект от модифицирования Сибунита HNO₃ или NH₄OH для получения фурандикарбоновой кислоты на биметаллических катализаторах. На селективность влияет количество азота на углеродном носителе, обнаруженное после обеих обработок;

5. Также следует отметить, что наиболее активным электронным состоянием золота (активным центром) являются однозарядные ионы Au¹⁺, а основные центры носителя промотируют катализатор в изучаемых процессах;

6. Несмотря на очень серьезные отличия в составе катализатора и структуре реагентов, обнаружены прямые аналогии в проявлении каталитических свойств золота в изучаемых процессах жидкофазного окисления глицерина и ГМФ: а) наиболее активным электронным состоянием золота (активным центром) являются однозарядные ионы Au^{1+} ; б) основные центры носителя промотируют катализатор в изучаемых процессах.

ГЛАВА 4. ПАЛЛАДИЕВЫЕ И ЗОЛОТО-ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ ФУРФУРАЛЯ

4.1 Изучение каталитических свойств

В данном исследовании процесс гидрирования фурфураля был использован в качестве модельной реакции из-за широкого спектра возможных продуктов, что позволяет наглядно продемонстрировать возможность варьирования селективности путем изменения химии поверхности. Кроме того, при гидрировании фурфураля можно получить органические соединения, такие как фурфуриловый спирт (ФС), тетрагидрофурфуриловый спирт (ТГФС), 2-метилфуран (2-МФ) и 2-метилтетрагидрофуран (2-МТГФ), которые являются альтернативными источниками органических веществ [151]. Продукты гидрирования фурфураля востребованы в качестве экологически чистых растворителей, в промышленности полимеров и покрытий, топливных добавок, фармацевтических препаратов и т.д. [105–107]. В таблице 17 и на рисунках 17 и 18 представлены результаты гидрирования фурфураля на различных гетерогенных катализаторах при 50 °С и 5 бар Н₂.

		Конверсия через 5 ч, %	Селективность при 70 % конверсии, %							
№	Катализатор		ФС	ТГФС	2-МФ	2-МТГФ	ИПФЭ	Прочее		
1	Pd/Cp	80	33	3	2	0	51	11		
2	Pd/Cp-butyl	93	55	18	3	0	22	2		
3	Pd/Cp-COOH	96	27	4	2	0	27	41		
4	Pd/Cp-NH ₂	66	1	0	0	0	62	37		
5	Pd-Au/Cp	97	26	2	2	0	69	1		
6	Pd-Au/Cp-butyl	75	74	5	3	0	14	4		
7	Pd-Au/Cp-COOH	97	54	7	6	0	32	1		
8	Pd-Au/Cp-NH ₂	49	31	3	1	0	16	49		

Таблица 17 – Каталитические результаты гидрирования фурфураля

ФС – фурфуриловый спирт; ТГФС – тетрагидрофурфуриловый спирт; 2-МФ – 2-метилфуран; 2-МТГФ – 2-метилтетрагидрофуран; ИПФЭ – изопропиловый фурфуриловый эфир; прочее - фуран, тетрагидрофуран, 1,2-пентандиол и т.д.

Условия реакции: 0.3 М раствор фурфураля в 10 мл изопропилового спирта, навеска катализатора 0,0645 г (Pd/фурфураль = 1:500 моль/моль; PdAu/фурфураль = 1:580 моль/моль), температура реакции 50 °C; давление 5 бар H₂; время реакции 5 ч.; перемешивание 1000 об/мин.



Рисунок 17 – Конверсия фурфураля в процессе гидрирования на различных катализаторах. Условия реакции: 0.3 М раствор фурфураля в 10 мл изопропилового спирта, навеска катализатора 0,0645 г (Pd/фурфураль = 1:500 моль/моль; PdAu/фурфураль = 1:580 моль/моль), температура реакции 50 °C; давление 5 бар H₂; время реакции 5 ч.; перемешивание 1000 об/мин.



Рисунок 18 – Эволюция во времени каталитического гидрирования фурфураля: (a) – фурфуриловый спирт; (б) – тетрагидрофурфуриловый спирт; Условия реакции: 0.3 М раствор фурфураля в 10 мл изопропилового спирта, навеска катализатора 0,0645 г (Pd/фурфураль = 1:500 моль/моль; PdAu/фурфураль = 1:580 моль/моль), температура реакции 50 °C; давление 5 бар H₂; время реакции 5 ч.; перемешивание 1000 об/мин (1 из 2)



Рисунок 18 – Эволюция во времени каталитического гидрирования фурфураля; (в) – 2метилфуран; (г) – 2-метилтетрагидрофуран; (д) – изопропиловый фурфуриловый эфир; (е) – неидентифицированные продукты.

Условия реакции: 0.3 М раствор фурфураля в 10 мл изопропилового спирта, навеска катализатора 0,0645 г (Pd/фурфураль = 1:500 моль/моль; PdAu/фурфураль = 1:580 моль/моль), температура реакции 50 °C; давление 5 бар H₂; время реакции 5 ч.; перемешивание 1000 об/мин (2 из 2)



Рисунок 19 - Схематическое изображение процесса гидрирования фурфураля

Самая высокая конверсия фурфураля (96-97%) была достигнута на Pd/Cp-COOH, Pd-Au/Cp-COOH и Pd-Au/Cp (Таблица 17, № 3, 5 и 7, Рисунок 17). Однако, несмотря на высокую активность (конверсия фурфураля), селективность по желаемым продуктам (фурфуриловый спирт, тетрагидрофурфуриловый спирт, 2-метилфуран, 2-метилтетрагидрофуран) на этих катализаторах не превышала 67% (Таблица 17, № 3, 5 и 7, Рисунок 18). Следует отметить, что для Pd/Cp-COOH более 40% продуктов реакции были неидентифицированы (Таблица 17, № 3, Рисунок 18), а для Pd-Au/Cp основным продуктом гидрирования был изопропиловый фурфуриловый эфир, образующийся в результате взаимодействия субстрата (фурфураля) с растворителем (изопропиловым спиртом) (Таблица 17, № 5, Рисунок 18). Для Pd/Cp конверсия фурфураля составила 80% (Таблица 17, № 1, Рисунок 18), а распределение продуктов реакции для этого образца было аналогично Pd-Au/Cp (Таблица 17, № 5, Рисунок 18). В случае монометаллического катализатора, модифицированного бутиловыми группами, конверсия фурфураля составила 93% с широким распределением продуктов реакции, среди которых селективности по фурфуриловому и тетрагидрофурфуриловому спиртам составили 55% и 18%, соответственно (Таблица 17, № 2, Рисунок 18). При нанесении золота наряду с палладием было отмечено резкое изменение селективности, при этом основным продуктом реакции стал фурфуриловый спирт (Таблица 17, № 6, Рисунок 18). В целом, оценивая распределение продуктов реакции при одинаковом уровне конверсии (70%), данный катализатор оказался

наиболее селективным в отношении желаемых продуктов по сравнению с другими исследуемыми образцами. В то же время следует отметить, что этот образец имел самую низкую конверсию фурфураля (75%) среди исследованных катализаторов. Наименее активными и селективными были катализаторы на основе Pd и Pd-Au HЧ, нанесенных на Сибунит, модифицированный аминогруппами (Таблица 17, № 4 и 8, Рисунок 18). Наибольшая конверсия, достигнутая для этих образцов, составила 66%. Биметаллический катализатор более селективен в отношении основных продуктов, но менее активен, чем соответствующий монометаллический катализатор.

4.2 Характеризация катализаторов

4.2.1 ИК-Фурье спектроскопия

Схема функционализации показана на рисунке 20. Модификация поверхности бутилфенильными, аминофенильными и карбоксифенильными группами была подтверждена методом ИК-Фурье спектроскопии. ИК-Фурье спектр Ср демонстрирует полосы колебаний, связанные с графитовой структурой углерода (связь C=C при 1600 см⁻¹, группа CH₃ при 1440-40 см⁻¹). После модификации появились новые полосы колебаний, связанные с ковалентным присоединением амино, карбоксильных или бутиловых групп, связанные с валентными колебаниями C=O (1700 см⁻¹), бутиловой алифатической связью (1100-1250 см⁻¹) и связью C-N (1300-1100 см⁻¹) (рис. 21).



Рисунок 20 - Схема модифицирования носителя диазониевыми солями и иммобилизации наночастиц палладия и золота



Рисунок 21 - ИК-спектр Ср, Ср-СООН, Ср-butyl и Ср-NH2

4.2.2 Элементный анализ

Содержание палладия и золота (Таблица 2) определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Представленные данные показывают, что содержание Pd и Au близко к номинальным значениям для всей серии катализаторов.

Таблица 18 - Содержание палладия и золота в катализаторах

L'ara avaaran	Содержание элемента, %					
Катализатор	Pd	Au*				
Номинальное значение	0,7 - 1	0-0,3				
Pd/Cp	0,72	0				
Pd-Au/Cp	0,73	0,32				
Pd/Cp-COOH	0,93	0				
Pd-Au/Cp-COOH	0,63	0,36				
Pd/Cp-butyl	0,71	0				
Pd-Au/Cp-butyl	0,58	0,42				
Pd/Cp-NH ₂	0,92	0				
Pd-Au/Cp-NH ₂	0,78	0,28				

* - измерено при помощи ЭДС

4.2.3 Рентгенофазовый анализ

Для изучения фазового состава исследуемых каталитических систем и соответствующих носителей был использован метод РФА (рис. 22). Анализ спектров показал отсутствие рефлексов характерных для палладия и золота для всех исследуемых образцов, за исключением Pd/Cp. Для последнего на рентгенограмме были обнаружены максимумы при $2\theta = 40,1^{\circ}, 46,6^{\circ}$ и $68,1^{\circ},$ характерные для палладия с гранецентрированной кубической решеткой [152]. Появление рефлекса для Pd/Cp, вероятно, связано с неоднородным распределением Pd HЧ на поверхности носителя, что приводит к их локальному накоплению, о чем свидетельствуют карты ЭДС (рис. 23). Отсутствие рефлексов на рентгенограммах остальных образцов, вероятно, является следствием малого размера частиц палладия и золота в исследуемых системах, меньше 3-4 нм (меньше порога чувствительности метода РФА), или их рентгеноаморфной структуры. Рефлексы, принадлежащие носителю ($2\theta = 25.7, 44.3$) соответствуют углеродным нанотрубкам, что согласуются с литературными данными [147, 148].



Рисунок 22 - РФА спектры катализаторов и соответствующих носителей

4.2.4 Текстурные свойства

Согласно данным, представленным в Таблице 19, удельная площадь поверхности (S_{BET}) в результате модифицирования Сибунита карбоксильными, бутильными и аминогруппами

снижается на 26, 12 и 16%, соответственно (Таблица 19, № 1, 4, 7 и 10). Принимая во внимание, что среднее сечение молекулы азота равно 3,2 Å, то наличие функциональных групп на входе в пору будет препятствовать заполнению пор газом, тем самым приводя к снижению доступной для адсорбции поверхности [153–155]. При этом, наиболее выраженно такой эффект будет наблюдаться для пор диаметром менее 2 нм. Не менее важную роль в проявлении этого эффекта, также будет играть природа функциональной группы. В настоящем исследовании этот эффект наглядно продемонстрирован на примере уменьшения удельной поверхности микро- и мезопор, а также увеличения среднего размера мезопор, свидетельствующего о блокировки мелких мезопор (Таблица 19). Отдельно следует отметить, что в случае модифицирования Сибунита карбоксильными группами, все микропоры становятся не доступны для молекул азота (Таблица 19, № 4).

