

ОКИСЛЕНИЕ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА НА НАНЕСЕННЫХ
ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ© 2023 г. К. Л. Тимофеев^а, *, Д. П. Мориллов^а, Т. С. Харламова^а^аФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский государственный университет,
просп. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

*e-mail: kvintkl@gmail.com

Поступила в редакцию 25.12.2022 г.

После доработки 06.02.2023 г.

Принята к публикации 28.02.2023 г.

Представлены результаты исследования катализаторов Pd/TiO₂ и Pd/ZrO₂, приготовленных методом пропитки с использованием разных условий термической обработки, в реакции окисления 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ). Катализаторы изучены методами РФА, РФС, низкотемпературной адсорбции азота и импульсной адсорбции СО. Каталитические исследования проводили в мягких условиях окисления 5-ГМФ: при температуре 80°C, давлении кислорода 5 атм и применении NaHCO₃ в качестве щелочного агента. Показано, что условия температурной обработки существенно влияют на формирование активного компонента в Pd/TiO₂ и Pd/ZrO₂ катализаторах, определяя его дисперсность и взаимодействие с носителем и, как следствие, каталитические свойства получаемых материалов.

Ключевые слова: окисление 5-гидроксиметилфурфурола, 2,5-фурандикарбоновая кислота, нанесенные палладиевые катализаторы

DOI: 10.31857/S0453881123040147, EDN: RSFDKW

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большой интерес вызывают исследования в области получения и применения биотоплив и продуктов переработки биомассы [1–3]. Одним из таких продуктов является 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ), который представляет собой перспективный прекурсор для ряда продуктов [4–6], в частности 2,5-фурандикарбоновой кислоты (ФДКК), которая может использоваться в различных областях, например, при синтезе полиэфиров как замена терефталевой кислоты, получаемой из нефти. Строение ФДКК – наличие ароматического кольца и жесткой структуры – делает ее также кандидатом для применения при производстве биотоплива, способного конкурировать с нефтяными топливами [7, 8].

Сокращения и обозначения: 5-ГМФ – 5-гидроксиметилфурфурол; ФДКК – 2,5-фурандикарбоновая кислота; ДФФ – 2,5-диформилфуран; ГМФКК – 5-гидроксиметил-2-фуранкарбоновая кислота; ФФКК – 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота; РФА – рентгенофазовый анализ; РФС – рентгенофлуоресцентная спектроскопия; ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера; ВН – метод Баррета–Джойнера–Халенды; ОКР – область когерентного рассеяния; $S_{уд}$ – площадь удельной поверхности; V – суммарный удельный объем пор; W_{Pd} – содержание металла в образце; D – дисперсность; d – средний диаметр частиц палладия.

Каталитическое окисление 5-ГМФ – простой и эффективный способ получения ФДКК. Образование ФДКК при окислении 5-ГМФ идет через окисление гидроксильной группы 5-ГМФ до 2,5-диформилфурана (ДФФ) либо через окисление альдегидной группы с формированием 5-гидроксиметил-2-фуранкарбоновой кислоты (ГМФКК) [9]. Оба интермедиата подвергаются дальнейшему окислению до 5-формил-2-фуранкарбоновой кислоты (ФФКК), которая затем окисляется до конечного продукта – ФДКК (схема 1).

Для окисления 5-ГМФ использовали различные окислители (воздух, чистый кислород, пероксид водорода, перманганат калия), однако предпочтение отдается воздуху или чистому кислороду из-за их доступности, экологичности и относительно низкой цены. В качестве катализаторов окисления 5-ГМФ до ФДКК предложены различные гомогенные и гетерогенные системы, но наиболее исследуемыми остаются гетерогенные катализаторы на основе нанесенных благородных металлов (Au, Pd, Pt, Ag и др.) из-за хорошей стабильности, возможности повторного использования и регенерации [10–13]. Каталитические свойства таких систем сильно зависят от активной фазы, носителя и условий реакции. Так, для коллоидных наночастиц Pd, нанесенных на различные носители (TiO₂, ZrO₂/La₂O₃, γ -Al₂O₃ и

KF/Al₂O₃) [14], было показано, что более активными являются Pd/ZrO₂/La₂O₃ и Pd/KF/Al₂O₃-катализаторы, продемонстрировавшие выход ФДКК 90–91% с конверсией 5-ГМФ более 99% при 90°C, 1 бар O₂ и добавлении NaOH 0.5 ммоль/ч через 8 ч реакции, в то время как на Pd/TiO₂ и Pd/Al₂O₃-катализаторах в тех же условиях выход ФДКК составил 52 и 78% соответственно. В присутствии Au/ZrO₂, Au/CeO₂, Au/TiO₂ и Au/MgO, полученных методом нанесения–осаждения, при 100°C, давлении кислорода 10 бар и мольном отношении NaOH/5-ГМФ = 4 через 5 ч реакции выход ФДКК был равен 75, 46, 1 и 2% соответственно [15]. В случае образцов Au/TiO₂ и Au/CeO₂ [16], приготовленных нанесением коллоидных частиц, в схожих условиях эксперимента (70°C, давление кислорода 10 бар,

