

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования



«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Направление подготовки/профиль 04.06.01 Химические науки /02.00.04 Физическая химия
Школа Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий

Научный доклад об основных результатах подготовленной
научно-квалификационной работы

Тема научного доклада
Катализаторы на основе наночастиц благородных металлов для процессов жидкофазного окисления глицерина и гидроксиметилфурфурола в ценные оксо-соединения.

УДК 66.097.3:546.9-022.532:661.185

Аспирант

Группа	ФИО	Подпись	Дата
A7-18	Герман Дмитрий Юрьевич		20.05.21

Руководителя профиля подготовки

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор отделения химической инженерии	Колпакова Н.А.	Д.х.н., профессор		24.05.21

Руководитель школы

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Директор ИШХБМТ	Трусова М.Е.	Д.х.н., профессор		24.05.21

Научный руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ИШХБМТ	Пестряков А. Н.	Д.х.н., профессор		20.05.21

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 и гидроксиметилфурфурол [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 объемов производства биодизеля и, соответственно, переизбытка глицерина, спрос на этот субстрат в классических областях применения постепенно падает, что способствует 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].

Следует отметить, что особенное внимание привлекает возможность использования глицерина для производства различных продуктов тонкого органического синтеза, такие как глицериновая кислота, молочная кислота, мезоксалева 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 побочных реакций. Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что существует необходимость в разработке селективных гетерогенных катализаторов для окисления глицерина [10, 11].

Гидроксиметилфурфурол (НМФ) – 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 НМФ. Его потенциально можно использовать в качестве прекурсора для производства полиэтиленфураноата, биополистирола, 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 синтезируют путем окисления гидроксиметилфурфуrolа с использованием токсичных 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 [15-17].

В данной работе были исследованы структурные и электронные свойства гетерогенных катализаторов на основе благородных металлов, а также изучена каталитическая активность в процессах окисления глицерина и гидроксиметилфурфуrolа. Было выявлено, что после процесса окисления происходит интенсивная агрегация наночастиц, из-за чего снижается селективность по некоторым продуктам, что может приводить к дезактивации катализаторов. Показано, что модифицирование носителя может иметь положительный эффект, увеличивая активность катализаторов. В целом, для обоих процессов жидкофазного окисления были обнаружены корреляции между активностью, кислотно-основными свойствами катализаторов и электронным состоянием активной нанесённой фазы.

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 хранения. Учет совокупности этих факторов является мощным рычагом на пути повышения эффективности каталитических систем, в том числе в изучаемых процессах.

Список литературы

1. Uvarovsky V. Russia's agriculture: eight years in transition - convergence or divergence of regional efficiency / V. Umarovsky, P. Voigt // *Leibniz Institute of Agricultural Development in Transition Economies*. – Discussion paper. - № 31.
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. Chem. Int. Ed.* - 2007. – V. 46. – P. 7164–7183.
3. Christoph R. Glycerol / R. Christoph, B. Schmidt, U. Steinberner, W. Dilla, R. Karinen // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. – 2006. – РЕЖИМ ДОСТУПА: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/14356007.a12_477.pub2
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. – V.27 – P. 118-127.
5. Yan H. Insight into the basic strength-dependent catalytic performance in aqueous phase oxidation of glycerol to glyceric acid / H. Yan, Sh. Yao, S. Zhao, M. Liu, W. Zhang, X. Zhou, G. Zhang, X. Jin, Y. Liu, X. Feng, X. Chen, D. Chen, Ch. Yang // *Chem. Eng. Sci.* – 2021. – V. 230. – P. 116191.
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. – V.48. – P. 1403-1412.
7. Dodekatos G. Recent Advances in Thermo-, Photo-, and Electrocatalytic Glycerol Oxidation / G. Dodekatos, S. Schünemann, H. Tüysüz // *ACS Catal.* – 2018. – V. 8. – P. 6301-6333.
8. Shen Y. Efficient Synthesis of Lactic Acid by Aerobic Oxidation of Glycerol on Au–Pt/TiO₂ Catalysts / Y. Shen, Sh. Zhang, H. Li, Y. Ren, H. Liu // *Chem. Eur. J.* – 2010. – V. 16. – P. 7368 – 7371.
9. Liu S.-S. Specific Selectivity of Au-Catalyzed Oxidation of Glycerol and Other C₃-Polyols in Water without the Presence of a Base / S.S. Liu, K.-Q. Sun, B.-Q. Xu // *ACS Catal.* – 2014. – V. 4. – P. 2226-2230.
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.* – 2011. – V. 106. – P. 423-432.
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. – V. 5 – P. 6626-6634.

12. Roman-Leshkov Y. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates / Y. Roman-Leshkov, C.J. Barret, Z.Y. Liu, J.A. Dumesic, // *Nature*. – 2007. – V. 447. – P. 982–985.
13. Corma A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals / A. Corma, S. Iborra, A. Velty // *Chem. Rev.* – 2007. – V. 107. – P. 2411–2502.
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. – V. 12. – P. 539–554.
15. van Putten R.-J. 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. – V. 113. – P. 1499–1597.
16. Toshinari. M. Method for Producing Furan-2,5-Dicarboxylic Acid / M. Toshinari, K. Hirokazu, K. Takenobu, M. Hirohide // U.S. Patent NO. 2007/0232815A1. – 2007.
17. Miura T. Method for Producing Furan-2,5-Dicarboxylic Acid / T. Miura, H. Kakinuma, T. Kawano, H. Matshisa // U.S. Patent NO. 7411078B2. – 2008.