Нанесение палладия на поверхность немодифицированного и модифицированного карбоксильными группами Сибунита приводит к увеличению S_{BET} на 10 и 8 %, соответственно, по сравнению соответствующими носителями (Таблица 19, № 1, 2, 4 и 5). Увеличение удельной поверхности после осаждения палладия может свидетельствовать о малом размере наночастиц Pd (Pd HЧ), дефектной структуре HЧ, а также их равномерном распределении по поверхности носителя, тем самым предоставляя новые центры адсорбции. В случае носителя, модифицированного бутильными группами, нанесение палладия незначительно изменяет значение удельной площади поверхности по сравнению с соответствующим носителем (Таблица 19, № 7 и 8). При нанесении палладия на Сибунит, модифицированный аминогруппами, удельная поверхность не изменяется (Таблица 19, № 10 и 11).

Биметаллические катализаторы характеризуются большей S_{BET} по сравнению с соответствующими монометаллическими катализаторами и носителями (Таблица 19, № 3, 6, 9 and 12). Это может быть следствием формирования дополнительных центров адсорбции, обусловленных равномерным распределением и малым размером Pd-Au HЧ. Следует также принять во внимание возможное изменение поверхности носителей под действием реагентов, используемых в процессе синтеза катализаторов.

№	Образец	Удельная площадь поверхности, м ² г ⁻¹	Удельная площадь мезопор, м ² г ⁻¹	Удельная площадь микропор, м ² г ⁻¹	Объём мезопор, см ³ г ⁻¹	Объём микропор, см ³ г ⁻¹	Размер мезопор, нм	Размер микропор, нм
1	Ср	281	310	7	0.48	0.003	6.2	1.9
2	Pd/Cp	314	357	5	0.59	0.002	6.6	2.0
3	Pd-Au/Cp	327	368	5	0.60	0.003	6.5	2.0
4	Cp-COOH	209	264	-	0.45	-	6.8	-

Таблица 19 - Текстурные свойства носителей и соответствующих катализаторов
5	Pd/Cp- COOH	228	280	2	0.45	0.001	6.4	1.9
6	Pd-Au/Cp- COOH	252	302	4	0.52	0.002	6.9	1.9
7	Cp-butyl	246	307	4	0.53	0.002	6.9	1.8
8	Pd/Cp-butyl	237	299	3	0.49	0.002	6.5	1.8
9	Pd-Au/Cp- butyl	258	321	3	0.52	0.001	6.5	1.8
10	Cp-NH ₂	235	294	4	0.48	0.002	6.5	1.8
11	Pd/Cp-NH ₂	235	291	3	0.48	0.002	6.0	1.6
12	Pd-Au/Cp- NH ₂	274	326	6	0.48	0.003	5.9	1.8

Продолжение таблицы 19

Для всех исследуемых катализаторов (Таблица 19, № 2, 3, 5, 6, 8, 9, 11 и 12) значения среднего размера и объема микро- и мезопор варьируются в пределах от 1,8 до 2,0 нм и от 5,9 до 6,9 нм, от 0,001 до 0,003 см³г⁻¹ и от 0,45 до 0,60 см³г⁻¹, соответственно. При этом наблюдаемые изменения в размерах и объемах пор могут быть обусловлены воздействием используемых для синтеза катализаторов реагентов, а также блокированием пор наночастицами металлов, которые в свою очередь могут служить новыми центрами адсорбции.

4.2.5 Кислотно-основные свойства

В Таблице 20 представлены данные о распределении и концентрации кислотно-основных центров на поверхности носителей и соответствующих катализаторов.

Льюисовские основные центры (ЛОЦ) – наибольшее содержание ЛОЦ было выявлено на поверхности образцов, модифицированных аминогруппами, включая носитель и соответствующие моно- и биметаллические катализаторы, далее следуют немодифицированные образцы, модифицированные карбоксильными группами, за исключением носителя, и образцы, содержащие бутильные группы. При этом в рамках одной группы образцов, концентрация ЛОЦ практически не изменяется.

Бренстедовские кислотные центры (БКЦ) – наибольшее содержание БКЦ было выявлено на поверхности немодифицированных и модифицированных аминогруппами образцах, за исключением Cp-NH₂, далее следуют образцы, модифицированные карбоксильными и бутильными группами. При этом концентрация БКЦ для немодифицированных образцов слабо варьируется между носителем и соответствующими катализаторами. Для модифицированных карбоксильными и аминогруппами концентрация БКЦ возрастает после осаждения палладия или биметаллической Pd-Au системы. Для образцов, содержащих бутильную группу, концентрация БКЦ уменьшается после нанесение палладия или биметаллической системы.

Бренстедовские основные центры (БОЦ) - наибольшее содержание БОЦ было выявлено на поверхности немодифицированных образцов. При этом, концентрация БОЦ как для носителя, так и для соответствующих моно- и биметаллических катализаторов практически одинаковая. Далее по содержанию БОЦ следуют образцы, модифицированные карбоксильными и бутильными группами. Концентрация БОЦ на поверхности этих образцов возрастает в ряду: носители < монометаллические катализаторы < биметаллические катализаторы. В случае образцов, модифицированных аминогруппами, наибольшее содержание БОЦ наблюдается на поверхности носителя, после осаждения палладия или биметаллической системы оно уменьшается более чем в 2 раза.

Льюисовские кислотные центры (ЛКЦ) - наибольшее содержание ЛКЦ было выявлено на поверхности немодифицированных и модифицированных аминогруппами образцах. При этом концентрация ЛКЦ слабо изменяется после модифицирования Сибунита аминогруппами или осаждения палладия и биметаллической Pd-Au системы. Для образцов, содержащих бутильную ЛКЦ функциональную группу, концентрация увеличивается В ряду: носитель <монометаллический катализатор < биметаллический катализатор. Модифицирование Сибунита карбоксильными группами приводит к практически полному исчезновению ЛКЦ. Однако, после осаждения палладия их концентрация возрастает в 11 раз, в тоже время нанесение биметаллической системы приводит к увеличению концентрации ЛКЦ всего в 2,3 раза по сравнению с соответствующим носителем.

Таблица 20 - Содержание кислотно-основных центров на поверхности исследуемых катализаторов и соответствующих носителей (q, мкмоль/г): 1 – Cp; 2 - Pd/Cp; 3 – Pd-Au/Cp; 4 – Cp-COOH; 5 - Pd/Cp-COOH; 6 – Pd-Au/Cp-COOH; 7 – Cp-butyl; 8 – Pd/Cp-butyl; 9 – Pd-Au/Cp-butyl; 10 - Cp-NH₂; 11 – Pd/Cp-NH₂; 12 – Pd-Au/Cp-NH₂

nKa							Образ	ец				
P	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ЛОЦ												
-0.29	13.7	14.5	13.4	5.9	13.8	13.3	10.9	11,5	10.3	14.3	14.5	14
						Бŀ	СЦ					
0.71	7.0	6.8	6.9	5.1	5.1	5.7	4.9	6.1	7.0	7.2	7.2	7.1
1.30	3.5	2.6	3.5	2.0	3.4	3.4	2.0	1.6	2.0	3.1	2.7	3.6
2.50	6.7	7.1	7.0	0.0	2.5	4.5	5.6	1.7	2.8	0.1	5.9	5
3.46	6.6	6.7	7.1	7.1	5.8	7.3	6.9	6.1	6.4	7.2	7	7

Продолжение таблицы 20

5.00	6.8	6.7	6.2	7.3	6.5	6.7	6.5	5.7	5.9	2.4	5.5	5.4
6.40	2.2	1.9	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.4	0.5	2	2.1
Σ	32.8	31.8	31.0	21.6	23.4	27.7	26.0	21.3	24.5	20.5	30.3	30.2
БОЦ												
9.45	14.9	14.4	14.2	4.2	6.8	9.9	6.1	9.2	10.3	13.2	0.8	0.5
10.50	3.2	3.6	3.6	3.1	3.4	3.1	3.3	3.0	2.7	3	2.9	3
12.00	8.3	7.2	8.9	6.3	7.8	7.7	5.9	5.6	8.2	9.4	8.4	8.7
Σ	26.4	25.2	26.7	13.6	18.0	20.7	15.3	17.8	21.2	25.6	12.1	12.2
ЛКЦ												
17.20	9.0	7.8	8.3	0.4	4.3	0.9	6.5	8.4	9.6	8.2	7.7	8.1
ИТОГО												
Σ	81.9	79.3	79.4	41.5	59.5	62.6	58.7	59	65.6	68.6	64.6	64.5

Анализ полученных результатов указывает на преобладание кислотных и основных центров Бренстеда (БКЦ и БОЦ) на поверхности всех исследуемых образцов. При этом в случае немодифицированных образцов, концентрация всех типов центров слабо варьируется между носителем и соответствующими моно- и биметаллическими катализаторами. В тоже время для модифицированных носителей наблюдается перераспределение кислотных и основных центров после нанесения на их поверхность палладия или биметаллической Pd-Au системы. При этом характер изменения кислотно-основных свойств зависит от природы функциональной группы (СООН, butyl или NH₂).

4.2.6 Анализ морфологии поверхности катализаторов

На Рисунке 23 представлены ПЭМ изображения и ЭДС спектры исследуемых катализаторов, а также гистограммы распределения наночастиц палладия и биметаллических Pd-Au наночастиц на поверхности этих катализаторов.

Диапазон распределения Pd HЧ, как на поверхности немодифицированного, так и модифицированного бутильными, карбоксильными и аминогруппами Сибунита, примерно одинаковый и составляет от 2 до 9 нм со средним размером Pd HЧ: 4,2 нм для Pd/Cp и Pd/Cp-СООН катализаторов, 4,6 нм для Pd/Cp-butyl и 4,4 нм для Pd/Cp-NH₂. Биметаллические катализаторы характеризуются меньшим средним размером наночастиц и более узким их распределением по сравнению с соответствующими монометаллическими системами. Наименьший средний размер НЧ был обнаружен на поверхности Pd-Au/Cp-butyl образца, а именно 3,2 нм. Средний размер Pd-Au HЧ в случае Pd-Au/Cp, Pd-Au/Cp-COOH и Pd-Au/Cp-NH₂ катализаторов составил 3,9, 3,6 и 3,4 нм, соответственно. Возможным объяснением образования НЧ меньшего размера, в случае биметаллических катализаторов, может служить более короткая длина связи металл-металл для Pd-Au (2.50 Å) по сравнению с длинной связи для Pd-Pd (2.74 Å), что в свою очередь, приводит к формированию НЧ с более плотноупакованной кристаллических Pd-Au HЧ являются ЭДС спектры.



Рисунок 23 – ПЭМ изображения и ЭДС спектры исследуемых катализаторов (1 из 3)



Рисунок 23 (2 из 3)



Рисунок 23 (3 из 3)

Для исследования электронного состояния палладия, золота (в случае биметаллических катализаторов), кислорода и углерода на поверхности исследуемых материалов был использован метод РФЭС.

Рd3d РФЭ спектры представлены на Рисунке 24. Анализ спектров показал, что на поверхности всех катализаторов палладий присутствует в трех состояниях Pd⁰, Pd²⁺ и Pd⁴⁺ с энергиями связи (Pd3d_{5/2}) 335.9 - 336.1, 337.7 - 337.8 и 338.7 эВ, соответственно [158–161]. Стоит отметить, что значения энергии связи 335,9 и 336,0 эВ, относимые в настоящем исследовании к Pd⁰ состоянию, на 0,5 и 0,6 эВ превышают стандартное значение энергии связи, характеризующие Pd⁰ состояние (335,4 эВ), что говорит о присутствии высокодисперсных частиц металла на поверхности исследуемых образцов, для которых возможен сдвиг в сторону больших энергий связи до 1 эВ [162–165].