мольное отношение NaOH/5-ГМФ = 4, 4 ч реакции) селективность по ФДКК для Au/TiO₂ была заметно ниже (выход ФДКК – 22%) чем для Au/CeO₂ (выход ФДКК – 47%) при одинаковой 100%-ной конверсии 5-ГМФ, что обусловлено легкостью окислительно-восстановительного перехода Ce⁴⁺/Ce³⁺ и большей подвижностью кислорода в таком оксиде. Однако в случае биметаллических AuCu-катализаторов TiO₂ оказался более подходящим носителем – в присутствии Au₃Cu₁/TiO₂ выход ФДКК составлял 44% по сравнению с 22% для Au₃Cu₁/CeO₂. Для полученных восстановительным осаждением на гидротальките (ГТ) образцов Pd/ГТ и Au/ГТ выход ФДКК был равен 92 и 8% соответственно при 70°C, давлении кислорода 7 атм и мольном отношении NaOH/5-ГМФ = 2 = через 4 ч реакции [17].

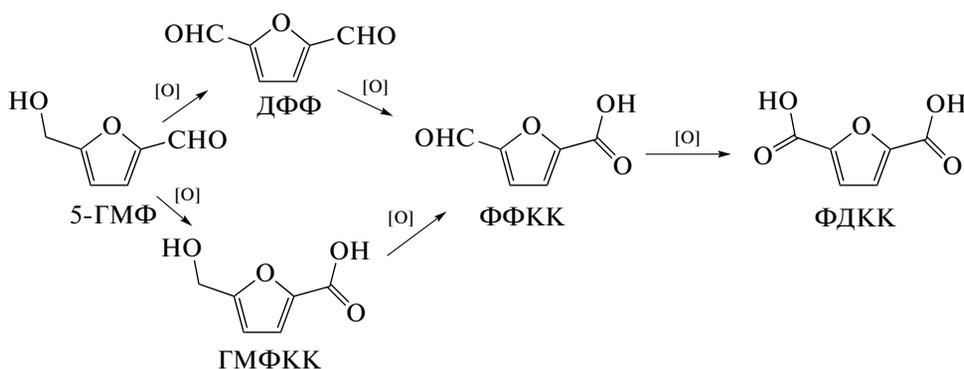


Схема 1. Схема реакции каталитического окисления 5-ГМФ.

Наблюдаемые различия для схожих по составу систем, приготовленных разными методами, свидетельствуют о влиянии способа и условий получения на состояние активного компонента в катализаторах. В литературе приводятся результаты исследований взаимосвязи между методом синтеза и каталитическими свойствами систем в окислении 5-ГМФ [18], однако работы, направленные на изучение эффекта, оказываемого способом приготовления (природа используемых предшественников активного компонента, условия термической обработки и т.д.) в рамках одного метода, практически отсутствуют. Целью настоящей работы является исследование влияния термической обработки нанесенных на оксидные носители палладиевых катализаторов, полученных методом пропитки, на их каталитические свойства в реакции окисления 5-ГМФ в ФДКК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализаторов

Образцы катализаторов были приготовлены методом пропитки по влагоемкости с использованием раствора PdCl₂ в HCl. Носителями служи-

ли ZrO₂, полученный термическим разложением нитрата циркония ZrO(NO₃)₂·2H₂O (“РЕАХИМ”, ч. д. а.) при 450°C, и TiO₂ (“Acros Organics”, ч. д. а.). Влагоемкость носителей определяли капельным методом по воде. Пропитанные образцы сушили при 150°C, затем восстанавливали в потоке 5% CO/He (20 мл/мин) при 300°C или прокаливали на воздухе при 450°C в течение 4 ч и далее восстанавливали в потоке 5% CO/He (20 мл/мин) при 300°C. Номинальное содержание Pd в образцах составило 2 мас. %.

Таким образом, было приготовлено 4 катализатора: 2%Pd/TiO₂(суш.), 2%Pd/ZrO₂(суш.), 2%Pd/TiO₂(пр.) и 2%Pd/ZrO₂(пр.), где (суш.) – образец, восстановленный после сушки; (пр.) – образец, восстановленный после сушки и прокаливания.

Методы исследования образцов

Образцы были исследованы комплексом методов. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (“Shimadzu”, Япония) с монохромати-

ческим CuK_α -излучением (1.54 \AA) в диапазоне 2θ 20° – 70° и скоростью сканирования $0.02^\circ/\text{с}$. Данные были получены с использованием геометрии Брэгга–Брентано. Для калибровки дифрактометра в качестве внешнего стандарта применяли кристаллический Si ($a = 5.4309 \text{ \AA}$, $\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$). Фазовый состав определяли с помощью базы данных PDF-2 (Release 2012 RDB). Содержание кристаллических фаз, параметры кристаллических ячеек, области когерентного рассеяния (ОКР) находили с использованием полнопрофильного анализа дифрактограмм в программном пакете PowderCell 2.5.