Вклад различных электронных состояний палладия на поверхности исследуемых образцов, определенный посредством деконволюции Pd3d спектра представлен в Таблице 21. Из приведенных данных видно, что для большинства из исследуемых катализаторов соотношение между различными состояниями палладия примерно одинаковое, за исключение Pd/Cp образца, для которого 41% палладия находится в окисленном состоянии (Pd^{2+} и Pd^{4+}), в то время как для других катализаторов это значение не превышает 22% и увеличивается в ряду: Pd/Cp-NH₂ и Pd-Au/Cp-NH₂ < Pd-Au/Cp < Pd/Cp-butyl и Pd-Au/Cp-butyl < Pd/Cp-COOH и Pd-Au/Cp-COOH. Отдельно следует отметить, поверхностная концентрация палладия что для немодифицированных катализаторов (Таблица 22) составляет всего 0,1 - 0,2 ат.%, тогда как для других образцов это значение варьируется от 0.8 до 2.7 ат.% и возрастает в ряду: COOH < butyl $< NH_2$.



Рисунок 24 - Рd3d РФЭ спектры Pd и Pd-Au катализаторов (1 из 2)







Рисунок 24 (2 из 2)

Катализатоп	Относительно	ре содержание Р	Относительное содержание Au ^(0 или 1+) , %		
Karamsarop	Pd ⁰	Pd ²⁺	Pd ⁴⁺	Au ⁰	Au ⁺
	(335.9 -336,1) B)	(337.7 – 337.8 э B)	(338.7) B)	(84.1-84.2 3 B)	(85.2 – 85.4 3B)
Pd/Cp	59	23	18	-	-
Pd-Au/Cp	84	9	7	93	7
Pd/Cp-COOH	78	14	8	-	-
Pd-Au/Cp-COOH	80	12	8	90	10
Pd/Cp-butyl	83	11	6	-	-
Pd-Au/Cp-butyl	83	12	5	93	7
Pd/Cp-NH ₂	89	8	3	-	-
Pd-Au/Cp-NH ₂	89	8	3	92	8

Таблица 21 - Влияние функционализации носителя на вклад в различные электронные состояния Pd и Au на поверхности катализаторов

Таблица 22 - Концентрация элементов на поверхности катализаторов (ат.%)

Иото пиратор	Элемент								
катализатор	C1s	O1s	N1s	Pd3d	Au4f				
Pd/Cp	95.9	3.8	0.07	0.2	-				
Pd-Au/Cp	95.3	2.9	0.06	0.1	0.3				
Pd/Cp-COOH	91.8	7.1	0.20	1.0	-				
Pd-Au/Cp-COOH	93.0	5.9	n.d.	0.8	0.2				
Pd/Cp-butyl	94.1	4.5	0.02	1.3	-				
Pd-Au/Cp-butyl	94.2	4.2	0.17	1.1	0.4				
Pd/Cp-NH ₂	77.1	16.8	1.69	2.7	-				
Pd-Au/Cp-NH ₂	81.5	13.1	1.62	2.5	1.23				

На Рисунке 25 представлены Au4f РФЭ спектры. Согласно представленным данным золото на поверхности всех биметаллических катализаторов находится в двух состояниях Au⁰ и Au⁺ с энергиями связи (Au4f_{7/2}) 84.1-84.2 и 85.2-85.4 эВ, соответственно. Соотношение между этими состояниями незначительно изменяется при модифицировании поверхности Сибунита бутильными, карбоксильными и аминогруппами (Таблица 21). Однако следует принять во внимание, что поверхностная концентрация золота для исследуемых катализаторов варьируется в диапазоне 0,2 – 1,23 ат.% (Таблица 22) и возрастает в ряду: Pd-Au/Cp-COOH < Pd-Au/Cp < Pd-Au/Cp-butyl < Pd-Au/Cp-NH₂.



Рисунок 25 - Au4f РФЭ спектры Pd-Au катализаторов

Для всех исследованных катализаторов пик O1s был деконволирован на четыре состояния (рис. 26), связанные с атомами кислорода, входящими в состав карбонильных групп с энергией связи (O1s) = 531.5-531.6 эВ (C=O); атомами кислорода, связанными одинарной связью с атомами углерода с ЭС (O1s) = 532.5-532.7 эВ (C-O); атомами кислорода в гидроксильных группах с ЭС (O1s) = 533.7-533.9 эВ (C-OH) и в карбоксильных группах и/или адсорбированной воде с ЭС (O1s) = 535.0-535.1 эВ (O в H₂O или COOH) [166–168]. Относительный вклад каждого состояния кислорода представлен в Таблице 23. Согласно представленным данным основной вклад вносит кислород, связанный одинарной связью с углеродом, его содержание в катализаторах варьируется от 46 % (Pd/Cp-NH₂) до 65% (Pd/Cp). Доля кислорода, связанного с водородом и углеродом в составе гидроксильной группы варьируется от 16% (Pd/Cp) до 32% (Pd/Cp-COOH и Pd/Cp-NH₂). При этом для образцов, модифицированных карбоксильными и аминогруппами доля кислорода в составе С-OH групп меньше для биметаллических катализаторов, для немодифицированных образцов, этот вклад меньше для монометаллического образца. В случае

бутил, содержащих моно- и биметаллических катализаторов, доля кислорода в составе C-OH групп практически одинаковая. Относительное содержание кислорода, связанного двойной связью с углеродом (C=O) максимально для Pd-Au/Cp-COOH катализатора (19%), в тоже время минимальное его содержание было обнаружено для Pd/Cp-COOH (9%). Для всех остальных катализаторов содержание кислорода в составе C=O группы примерно одинаковое и варьируется в пределах 12 – 16%. Количество кислорода в форме адсорбированной воды и/или карбоксильных групп (O в H₂O или COOH) не превышает 9% для всех исследованных образцов. Стоит отдельно отметить, что наибольшая поверхностная концентрация кислорода была обнаружена для Pd/Cp-NH₂ (16.8 at.%) и Pd-Au/Cp-NH₂ (13.1 at.%) катализаторов, далее Pd/Cp-COOH (7.1 at.%) и Pd-Au/Cp-COOH (5.9 at.%), для Pd/Cp-butyl (4.5 at.%) и Pd-Au/Cp-butyl (4.2 at.%), немодифицированные моно- и биметаллические катализаторы имеют наименьшую концентрацию кислорода 3,8 и 2,9 at.%, соответственно (Таблица 22).



Pd-Au/Cp



Рисунок 26 – O1s РФЭ спектры Pd-Au катализаторов (1 из 2)



Рисунок 26 (2 из 2)

Таблица 23 – Влияние функционализации носителя на вклад в различные электронные состояния кислорода на поверхности катализаторов

	Относительное содержание кислорода, %								
Катализатор	С=О (531.5 – 531.6 эВ)	C-O (532.5 – 532.7 3 B)	C-OH (533.7 – 533.9 3 B)	О в H ₂ O или COOH (535.0 – 535.1 эВ)					
Pd/Cp	14	65	16	5					
Pd-Au/Cp	16	50	28	6					
Pd/Cp-COOH	9	54	32	5					
Pd-Au/Cp-COOH	19	50	25	6					
Pd/Cp-butyl	16	56	22	6					
Pd-Au/Cp-butyl	15	57	24	4					
Pd/Cp-NH ₂	13	46	32	9					
Pd-Au/Cp-NH ₂	12	52	27	9					

РФЭ спектры C1s исследуемых катализаторов показаны на рисунке 27. Пики C1s были разложены на пять компонентов, характеризующих состояния углерода C-C (284,8 эB), C-O

84

(285,5-285,6 эВ), С=О (286,7-286,9 эВ), О-С=О (288,7-288,9 эВ) и π - π * (291,0-291,2 эВ) [168–172] На основании анализа вкладов различных состояний углерода (таблица 24) можно сделать следующие выводы: основной вклад вносит С-С, относительное содержание углерода в этом состоянии варьируется от 64 до 70%; содержание углерода в кислородсодержащих функциональных группах варьируется от 25-31%, и 3-5% в π - π * связях. Важно отметить, что значение С=О для NH₂-модифицированных образцов является самым высоким, по сравнению с другими образцами, из-за возможного перекрывания пиков С=О и N-C=O функциональных групп, которые находятся примерно в одном диапазоне энергий связывания [173]. В целом, модификация поверхности Сибунита или введение золота наряду с палладием оказывает незначительное влияние на изменение вклада различных состояний углерода.





Pd-Au/Cp



Pd-Au/Cp-COOH



Рисунок 27 – C1s РФЭ спектры Pd-Au катализаторов (1 из 2)



Рисунок 27 (2 из 2)

Таблица 24 - Влияние функционализации носителя на вклад в различные электронные состояния углерода на поверхности катализаторов

	Относительное содержание углерода, %								
Катализатор	C-C (284.8 3 B)	C-O/C-N (285.5 – 285.6 эВ)	C=O/N-C=O (286.7 - 286.9 3B)	O-C=O (288.7 – 288.8 3 B)	π-π [*] (291.0 – 291.2 3 B)				
Pd/Cp	70	16	5	4	5				
Pd-Au/Cp	66	18	7	4	5				
Pd/Cp-COOH	67	19	5	6	3				
Pd-Au/Cp-COOH	68	17	6	6	3				
Pd/Cp-butyl	64	21	6	4	5				
Pd-Au/Cp-butyl	66	19	7	4	4				
Pd/Cp-NH ₂	67	13	13	4	3				
Pd-Au/Cp-NH ₂	66	13	12	6	3				

Выводы к главе 4

Основная идея настоящего исследования заключается в том, чтобы показать, что на каталитическое поведение (активность и селективность) катализаторов гидрирования фурфураля можно влиять не только путем изменения параметров реакции [174] или содержания нанесенных металлов [175], но и путем изменения химии поверхности носителя, если все остальные условия остаются одинаковыми. Анализируя приведенные выше результаты физико-химических и каталитических исследований, можно сделать вывод, что наиболее значительное изменение физико-химических свойств катализаторов, после модификации носителя, наблюдается в изменении среднего размера частиц металла и его распределения, что в свою очередь влияет на каталитическое поведение исследуемых материалов. При этом следует учитывать, что природа функциональных групп (бутиловые, карбоксильные или аминогруппы) играет не менее важную роль наряду с размером частиц и их распределением. Наиболее ярким примером в данном случае является сравнение каталитических характеристик для Pd-Au/Cp-butyl и Pd-Au/Cp-NH₂ с близкими размерами НЧ Pd-Au, но очень разными каталитическими характеристиками (конверсия фурфураля и селективность). Отдельно стоит отметить, что корреляции между структурными, текстурными, кислотно-основными, электронными и каталитическими свойствами исследуемых материалов обнаружено не было. Наименьшее влияние модификация оказала на структурные и электронные свойства катализаторов. Анализ кинетических кривых показал значительное влияние поверхностных функциональных групп на активность и селективность, что не может быть объяснено выявленными незначительными изменениями физико-химических свойств исследуемых катализаторов. Таким образом, мы предполагаем, что селективность может быть достигнута за счет специфических взаимодействий промежуточных продуктов с функциональными группами, связанными электростатическим и/или гидрофобным/гидрофильным связыванием. В то же время глубокая оценка механизма, очевидно, требует всестороннего исследования, что выходит за рамки данной работы. Тем не менее, выводом данного исследования является возможность тонкой настройки основным характеристик катализатора, включая селективность, путем соответствующей модификации углеродного носителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе показана возможность синтеза эффективных катализаторов окисления глицерина и гидроксиметилфурфурола и гидрирования фурфураля путём модифицированния и, соответственно, улучшения взаимодействия между носителем и активной фазы.

Была продемонстрирована эффективность золотых катализаторов, нанесенных на чистые оксиды (TiO₂, CeO₂, La₂O₃ и MgO) и на модифицированный оксид титана (CeO₂/TiO₂, La₂O₃/TiO₂ и MgO/TiO₂), была исследована в аэробном окислении глицерина в мягких (T = 50 °C, 3 атм O₂ и в присутствии оснований) условиях.

Золотые катализаторы оказались высокоэффективными в окислении глицерина в присутствии щелочного основания (NaOH). Порядок начальной активности катализатора (TOF за 15 мин) оказался следующим: Au/MgO/TiO₂ ≥ Au/La₂O₃/TiO₂ > Au/CeO₂ > Au/CeO₂/ TiO₂ > Au/La₂O₃ > Au/TiO₂ > Au/MgO. Сочетание малого размера частиц и высокой концентрации основных групп является необходимым условием для эффективного окисления глицерина.

Основным продуктом был глицерат натрия (38–72%). Однако на наиболее активных катализаторах (Au/La2O3/TiO2, Au/CeO2, Au/MgO/TiO2 и Au/CeO2/TiO2), демонстрирующих полную конверсию, наблюдалось увеличение образования тартроната натрия с течением времени. Селективность по тартронату на этих материалах через 3 часа (глицерин/Au = 1000) была следующей: 15, 19, 25 и 32% соответственно. Также на данных катализаторах была обнаружена следующая тенденция: чем выше рост Au HЧ после реакции, тем меньше образуется тартроната, что может указывать на некоторую дезактивацию катализаторов, препятствующую дальнейшему окислению глицериновой кислоты в тартроновую.

Хотя замена традиционного щелочного основания (NaOH) на щелочноземельные основания (CaO, SrO и MgO) не способствовала повышению активности, это привело к образованию свободных карбоновых кислот в отличие от солей, образующихся в случае NaOH. Наивысшая конверсия 20% была достигнута при использовании катализатора MgO и Au/La2O3/TiO2, с 52% селективностью по глицериновой кислоте за 6 часов при T = 95 °C, глицерин/MgO = 4 и глицерин/Au = 1000.

Также была исследована активность Ag, Au, Pd и биметаллических Pd-Au катализаторов, нанесенных на различные материалы (немодифицированный и модифицированный оксид титана, коммерческий оксид алюминия и необработанный и обработанный углеродный носитель Сибунит), в аэробном окислении гидроксиметилфурфурола в востребованную 2,5фурандикарбоновую кислоту (ФДКК) в мягких условиях (T = 60 °C, 3 атм O₂, вода в качестве растворителя и 2 экв. NaOH). Наибольшая селективность ФДКК была получена при поддержке активных металлов на Сибуните, а порядок селективности катализатора в зависимости от активной фазы был следующим: Ag < Au < Pd < Pd-Au. Низкая активность серебра объясняется тем, что оно не может подавить деградацию ГМФ до полимерных продуктов (гуминов), происходящую в основных условиях.

Выявлен положительный эффект обработки Сибунита HNO₃ или NH₄OH для получения ФДКК с биметаллическими наночастицами Pd-Au. Так, самый высокий выход ФДКК в данной работе (76 мол.%) был получен на Pd-Au/Cp-NH₄OH через 6 ч.

Селективность ФДКК, по-видимому, зависит от количества азота на поверхности углеродного носителя, обнаруженного после обеих обработок. Наибольшее содержание азота было обнаружено на Pd-Au/Cp-NH4OH. Эти гетероатомы, возможно, влияют на состояние окисления активных металлов (Pd²⁺ и Au⁺), которые предположительно являются активными участками для образования ФДКК. Кроме того, было обнаружено, что окисление ГМФ в ФДКК является реакцией, чувствительной к структуре, требующей оптимального размера Pd-Au HЧ около 4 нм, полученного для Pd-Au/Cp-NH4OH.

При изучении гетерогенных Pd и Pd-Au катализаторов в гидрировании фурфураля было выявлено, что модифицирование поверхности носителя Сибунита незначительно влияет на изменение кислотно-основных, текстурных или электронных свойств катализаторов. Основная идея настоящего исследования заключается в том, чтобы показать, что на каталитическое поведение (активность и селективность) катализаторов гидрирования фурфураля можно влиять не только путем изменения параметров реакции или содержания нанесенных металлов, но и путем изменения химии поверхности носителя, если все остальные условия остаются одинаковыми. Анализируя результаты физико-химических и каталитических исследований, можно сделать вывод, что наиболее значительное изменение физико-химических свойств катализаторов, после модификации носителя, наблюдается в изменении среднего размера частиц металла и его распределения, что в свою очередь влияет на каталитическое поведение исследуемых материалов. При этом следует учитывать, что природа функциональных групп играет не менее важную роль наряду с размером частиц и их распределением.

Учитывая вышесказанное, мы предполагаем, что селективность может быть достигнута за счет специфических взаимодействий промежуточных продуктов с функциональными группами, связанными электростатическим и/или гидрофобным/гидрофильным эффектом. Основным выводом данного исследования является возможность тонкой настройки характеристик катализатора, включая селективность, путем соответствующей модификации углеродного носителя. Таким образом, по результатам проделанной работы были сделаны следующие выводы:

1. Золотые катализаторы оказались высокоэффективными в окислении глицерина в присутствии NaOH. Сочетание малого размера частиц (менее 2 нм), высокой концентрации центров Au1+ и высокой концентрации основных групп носителя необходимо для наиболее эффективного окисления глицерина на нанесенных золотых катализаторах;

2. Замена NaOH на щелочноземельные оксиды (CaO, SrO и MgO) не способствовала повышению активности, но привела к образованию свободных карбоновых кислот, в отличие от солей, образующихся в случае использования NaOH;

3. Интенсивная агрегация наночастиц Au в процессе реакции приводит к снижению селективности по тартронату, что может указывать на существенную дезактивацию катализаторов, препятствующую дальнейшему окислению глицериновой кислоты в тартроновую. Данный процесс наименее выражен для образцов, модифицированных оксидами Ce и Mg;

4. Выявлен положительный эффект от модифицирования Сибунита HNO3 или NH4OH для получения фурандикарбоновой кислоты на биметаллических катализаторах. На селективность влияет количество азота на углеродном носителе, обнаруженное после обеих обработок;

5. Несмотря на очень серьезные отличия в составе катализатора и структуре реагентов, обнаружены прямые аналогии в проявлении каталитических свойств золота в изучаемых процессах жидкофазного окисления глицерина и гидроксиметилфурфурола: а) наиболее активным электронным состоянием золота (активным центром) являются однозарядные ионы Au1+; б) основные центры носителя промотируют катализатор в изучаемых процессах.

6. Биметаллические Pd-Au системы являются более селективными по фурфуриловому спирту, чем монометаллические Pd катализаторы в жидкофазном гидрировании фурфураля.

7. Бутильные группы на поверхности углеродного носителя обеспечивают наибольшую селективность по фурфуриловому спирту.

90

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящей диссертационной работе применяются следующие обозначения и сокращения:

ГМФ – гидроксиметилфурфурол;

 $\Phi\Phi-фурфураль;$

NMI – 1-Methylimidazole (1-метилимидазол);

ТЕМРО – (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl ((2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-

ил)оксил);

КС -коричный спирт;

БС – бензиловый спирт;

НЧ – наночастицы;

ФС – фурфуриловый спирт;

ТГФС – тетрагидрофурфуриловый спирт;

2-МФ – 2-метилфуран;

2-МТГФ - 2-метилтетрагидрофуран;

Конв. – конверсия;

Ср – сибунит;

ПВС – поливиниловый спирт;

ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия;

АЭС-ИСП – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой;

БЭТ – метод Брунауэра-Эммета-Теллера;

РФА – рентгенофазовый анализ;

РФЭС – рентгенофотоэлектронная спектроскопия;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

ТПД – термопрограммируемая десорбция;

ГХ – газовая хроматография;

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография;

ЭС – энергия связи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Uvarovsky V.This document is discoverable and free to researchers across the globe due to the work of AgEcon Search . Help ensure our sustainability . / V. Uvarovsky, P. Voigt – , 2000.-1-51c.

2. Chheda J.N. Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals / J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic // Angew. Chemie - Int. Ed. – 2007. – T. $46 - N_{2} 38 - 7164 - 7183c$.

3. Christoph R. Glycerol // Ullmann's Encycl. Ind. Chem. – 2012. – 67–82c.

4. Tan H.W. Glycerol production and its applications as a raw material: A review / H. W. Tan,
A. R. Abdul Aziz, M. K. Aroua // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2013. – T. 27 – 118–127c.

5. Yan H. Insight into the basic strength-dependent catalytic performance in aqueous phase oxidation of glycerol to glyceric acid / H. Yan, S. Yao, S. Zhao, M. Liu, W. Zhang, X. Zhou, G. Zhang, X. Jin, Y. Liu, X. Feng, X. Chen, D. Chen, C. Yang // Chem. Eng. Sci. – 2021. – T. 230 – 116191c.

6. Villa A. Glycerol oxidation using gold-containing catalysts / A. Villa, N. Dimitratos, C. E. Chan-Thaw, C. Hammond, L. Prati, G. J. Hutchings // Acc. Chem. Res. – 2015. – T. 48 – № 5 – 1403–1412c.

7. Dodekatos G. Recent Advances in Thermo-, Photo-, and Electrocatalytic Glycerol Oxidation / G. Dodekatos, S. Schünemann, H. Tüysüz // ACS Catal. – 2018. – T. 8 – № 7 – 6301–6333c.

8. Shen Y. Efficient synthesis of lactic acid by aerobic oxidation of glycerol on Au-Pt/TiO2 catalysts / Y. Shen, S. Zhang, H. Li, Y. Ren, H. Liu // Chem. - A Eur. J. – 2010. – T. 16 – № 25 – 7368–7371c.

9. Liu S. Sen Specific selectivity of Au-catalyzed oxidation of glycerol and other C 3-polyols in water without the presence of a base / S. Sen Liu, K. Q. Sun, B. Q. Xu // ACS Catal. – 2014. – T. 4 – N_{2} 7 – 2226–2230c.

10. Liang D. Selective oxidation of glycerol with oxygen in a base-free aqueous solution over MWNTs supported Pt catalysts / D. Liang, J. Gao, H. Sun, P. Chen, Z. Hou, X. Zheng // Appl. Catal. B Environ. $-2011. - T. 106 - N_{2} 3 - 4 - 423 - 432c$.

11. Kim H.J. Coproducing Value-Added Chemicals and Hydrogen with Electrocatalytic Glycerol Oxidation Technology: Experimental and Techno-Economic Investigations / H. J. Kim, Y. Kim, D. Lee, J. R. Kim, H. J. Chae, S. Y. Jeong, B. S. Kim, J. Lee, G. W. Huber, J. Byun, S. Kim, J. Han // ACS Sustain. Chem. Eng. – 2017. – T. $5 - N_{2} 8 - 6626 - 6634c$.

12. Román-Leshkov Y. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates / Y. Román-Leshkov, C. J. Barrett, Z. Y. Liu, J. A. Dumesic // Nature – 2007. – T. 447

 $-N_{2}7147 - 982 - 985c.$

13. Corma Canos A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals / A. Corma Canos, S. Iborra, A. Velty // Chem. Rev. -2007. - T. 107 - N = 6 - 2411 - 2502c.

14. Bozell J.J. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy's "top 10" revisited / J. J. Bozell, G. R. Petersen // Green Chem. $-2010. - T. 12 - N_{\odot} 4 - 539 - 55c.$

15. Putten R.J. Van Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources / R. J. Van Putten, J. C. Van Der Waal, E. De Jong, C. B. Rasrendra, H. J. Heeres, J. G. De Vries // Chem. Rev. – 2013. – T. 113 – № 3 – 1499–1597c.

16. Miura T. Method for producing furan-2,5-dicarboxylic acid / T. Miura, H. Kakinuma, K. Takenobu, M. Hirohide – 2007. – T. 1 – N_{2} 19 – 1–5c.

17. Cai C.M. Integrated furfural production as a renewable fuel and chemical platform from lignocellulosic biomass / C. M. Cai, T. Zhang, R. Kumar, C. E. Wyman // J. Chem. Technol. Biotechnol. $-2014. - T. 89 - N_{2} 1 - 2 - 10c.$

18. Bhogeswararao S. Catalytic conversion of furfural to industrial chemicals over supported Pt and Pd catalysts / S. Bhogeswararao, D. Srinivas // J. Catal. – 2015. – T. 327 – 65–77c.

19. Barr J.B. The chemistry of furfuryl alcohol resins / J. B. Barr, S. B. Wallon // J. Appl. Polym. Sci. $-1971. - T. 15 - N_{2} 5 - 1079 - 1090c.$

20. 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 // Appl. Catal. B Environ. – 2016. – T. 180 – 580–585c.

21. Irmak S. Biomass as Raw Material for Production of High-Value Products / под ред. J.S. Tumuluru. IntechOpen, 2017. – 201–225с.

22. Рахманкулов Д. Успехи и проблемы производства альтернативных источников топлива и химического сырья . Пиролиз биомассы / Д. Рахманкулов, Ф. Вильданов, С. Николаева, С. Денисов – 2008. – Т. 66 – № 091 – 36–52с.

23. Morales M.P. Biomass gasification for electricity generation : Review of current technology barriers / M. P. Morales, P. Mun, J. A. Ruiz, M. C. Jua – 2013. – T. 18 – 174–183c.

24. Bridgwater A. V The technical and economic feasibility of biomass gasif ication for power generation / A. V Bridgwater – 1995. – T. $14 - N_{2} 5 - 631-653c$.

25. Kirkels A.F. Biomass gasification : Still promising ? A 30-year global overview / A. F. Kirkels, G. P. J. Verbong – 2011. – T. 15 – 471–481c.

26. Dasappa S. Energy for Sustainable Development Operational experience on a grid connected 100 kWe biomass gasi fi cation power plant in Karnataka , India / S. Dasappa, D. N. Subbukrishna, K. C. Suresh, P. J. Paul, G. S. Prabhu // Energy Sustain. Dev. – 2011. – T. 15 – № 3 –

231–239c.

27. Huang H. Ethanol Production from Food Waste at High Solids Content with Vacuum Recovery Technology / H. Huang, N. Qureshi, M. Chen, W. Liu, V. Singh – 2015.

28. Malakar S.Biotechnological Interventions in Beverage Production / S. Malakar, S. K. Paul,
K. R. J. Pou – Elsevier Inc., 2020.– 1–37c.

29. Havlı P. Global land-use implications of first and second generation biofuel targets a / P. Havlı, S. Fritz, R. Skalsky, D. Cara, G. Kindermann, F. Kraxner, S. Leduc, K. Aoki, I. Mccallum, A. Mosnier, T. Sauer, M. Obersteiner – 2011. – T. 39 – 5690–5702c.

30. Ribeiro B. Beyond commonplace biofuels : Social aspects of ethanol / B. Ribeiro // Energy Policy – 2013. – T. 57 – 355–362c.

31. Kim S. Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues / S.
Kim, B. E. Dale – 2004. – T. 26 – 361–375c.

32. Jambo S. A review on third generation bioethanol feedstock / S. Jambo, R. Abdulla, S. Hajar, M. Azhar, H. Marbawi, J. Azlan, P. Ravindra // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2016. – T. 65 – 756–769c.

33. Mohr A. Lessons from fi rst generation biofuels and implications for the sustainability appraisal of second generation biofuels / A. Mohr, S. Raman // Energy Policy – 2013. – T. 63 – 114–122c.

34. Arifin Y. A Second Generation Biofuel from Cellulosic Agricultural By-product
Fermentation Using Clostridium Species for Electricity Generation / Y. Arifin, E. Tanudjaja, A.
Dimyati, R. Pinontoan // Energy Procedia – 2014. – T. 47 – 310–315c.

35. Govumoni S.P. Evaluation of pretreatment methods for enzymatic saccharification of wheat straw for bioethanol production / S. P. Govumoni, S. Koti, S. Y. Kothagouni, S. Venkateshwar, V. R. Linga // Carbohydr. Polym. -2013. -T. 91 - N 2 - 646 - 650c.

36. Singh A. A critical review of biochemical conversion, sustainability and life cycle assessment of algal biofuels / A. Singh, S. I. Olsen // Appl. Energy – 2011. – T. 88 – № 10 – 3548–3555c.

37. Templeton D.W. Separation and quantification of microalgal carbohydrates / D. W. Templeton, M. Quinn, S. Van Wychen, D. Hyman, L. M. L. Laurens // J. Chromatogr. A – 2012. – T. 1270 – 225–234c.

38. Wu S. Highly regio- and enantioselective multiple oxy- and amino-functionalizations of alkenes by modular cascade biocatalysis / S. Wu, Y. Zhou, T. Wang, H. P. Too, D. I. C. Wang, Z. Li // Nat. Commun. $-2016. - T.7 - N_{\odot}$ May.

39. Zhou Y. Cascade Biocatalysis for Sustainable Asymmetric Synthesis: From Biobased 1 -Phenylalanine to High-Value Chiral Chemicals / Y. Zhou, S. Wu, Z. Li // Angew. Chemie – 2016. – T. $128 - N_{2} 38 - 11819 - 11822c$.

40. Kroutil W. Biocatalytic oxidation of primary and secondary alcohols / W. Kroutil, H.

Mang, K. Edegger, K. Faber // Adv. Synth. Catal. – 2004. – T. 346 – № 2–3 – 125–142c.

41. Turner N.J. Enantioselective Oxidation of C-O and C-N bonds using oxidases / N. J. Turner // Chem. Rev. -2011. - T. 111 - N 27 - 4073 - 4087c.

42. Hoover J.M. Highly practical copper(I)/TEMPO catalyst system for chemoselective aerobic oxidation of primary alcohols / J. M. Hoover, S. S. Stahl // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – T. 133 – № 42 – 16901–16910c.

43. Hoover J.M. Copper(I)/tempo-catalyzed aerobic oxidation of primary alcohols to aldehydes with ambient air / J. M. Hoover, J. E. Steves, S. S. Stahl // Nat. Protoc. -2012. - T. 7 - N = 6 - 1161 - 1166c.

44. Velusamy S. Copper(II) catalyzed selective oxidation of primary alcohols to aldehydes with atmospheric oxygen / S. Velusamy, A. Srinivasan, T. Punniyamurthy // Tetrahedron Lett. – 2006. – T. $47 - N_{\odot} 6 - 923 - 926c$.

45. Guofu Z. 1-Proline: an efficient N,O-bidentate ligand for copper-catalyzed aerobic oxidation of primary and secondary benzylic alcohols at room temperature / Z. Guofu, H. Xingwang, L. Yuxin, W. Yong, W. Xin, D. Chengrong // Chem. Commun. – 2013. – T. 49 – № 207890 – 7908–7910c.

46. Melero C. Well-defined alkylpalladium complexes with pyridine-carboxylate ligands as catalysts for the aerobic oxidation of alcohols / C. Melero, O. N. Shishilov, E. Álvarez, P. Palma, J. Cámpora // Dalt. Trans. $-2012. - T. 41 - N_{\odot} 46 - 14087 - 14100c$.

47. Hanson S.K. Mild and selective vanadium-catalyzed oxidation of benzylic, allylic, and propargylic alcohols using air / S. K. Hanson, R. Wu, L. A. P. Silks // Org. Lett. -2011. - T. 13 - N 8 - 1908-1911c.

48. Dimitratos N. Selective liquid phase oxidation with supported metal nanoparticles / N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, G. J. Hutchings // Chem. Sci. -2012. -T. 3 - N = 1 - 20 - 44c.

49. Davis S.E. Selective oxidation of alcohols and aldehydes over supported metal nanoparticles / S. E. Davis, M. S. Ide, R. J. Davis // Green Chem. – 2013. – T. 15 – № 1 – 17–45c.

50. KERESSZEGI C. On the Role of Oxygen in the Liquid-Phase Aerobic Oxidation of Alcohols on Palladium / C. KERESSZEGI, T. BURGI, T. MALLAT, A. BAIKER // J. Catal. – 2002. – T. 211 – № 1 – 244–251c.

51. Sankar M. Controlling the duality of the mechanism in liquid-phase oxidation of benzyl alcohol catalysed by supported Au-Pd nanoparticles / M. Sankar, E. Nowicka, R. Tiruvalam, Q. He, S. H. Taylor, C. J. Kiely, D. Bethell, D. W. Knight, G. J. Hutchings // Chem. - A Eur. J. – 2011. – T. 17 – № 23 – 6524–6532c.

52. Li F. Size dependence in solvent-free aerobic oxidation of alcohols catalyzed by zeolite-

supported palladium nanoparticles / F. Li, Q. Zhang, Y. Wang // Appl. Catal. A Gen. – 2008. – T. 334 – $N_{2} 1-2-217-226c$.

53. Hackett S.F.J. High-activity, single-site mesoporous Pd/Al2O3 catalysts for selective aerobic oxidation of allylic alcohols / S. F. J. Hackett, R. M. Brydson, M. H. Gass, I. Harvey, A. D. Newman, K. Wilson, A. F. Lee // Angew. Chemie - Int. Ed. – 2007. – T. 46 – № 45 – 8593–8596c.

54. Guo H. Gold catalysis outside nanoscale: Bulk gold catalyzes the aerobic oxidation of π -activated alcohols / H. Guo, A. Al-Hunaiti, M. Kemell, S. Rautiainen, M. Leskelä, T. Repo // ChemCatChem – 2011. – T. 3 – Nº 12 – 1872–1875c.

55. Parlett C.M.A. Selective oxidation of allylic alcohols over highly ordered Pd/meso-Al 2O3 catalysts / C. M. A. Parlett, L. J. Durndell, K. Wilson, D. W. Bruce, N. S. Hondow, A. F. Lee // Catal. Commun. – 2014. – T. 44 – 40–45c.

56. Parlett C.M.A. Hierarchically ordered nanoporous Pd/SBA-15 catalyst for the aerobic selective oxidation of sterically challenging allylic alcohols / C. M. A. Parlett, P. Keshwalla, S. G. Wainwright, D. W. Bruce, N. S. Hondow, K. Wilson, A. F. Lee // ACS Catal. – 2013. – T. 3 – № 9 – 2122–2129c.

57. Parlett C.M.A. Mesoporous Silicas as Versatile Supports to Tune the Palladium-Catalyzed Selective Aerobic Oxidation of Allylic Alcohols / C. M. A. Parlett, D. W. Bruce, N. S. Hondow, M. A. Newton, A. F. Lee, K. Wilson // ChemCatChem – 2013. – T. $5 - N_{2} 4 - 939 - 950c$.

58. Sankar M. Designing bimetallic catalysts for a green and sustainable future / M. Sankar, N.
Dimitratos, P. J. Miedziak, P. P. Wells, C. J. Kiely, G. J. Hutchings // Chem. Soc. Rev. – 2012. – T. 41
– № 24 – 8099–8139c.

59. Biella S. Gas phase oxidation of alcohols to aldehydes or ketones catalysed by supported gold / S. Biella, M. Rossi // Chem. Commun. -2003. - T. 3 - 378 - 379c.

60. Paalanen P. Progress in controlling the size, composition and nanostructure of supported gold-palladium nanoparticles for catalytic applications / P. Paalanen, B. M. Weckhuysen, M. Sankar // Catal. Sci. Technol. $-2013. - T. 3 - N_{2} 11 - 2869 - 2880c.$

61. Sankar M. Oxidation of alcohols using supported gold and gold–palladium nanoparticles /
M. Sankar, E. Nowicka, P. J. Miedziak, G. L. Brett, R. Jenkins, N. Dimitratos, S. H. Taylor, D. W.
Knight, D. Bethell, G. J. Hutchings // Faraday Discuss. – 20010. – T. 145 – 341–356c.

62. Pritchard J. Effect of heat treatment on Au-Pd catalysts synthesized by sol immobilisation for the direct synthesis of hydrogen peroxide and benzyl alcohol oxidation / J. Pritchard, M. Piccinini, R. Tiruvalam, Q. He, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, D. J. Morgan, A. F. Carley, J. K. Edwards, C. J. Kiely, G. J. Hutchings // Catal. Sci. Technol. – 2013. – T. 3 – № 2 – 308–317c.

63. Kusema B.T. Catalytic oxidation of rare sugars over gold catalysts / B. T. Kusema, D. Y. Murzin // Catal. Sci. Technol. $-2013. - T. 3 - N \ge 2 - 297 - 307c.$

64. Zhou C.H. Recent advances in catalytic conversion of glycerol / C. H. Zhou, H. Zhao, D. S. Tong, L. M. Wu, W. H. Yu // Catal. Rev. - Sci. Eng. – 2013. – T. 55 – № 4 – 369–453c.

65. Xu J. Selective oxidation of glycerol to lactic acid under acidic conditions using AuPd/TiO2 catalyst / J. Xu, H. Zhang, Y. Zhao, B. Yu, S. Chen, Y. Li, L. Hao, Z. Liu // Green Chem. - 2013. - T. 15 - № 6 - 1520-1525c.

66. Villa A. Selective oxidation of glycerol under acidic conditions using gold catalysts / A. Villa, G. M. Veith, L. Prati // Angew. Chemie - Int. Ed. – 2010. – T. 49 – № 26 – 4499–4502c.

67. Porta F. Selective oxidation of glycerol to sodium glycerate with gold-on-carbon catalyst: An insight into reaction selectivity / F. Porta, L. Prati // J. Catal. -2004. -T. $224 - N \ge 2 - 397 - 403c$.

68. Miner C. Glycerine: An Overview / C. Miner, Dalton NN // Chem Soc Monogr. 1953 – 1953. – T. 117 – № 212 – 1–27c.

69. Esposito R. Iron(III) Complexes for Highly Efficient and Sustainable Ketalization of
Glycerol: A Combined Experimental and Theoretical Study / R. Esposito, U. Raucci, M. E. Cucciolito,
R. Di Guida, C. Scamardella, N. Rega, F. Ruffo // ACS Omega – 2019. – T. 4 – № 1 – 688–698c.

70. Garcia R. Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals / R. Garcia, M. Besson, P. Gallezot // Appl. Catal. A, Gen. – 1995. – T. 127 – № 1–2 – 165–176c.

71. Kimura H. Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst by using a fixed bed reactor / H. Kimura // Appl. Catal. A, Gen. – 1993. – T. $105 - N_{2} 2 - 147 - 158c$.

72. Abad A. Unique gold chemoselectivity for the aerobic oxidation of allylic alcohols / A.
Abad, C. Almela, A. Corma, H. García // Chem. Commun. – 2006. – № 30 – 3178–3180c.

73. Mallat T. Oxidation of alcohols with molecular oxygen on platinum metal catalysts in aqueous solutions / T. Mallat, A. Baiker // Catal. Today – 1994. – T. $19 - N_2 2 - 247 - 283c$.

74. Mallat T. Oxidation of alcohols with molecular oxygen on solid catalysts / T. Mallat, A. Baiker // Chem. Rev. $-2004. - T. 104 - N_{\odot} 6 - 3037 - 3058c$.

75. Carrettin S. Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts / S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, C. J. Kiely, G. J. Hutchings // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2003. – T. 5 - № 6 - 1329 - 1336c.

76. Dimitratos N. Gold on titania: Effect of preparation method in the liquid phase oxidation / N. Dimitratos, A. Villa, C. L. Bianchi, L. Prati, M. Makkee // Appl. Catal. A Gen. – 2006. – T. 311 – N 1–2 – 185–192c.

77. Habe H. Biotechnological production of d-glyceric acid and its application / H. Habe, T. Fukuoka, D. Kitamoto, K. Sakaki // Appl. Microbiol. Biotechnol. $-2009. - T. 84 - N_{2} 3 - 445 - 452c$.

78. Habe H. Application of electrodialysis to glycerate recovery from a glycerol containing model solution and culture broth / H. Habe, T. Fukuoka, D. Kitamoto, K. Sakaki // J. Biosci. Bioeng. – 2009. – T. 107 - N = 4 - 425 - 428c.

79. Habe H. Biotransformation of glycerol to D-glyceric acid by Acetobacter tropicalis / H.
Habe, T. Fukuoka, D. Kitamoto, K. Sakaki // Appl. Microbiol. Biotechnol. – 2009. – T. 81 – № 6 – 1033–1039c.

80. Yunhai S. Separation of glycolic acid from glycolonitrile hydrolysate by reactive extraction with tri-n-octylamine / S. Yunhai, S. Houyong, L. Deming, L. Qinghua, C. Dexing, Z. Yongchuan // Sep. Purif. Technol. – 2006. – T. 49 – N_{2} 1 – 20–26c.

81. Puri M.Food Bioactives. Extraction and Biotechnology Applications / M. Puri / под ред. M. Puri. – Springer Cham, 2017. Вып. 1– 326с.

82. Katryniok B. Selective catalytic oxidation of glycerol: Perspectives for high value chemicals / B. Katryniok, H. Kimura, E. Skrzyńska, J. S. Girardon, P. Fongarland, M. Capron, R. Ducoulombier, N. Mimura, S. Paul, F. Dumeignil // Green Chem. – 2011. – T. 13 – № 8 – 1960–1979c.

83. Caselli G. Tartronates: A new generation of drugs affecting bone metabolism / G. Caselli,
M. Mantovanini, C. A. Gandolfi, M. Allegretti, S. Fiorentino, L. Pellegrini, G. Melillo, R. Bertini, W.
Sabbatini, R. Anacardio, G. Clavenna, G. Sciortino, A. Teti // J. Bone Miner. Res. – 1997. – T. 12 – № 6 – 972–981c.

84. Carrettin S. Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide / S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, G. J. Hutchings // Chem. Commun. – 2002. – T. 7 – 696–697c.

85. Cai J. Catalytic oxidation of glycerol to tartronic acid over Au/HY catalyst under mild conditions / J. Cai, H. Ma, J. Zhang, Z. Du, Y. Huang, J. Gao, J. Xu // Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal. – 2014. – T. 35 – № 10 – 1653–1660c.

86. Villa A. NiO as a peculiar support for metal nanoparticles in polyols oxidation / A. Villa, G. M. Veith, D. Ferri, A. Weidenkaff, K. A. Perry, S. Campisi, L. Prati // Catal. Sci. Technol. – 2013. – T. $3 - N_{2} - 394$ –399c.

87. Wang D. Carbon-supported gold nanocatalysts: Shape effect in the selective glycerol oxidation / D. Wang, A. Villa, D. Su, L. Prati, R. Schlögl // ChemCatChem – 2013. – T. 5 – № 9 – 2717–2723c.

88. Sobczak I. Glycerol oxidation on gold catalysts supported on group five metal oxides - A comparative study with other metal oxides and carbon based catalysts / I. Sobczak, K. Jagodzinska, M. Ziolek // Catal. Today - 2010. - T. $158 - N_{0} 1 - 2 - 121 - 129c$.

89. Wolski L. Factors affecting the activity and selectivity of niobia-based gold catalysts in liquid phase glycerol oxidation / L. Wolski // Catal. Today – 2020. – T. 354 – № December 2018 – 36–43c.

90. Murthy P.R. The Enhanced Catalytic Performance and Stability of Ordered Mesoporous

Carbon Supported Nano-Gold with High Structural Integrity for Glycerol Oxidation / P. R. Murthy, P. Selvam // Chem. Rec. $-2019. - T. 19 - N_{2}9 - 1913 - 1925c.$

91. Zope B.N. Influence of reaction conditions on diacid formation during Au-catalyzed oxidation of glycerol and hydroxymethylfurfural / B. N. Zope, S. E. Davis, R. J. Davis // Top. Catal. – 2012. – T. $55 - N_{2} 1 - 2 - 24 - 32c$.

92. Rosatella A.A. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications / A. A. Rosatella, S. P. Simeonov, R. F. M. Frade, C. A. M. Afonso // Green Chem. – 2011. – T. $13 - N_{\odot} 4 - 754 - 793c$.

93. Gandini A. The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology / A. Gandini // Green Chem. – 2011. – T. 13 – № 5 – 1061– 1083c.

94. Casanova O. Biomass into chemicals: Aerobic oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-furandicarboxylic acid with gold nanoparticle catalysts / O. Casanova, S. Iborra, A. Corma // ChemSusChem – 2009. – T. 2 – N_{2} 12 – 1138–1144c.

95. Casanova O. Biomass into chemicals: One pot-base free oxidative esterification of 5hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-dimethylfuroate with gold on nanoparticulated ceria / O. Casanova, S. Iborra, A. Corma // J. Catal. – 2009. – T. $265 - N_{\odot} 1 - 109 - 116c$.

96. Gorbanev Y.Y. Gold-catalyzed aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural in water at ambient temperature / Y. Y. Gorbanev, S. K. Klitgaard, J. M. Woodley, C. H. Christensen, A. Riisager // ChemSusChem – 2009. – T. 2 – N_{2} 7 – 672–675c.

97. Davis S.E. Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over supported Pt, Pd and Au catalysts / S. E. Davis, L. R. Houk, E. C. Tamargo, A. K. Datye, R. J. Davis // Catal. Today – 2011. – T. 160 – N_{2} 1 – 55–60c.

98. Davis S.E. On the mechanism of selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over supported Pt and Au catalysts / S. E. Davis, B. N. Zope, R. J. Davis // Green Chem. $-2012. - T. 14 - N_{2} 1 - 143 - 147c.$

99. Gupta N.K. Hydrotalcite-supported gold-nanoparticle-catalyzed highly efficient base-free aqueous oxidation of 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-furandicarboxylic acid under atmospheric oxygen pressure / N. K. Gupta, S. Nishimura, A. Takagaki, K. Ebitani // Green Chem. – 2011. – T. 13 – $N_{\rm P}$ 4 – 824–827c.

100. Albonetti S. Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural over TiO 2-supported gold-copper catalysts prepared from preformed nanoparticles: Effect of Au/Cu ratio / S. Albonetti, T. Pasini, A. Lolli, M. Blosi, M. Piccinini, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, D. J. Morgan, A. F. Carley, G. J. Hutchings, F. Cavani // Catal. Today – 2012. – T. 195 – № 1 – 120–126c.

101. Pasini T. Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural using supported gold-copper

nanoparticles / T. Pasini, M. Piccinini, M. Blosi, R. Bonelli, S. Albonetti, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, M. Sankar, Q. He, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, F. Cavani // Green Chem. – 2011. – T. 13 – № 8 – 2091–2099c.

102. Villa A. Pd-modified Au on carbon as an effective and durable catalyst for the direct oxidation of HMF to 2,5-furandicarboxylic acid / A. Villa, M. Schiavoni, S. Campisi, G. M. Veith, L. Prati // ChemSusChem – 2013. – T. $6 - N_{\odot} 4 - 609-612c$.

103. Ait Rass H. Selective aqueous phase oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5furandicarboxylic acid over Pt/C catalysts: Influence of the base and effect of bismuth promotion / H. Ait Rass, N. Essayem, M. Besson // Green Chem. – 2013. – T. $15 - N_{2} = 8 - 2240 - 2251c$.

104. Villa A. Bismuth as a modifier of Au-Pd catalyst: Enhancing selectivity in alcohol
oxidation by suppressing parallel reaction / A. Villa, D. Wang, G. M. Veith, L. Prati // J. Catal. – 2012.
– T. 292 – 73–80c.

105. Gilkey M.J. Mechanistic Insights into Metal Lewis Acid-Mediated Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural to 2 - Methylfuran / M. J. Gilkey, P. Panagiotopoulou, A. V Mironenko, G. R. Jenness, D. G. Vlachos, B. Xu – 2015.

106. Mariscal R. Environmental Science molecule for the synthesis of chemicals and fuels / R. Mariscal, M. Ojeda – 2016. – 1144–1189c.

107. Chen S. How Catalysts and Experimental Conditions Determine the Selective
Hydroconversion of Furfural and 5 - Hydroxymethylfurfural / S. Chen, R. Wojcieszak, F. Dumeignil,
E. Marceau – 2018.

108. Zhao Y. Facile synthesis of Pd nanoparticles on SiO2 for hydrogenation of biomassderived furfural / Y. Zhao // Environ. Chem. Lett. – 2014. – T. $12 - N_{2} 1 - 185 - 190c$.

109. Nakagawa Y. Total hydrogenation of furfural and 5-hydroxymethylfurfural over supported Pd-Ir alloy catalyst / Y. Nakagawa, K. Takada, M. Tamura, K. Tomishige // ACS Catal. – 2014. – T. 4 – N_{2} 8 – 2718–2726c.

110. 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, J. Berlowska, P. Dziugan, I. Witońska // J. Mol. Catal. A Chem. – 2014. – T. 395 – № December – 337–348c.

111. Biradar N.S. Tailoring the product distribution with batch and continuous process options in catalytic hydrogenation of furfural / N. S. Biradar, A. A. Hengne, S. N. Birajdar, R. Swami, C. V. Rode // Org. Process Res. Dev. $-2014. - T. 18 - N_{2} 11 - 1434 - 1442c$.

112. 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 // Appl. Catal. A Gen. – 2015. – T. 502 – 78–85c.

113. Liu L.J. Hydrogenation in supercritical conditions catalyzed by palladium supported on modified activated carbon / L. J. Liu, H. M. Guo, B. Xue, H. Lou, M. Chen // RSC Adv. – 2015. – T. 5 – N_{2} 82 – 66704–66710c.

114. Scholz D. Catalytic transfer hydrogenation/hydrogenolysis for reductive upgrading of furfural and 5-(hydroxymethyl)furfural / D. Scholz, C. Aellig, I. Hermans // ChemSusChem – 2014. – T. $7 - N \ge 1 - 268 - 275c$.

115. Aldosari O.F. Pd-Ru/TiO 2 catalyst - An active and selective catalyst for furfural hydrogenation / O. F. Aldosari, S. Iqbal, P. J. Miedziak, G. L. Brett, D. R. Jones, X. Liu, J. K. Edwards, D. J. Morgan, D. K. Knight, G. J. Hutchings // Catal. Sci. Technol. – 2016. – T. 6 – № 1 – 234–242c.

116. Yu W. One-step hydrogenation-esterification of furfural and acetic acid over bifunctional Pd catalysts for bio-oil upgrading / W. Yu, Y. Tang, L. Mo, P. Chen, H. Lou, X. Zheng // Bioresour. Technol. $-2011. - T. 102 - N \ge 17 - 8241 - 8246c$.

117. Lee J. Highly dispersed Pd catalysts supported on various carbons for furfural hydrogenation / J. Lee, J. Woo, C. Nguyen-Huy, M. S. Lee, S. H. Joo, K. An // Catal. Today – 2020. – T. 350 – № June – 71–79c.

118. 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, X. Tang, X. Zeng, T. Lei, S. Liu, L. Lin // J. Catal. – 2018. – T. 368 – 69–78c.

119. Huang R. Total Hydrogenation of Furfural over Pd/Al2O3 and Ru/ZrO2 Mixture under Mild Conditions: Essential Role of Tetrahydrofurfural as an Intermediate and Support Effect / R. Huang, Q. Cui, Q. Yuan, H. Wu, Y. Guan, P. Wu // ACS Sustain. Chem. Eng. – 2018. – T. $6 - N_{2} 5 - 6957-6964c$.

120. 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 // React. Kinet. Mech. Catal. – 2019. – T. 126 – № 2 – 811–827c.

121. Zanella R. Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO2 / R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, C. Louis // J. Phys. Chem. B – 2002. – T. 106 - № 31 - 7634-7642c.

122. Camposeco R. Effect of incorporating vanadium oxide to TiO2, Zeolite-ZM5, SBA and P25 supports on the photocatalytic activity under visible light / R. Camposeco, S. Castillo, M. Hinojosa-Reyes, I. Mejía-Centeno, R. Zanella // J. Photochem. Photobiol. A Chem. – 2018. – T. 367 – 178–187c.

123. Zanella R. Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO2 during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea / R. Zanella, L. Delannoy, C.

Louis // Appl. Catal. A Gen. – 2005. – T. 291 – № 1–2 – 62–72c.

124. Zanella R. Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO2 samples / R. Zanella, C. Louis // Catal. Today – 2005. – T. 107–108 – 768–777c.

125. Pakrieva E. Green Oxidation of n-Octanol on Supported Nanogold Catalysts: Formation of Gold Active Sites under Combined Effect of Gold Content, Additive Nature and Redox Pretreatment / E. Pakrieva, E. Kolobova, G. Mamontov, N. Bogdanchikova, M. H. Farias, L. Pascual, V. Cortés Corberán, S. Martinez Gonzalez, S. A. C. Carabineiro, A. Pestryakov // ChemCatChem – 2019. – T. 11 – N_{0} 6 – 1615–1624c.

126. Pakrieva E. Effect of gold electronic state on the catalytic performance of nano gold catalysts in n-octanol oxidation / E. Pakrieva, E. Kolobova, Y. Kotolevich, L. Pascual, S. A. C. Carabineiro, A. N. Kharlanov, D. Pichugina, N. Nikitina, D. German, T. A. Z. Partida, H. J. T. Vazquez, M. H. Farías, N. Bogdanchikova, V. C. Corberán, A. Pestryakov // Nanomaterials – 2020. – T. $10 - N_{2} 5$.

127. Pakrieva E. Supported gold nanoparticles as catalysts in peroxidative and aerobic oxidation of 1-phenylethanol under mild conditions / E. Pakrieva, A. P. C. Ribeiro, E. Kolobova, L. M. D. R. S. Martins, S. A. C. Carabineiro, D. German, D. Pichugina, C. Jiang, A. J. L. Pombeiro, N. Bogdanchikova, V. C. Corberán, A. Pestryakov // Nanomaterials – 2020. – T. 10 – № 1.

128. Kolobova E. Reductive Amination of Ketones with Benzylamine Over Gold Supported on Different Oxides / E. Kolobova, P. Mäki-Arvela, A. Pestryakov, E. Pakrieva, L. Pascual, A. Smeds, J. Rahkila, T. Sandberg, J. Peltonen, D. Y. Murzin // Catal. Letters – 2019. – T. 149 – № 12 – 3432–3446c.

129. Kolobova E. Catalytic oxidative transformation of betulin to its valuable oxo-derivatives over gold supported catalysts: Effect of support nature / E. Kolobova, P. Mäki-Arvela, A. Grigoreva, E. Pakrieva, S. A. C. Carabineiro, J. Peltonen, S. Kazantsev, N. Bogdanchikova, A. Pestryakov, D. Y. Murzin // Catal. Today – 2021. – T. 367 – № December 2019 – 95–110c.

130. Kolobova E.N. Oxidation of a wood extractive betulin to biologically active oxoderivatives using supported gold catalysts / E. N. Kolobova, E. G. Pakrieva, S. A. C. Carabineiro, N. Bogdanchikova, A. N. Kharlanov, S. O. Kazantsev, J. Hemming, P. Mäki-Arvela, A. N. Pestryakov, D. Y. Murzin // Green Chem. – 2019. – T. 21 – № 12 – 3370–3382c.

131. Yang J. Basic metal carbonate supported gold nanoparticles: Enhanced performance in aerobic alcohol oxidation / J. Yang, Y. Guan, T. Verhoeven, R. van Santen, C. Li, E. J. M. Hensen // Green Chem. – 2009. – T. $11 - N_{2} - 322 - 32c$.

132. Fang W. Hydrotalcite-supported gold catalyst for the oxidant-free dehydrogenation of benzyl alcohol: Studies on support and gold size effects / W. Fang, J. Chen, Q. Zhang, W. Deng, Y.

Wang // Chem. - A Eur. J. – 2011. – T. 17 – № 4 – 1247–1256c.

133. Ketchie W.C. Influence of gold particle size on the aqueous-phase oxidation of carbon monoxide and glycerol / W. C. Ketchie, Y. L. Fang, M. S. Wong, M. Murayama, R. J. Davis // J. Catal. -2007. - T. 250 - N = 1 - 94 - 101c.

134. Ketchie W.C. Selective oxidation of glycerol over carbon-supported AuPd catalysts / W.
C. Ketchie, M. Murayama, R. J. Davis // J. Catal. – 2007. – T. 250 – № 2 – 264–273c.

135. Sankar M. Oxidation of glycerol to glycolate by using supported gold and palladium nanoparticles / M. Sankar, N. Dimitratos, D. W. Knight, A. F. Carley, R. Tiruvalam, C. J. Kiely, D. Thomas, G. J. Hutchings // ChemSusChem – 2009. – T. 2 – № 12 – 1145–1151c.

136. Pakrieva E. Green Oxidation of n -Octanol on Supported Nanogold Catalysts: Formation of Gold Active Sites under Combined Effect of Gold Content, Additive Nature and Redox
Pretreatment / E. Pakrieva, E. Kolobova, G. Mamontov, N. Bogdanchikova, M. H. Farias, L. Pascual, V. Cortés Corberán, S. Martinez Gonzalez, S. A. C. Carabineiro, A. Pestryakov // ChemCatChem – 2019. – T. 11 – № 6 – 1549–1549c.

137. Pakrieva E. Glycerol oxidation over supported gold catalysts: The combined effect of au particle size and basicity of support / E. Pakrieva, E. Kolobova, D. German, M. Stucchi, A. Villa, L. Prati, S. A. C. Carabineiro, N. Bogdanchikova, V. C. Corberán, A. Pestryakov // Processes – 2020. – T. $8 - N_{2} 9$.

138. Kolobova E. Modified Ag/TiO2 systems: Promising catalysts for liquid-phase oxidation of alcohols / E. Kolobova, Y. Kotolevich, E. Pakrieva, G. Mamontov, M. H. Farias, V. Cortés Corberán, N. Bogdanchikova, J. Hemming, A. Smeds, P. Mäki-Arvela, D. Y. Murzin, A. Pestryakov // Fuel – 2018. – T. 234 – № June – 110–119c.

139. Megías-Sayago C. Au/Al2O3 – Efficient catalyst for 5-hydroxymethylfurfural oxidation to
2,5-furandicarboxylic acid / C. Megías-Sayago, A. Lolli, S. Ivanova, S. Albonetti, F. Cavani, J. A.
Odriozola // Catal. Today – 2019. – T. 333 – № 2010 – 169–175c.

140. Chen C. 2,5-Furandicarboxylic acid production via catalytic oxidation of 5hydroxymethylfurfural: Catalysts, processes and reaction mechanism / C. Chen, L. Wang, B. Zhu, Z. Zhou, S. I. El-Hout, J. Yang, J. Zhang // J. Energy Chem. – 2021. – T. 54 – 528–554c.

141. Rodříguez-Reinoso F. Carbon as Catalyst Support / F. Rodříguez-Reinoso, A. Sepulveda-Escribano // Carbon Mater. Catal. – 2008. – 131–155c.

142. Auer E. Carbons as supports for industrial precious metal catalysts / E. Auer, A. Freund, J. Pietsch, T. Tacke // Appl. Catal. A Gen. – 1998. – T. $173 - N_{2} 2 - 259 - 271c$.

143. Surovikin V.F. New fields in the technology for manufacturing carbon-carbon materials. Application of carbon-carbon materials / V. F. Surovikin, Y. V. Surovikin, M. S. Tsekhanovich // Russ. J. Gen. Chem. – 2007. – T. 77 – N_{2} 12 – 2301–2310c. 144. Dobrynkin N.M. Catalysts Ru-CeO2/Sibunit for catalytic wet air oxidation of aniline and phenol / N. M. Dobrynkin, M. V. Batygina, A. S. Noskov, P. G. Tsyrulnikov, D. A. Shlyapin, V. V. Schegolev, D. A. Astrova, B. M. Laskin // Top. Catal. – 2005. – T. 33 – № 1–4 – 69–76c.

145. Madsen A.T. Deactivation in continuous deoxygenation of C18-fatty feedstock over
Pd/sibunit / A. T. Madsen, B. Rozmysłowicz, P. Mäki-Arvela, I. L. Simakova, K. Eränen, D. Y.
Murzin, R. Fehrmann // Top. Catal. – 2013. – T. 56 – № 9–10 – 714–724c.

146. Zhang Z. Recent Advances in the Catalytic Synthesis of 2,5-Furandicarboxylic Acid and Its Derivatives / Z. Zhang, K. Deng // ACS Catal. $-2015. - T. 5 - N_{2} 11 - 6529-6544c$.

147. Taran O.P. Catalysts based on carbon material "Sibunit" for the deep oxidation of organic toxicants in water solutions. Aerobic oxidation of phenol in the presence of oxidized carbon and Ru/C catalysts / O. P. Taran, C. Descorme, E. M. Polyanskaya, A. B. Ayusheyev, M. Besson, V. N. Parmon // Katal. v promychlennosti – 2013. – 40–50c.

148. Selen V. Synthesized multi-walled carbon nanotubes as a potential adsorbent for the removal of methylene blue dye: kinetics, isotherms, and thermodynamics / V. Selen, Ö. Güler, D. Özer, E. Evin // Desalin. Water Treat. $-2016. - T. 57 - N_{2} 19 - 8826 - 8838c$.

149. Campisi S. Selectivity Control in Palladium-Catalyzed Alcohol Oxidation through Selective Blocking of Active Sites / S. Campisi, D. Ferri, A. Villa, W. Wang, D. Wang, O. Kröcher, L. Prati // J. Phys. Chem. C – 2016. – T. 120 – № 26 – 14027–14033c.

150. Vuyyuru K.R. Oxidation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous and electrochemical catalysis / K. R. Vuyyuru, P. Strasser // Catal. Today – 2012. – T. $195 - N_{\odot} 1 - 144 - 154c$.

151. Matsagar B.M. Sustainable Energy & Fuels Selective hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol over a Rh-loaded carbon catalyst in aqueous solution under mild conditions
† / B. M. Matsagar, C. Hsu, S. S. Chen, T. Ahamad, S. M. Alshehri, D. C. W. Tsang, K. C. Wu – 2020. – 293–301c.

152. Cornelio B. Palladium nanoparticles in catalytic carbon nanoreactors: The effect of confinement on Suzuki-Miyaura reactions / B. Cornelio, A. R. Saunders, W. A. Solomonsz, M. Laronze-Cochard, A. Fontana, J. Sapi, A. N. Khlobystov, G. A. Rance // J. Mater. Chem. A – 2015. – T. $3 - N^{\circ} 7 - 3918 - 3927c$.

153. Toupin M. Spontaneous functionalization of carbon black by reaction with 4nitrophenyldiazonium cations / M. Toupin, D. Bélanger // Langmuir – 2008. – T. 24 – № 5 – 1910– 1917c.

154. Lyskawa J. Chemical modifications of carbon powders with aminophenyl and cyanophenyl groups and a study of their reactivity / J. Lyskawa, A. Grondein, D. Bélanger // Carbon N. Y. $-2010. - T. 48 - N_{2} 4 - 1271 - 1278c$.

155. Delaporte N. Multi-carbonyl molecules immobilized on high surface area carbon by diazonium chemistry for energy storage applications / N. Delaporte, R. L. Belanger, G. Lajoie, M. Trudeau, K. Zaghib // Electrochim. Acta – 2019. – T. 308 – 99–114c.

156. Briggs B.D. Atomic-scale identification of Pd leaching in nanoparticle catalyzed C-C coupling: effects of particle surface disorder / B. D. Briggs, N. M. Bedford, S. Seifert, H. Koerner, H. Ramezani-Dakhel, H. Heinz, R. R. Naik, A. I. Frenkel, M. R. Knecht // Chem. Sci. – 2015. – T. 6 – \mathbb{N}^{9} 11 – 6413–6419c.

157. Matczak P. Computational study of the adsorption of molecular hydrogen on PdAg, PdAu, PtAg, and PtAu dimers / P. Matczak // React. Kinet. Mech. Catal. $-2011. - T. 102 - N_{\odot} 1 - 1 - 20c.$

158. Boronin A.I. Investigation of palladium interaction with cerium oxide and its state in catalysts for low-temperature CO oxidation / A. I. Boronin, E. M. Slavinskaya, I. G. Danilova, R. V. Gulyaev, Y. I. Amosov, P. A. Kuznetsov, I. A. Polukhina, S. V. Koscheev, V. I. Zaikovskii, A. S. Noskov // Catal. Today – 2009. – T. 144 – N_{2} 3–4 – 201–211c.

159. Mirkelamoglu B. The role of alkali-metal promotion on CO oxidation over PdO/SnO 2 catalysts / B. Mirkelamoglu, G. Karakas // Appl. Catal. A Gen. – 2006. – T. 299 – № 1–2 – 84–94c.

160. Mucalo M.R. Platinum and palladium hydrosols: Characterisation by X-ray photoelectron spectroscopy and transmission electron microscopy / M. R. Mucalo, R. P. Cooney, J. B. Metson // Colloids and Surfaces – 1991. – T. 60 – \mathbb{N} C – 175–197c.

161. Kibis L.S. X-ray photoelectron spectroscopy study of Pd oxidation by RF discharge in oxygen / L. S. Kibis, A. I. Titkov, A. I. Stadnichenko, S. V. Koscheev, A. I. Boronin // Appl. Surf. Sci. – 2009. – T. 255 – № 22 – 9248–9254c.

162. Díez N. Enhanced reduction of graphene oxide by high-pressure hydrothermal treatment / N. Díez, A. Sliwak, S. Gryglewicz, B. Grzyb, G. Gryglewicz // RSC Adv. – 2015. – T. 5 – № 100 – 81831–81837c.

163. Ivanova A.S. Role of the support in the formation of the properties of a Pd/Al2O3 catalyst for the low-temperature oxidation of carbon monoxide / A. S. Ivanova, E. V. Korneeva, E. M. Slavinskaya, D. A. Zyuzin, E. M. Moroz, I. G. Danilova, R. V. Gulyaev, A. I. Boronin, O. A. Stonkus, V. I. Zaikovskii // Kinet. Catal. – 2014. – T. 55 – № 6 – 748–762c.

164. Wertheim G.K. Core-electron binding energies in free and supported metal clusters / G. K. Wertheim // Zeitschrift für Phys. B Condens. Matter – 1987. – T. 66 – № 1 – 53–63c.

165. Yu W. Nanosizing Pd on 3D porous carbon frameworks as effective catalysts for selective phenylacetylene hydrogenation / W. Yu, H. Hou, Z. Xin, S. Niu, Y. Xie, X. Ji, L. Shao // RSC Adv. – 2017. – T. $7 - N_{2} 25 - 15309 - 15314c$.

166. Zhou S. One-pot synthesis of robust superhydrophobic, functionalized graphene/polyurethane sponge for effective continuous oil-water separation / S. Zhou, G. Hao, X.

Zhou, W. Jiang, T. Wang, N. Zhang, L. Yu // Chem. Eng. J. - 2016. - T. 302 - 155-162c.

167. Zhou J.H. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR / J. H. Zhou, Z. J. Sui, J. Zhu, P. Li, D. Chen, Y. C. Dai, W. K. Yuan // Carbon N. Y. – 2007. – T. $45 - N_{\odot} 4 - 785 - 796c$.

168. Zhu J. Nitrogen-doped graphite encapsulated Fe/Fe3C nanoparticles and carbon black for enhanced performance towards oxygen reduction / J. Zhu, Z. Xiong, J. Zheng, Z. Luo, G. Zhu, C. Xiao, Z. Meng, Y. Li, K. Luo // J. Mater. Sci. Technol. – 2019. – T. 35 – № 11 – 2543–2551c.

169. Ye W. Green fabrication of cellulose/graphene composite in ionic liquid and its electrochemical and photothermal properties / W. Ye, X. Li, H. Zhu, X. Wang, S. Wang, H. Wang, R. Sun // Chem. Eng. J. – 2016. – T. 299 – 45–55c.

170. Zhang L. Electrocatalytic oxidation of NADH on graphene oxide and reduced graphene oxide modified screen-printed electrode / L. Zhang, Y. Li, L. Zhang, D. W. Li, D. Karpuzov, Y. T. Long // Int. J. Electrochem. Sci. – 2011. – T. $6 - N_{2} 3 - 819 - 829c$.

171. Chen X. A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials / X. Chen, X. Wang, D. Fang // Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures – 2020. – T. 0 - N = 0 - 1048 - 1058c.

172. Bourlier Y. Investigation of InAlN Layers Surface Reactivity after Thermal Annealings: A Complete XPS Study for HEMT / Y. Bourlier, M. Bouttemy, O. Patard, P. Gamarra, S. Piotrowicz, J. Vigneron, R. Aubry, S. Delage, A. Etcheberry // ECS J. Solid State Sci. Technol. – 2018. – T. 7 – № 6 – P329–P338c.

173. Ayiania M. Deconvoluting the XPS spectra for nitrogen-doped chars: An analysis from first principles / M. Ayiania, M. Smith, A. J. R. Hensley, L. Scudiero, J. S. McEwen, M. Garcia-Perez // Carbon N. Y. – 2020. – T. 162 – 528–544c.

174. Mironenko R.M. Effect of the conditions for the aqueous-phase hydrogenation of furfural over Pd/C catalysts on the reaction routes / R. M. Mironenko, O. B. Belskaya // AIP Conf. Proc. – 2019. – T. 2141 – N August.

175. 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 // Catal. Today – 2019. – T. 329 – № December 2018 – 142–148c.