Текстурные свойства образцов оценивали из данных низкотемпературной адсорбции азота. Исследования выполняли на газоадсорбционном анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar II 3020 (“Micromeritics”, США). Удельную поверхность $S_{\text{уд}}$ рассчитывали по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), суммарный удельный объем пор V и распределение пор по размерам находили по методу ВДН, используя десорбционную ветвь изотермы адсорбции–десорбции.

Химический состав образцов анализировали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) с помощью последовательного рентгенофлуоресцентного спектрометра XRF-1800 (“Shimadzu”, Япония).

Определение дисперсности металла – доли свободных атомов металла по отношению к общему количеству атомов металла в катализаторе – осуществляли методом импульсной адсорбции СО с применением анализатора Chemi-Sorb 2750 (“Micromeritics”, США) в U-образном кварцевом реакторе, совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром UGA 300 (“Stanford Research Systems”, США). Адсорбцию СО проводили при температуре 30°C , используя импульсы 5% СО/Не объемом 0.5 мл. Предварительно образец обрабатывали в потоке гелия (20 мл/мин) при 300°C с последующим охлаждением до 30°C . Дисперсность D рассчитывали по следующей формуле [19]:

$$D = \frac{n_{\text{CO}} M_{\text{Pd}} \times 10^4}{W_{\text{Pd}} S},$$

где n_{CO} – количество адсорбированного СО на грамм образца, моль/г; M_{Pd} – атомная масса Pd, г/моль; W_{Pd} – содержание металла в образце, мас. %; S – стехиометрический фактор, принятый для Pd равным 0.6. Средний диаметр частиц d палладия оценивали из данных импульсной адсорбции СО по формуле

$$d = \frac{10^4 \times F}{S_{\text{Pd}} \rho_{\text{Pd}}} = \frac{10^4 \times F S \rho_s}{n_{\text{CO}} N_A \rho_{\text{Pd}}},$$

где ρ_{Pd} – плотность Pd, $\text{см}^3/\text{г}$; S_{Pd} – площадь поверхности металла, $\text{м}^2/\text{г}$; F – фактор формы, принятый равным 5; N_A – число Авогадро, моль^{-1} ; ρ_s – поверхностная плотность металла, м^{-2} .

Каталитические свойства образцов исследовали в малогабаритном реакторе серии Parg 5500 HR (“Parg”, США). В реактор загружали реакционную смесь общим объемом 21 мл, содержащую 0.05 моль/л 5-ГМФ, 0.1 моль/л NaHCO_3 и 2×10^{-3} моль/л катализатора (в расчете на металл). Эксперимент проводили при 80°C , давлении кислорода 5 атм и непрерывном перемешивании со скоростью 450–500 об./мин для исключения влияния процессов массопереноса.

Состав реакционной смеси анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на хроматографе Prominence-i LC-2030C (“Shimadzu”, Япония). Для разделения и регистрации компонентов использовали ЖХ-колодку Rezex ROA-Organic Acid H+ (8%), элюент 0.025 М H_2SO_4 и УФ-детектор с фотодиодной матрицей. Анализ выполняли при скорости потока элюента 0.8 мл/мин, объем ввода – 10 мкл. Перед анализом аликвоту реакционной смеси 50 мкл разбавляли 1 мл 0.0125 М H_2SO_4 . Конверсию 5-ГМФ, выход ГМФКК, ДФФ, ФФДК, и ФДКК, а также углеродный баланс рассчитывали на основе концентраций, определенных с помощью ВЭЖХ:

$$\text{Конверсия} = \frac{C(\text{ГМФ})_0 - C(\text{ГМФ})}{C(\text{ГМФ})_0} \times 100\%,$$

$$\text{Выход} = \frac{C(i)}{C(\text{ГМФ})_0} \times 100\%,$$

$$\text{Углеродный баланс} = \frac{C(\text{ГМФ}) + \sum_i C(i)}{C(\text{ГМФ})_0} \times 100\%,$$

где $C(\text{ГМФ})_0$ и $C(\text{ГМФ})$ – исходная и текущая концентрации 5-ГМФ, моль/л; $C(i)$ – текущая концентрация i -го продукта, моль/л; i = ГМФКК, ДФФ, ФФДК и ФДКК. Во всех экспериментах баланс по углероду был выше 95%, что согласуется с погрешностью определения концентраций методом ВЭЖХ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены состав и текстурные характеристики синтезированных образцов. На рис. 1 приведены изотермы адсорбции азота, а также распределения пор по размерам для носителей и катализаторов, полученных восстановлением после прокаливания на воздухе. Изотермы адсорбции азота и распределение пор по размерам для катализаторов, приготовленных восста-

Таблица 1. Состав, текстурные характеристики образцов, дисперсность и размер частиц Pd в них

Образец	Палладий			$S_{уд}$, м ² /г	V , см ³ /г
	W_{Pd} , мас. %	D , %	d , нм		
TiO ₂	—	—	—	44	0.24
Pd/TiO ₂ (суш.)	2.5	2	57.3	44	0.24
Pd/TiO ₂ (пр.)	2.5	38	2.9	45	0.40
ZrO ₂	—	—	—	47	0.12
Pd/ZrO ₂ (суш.)	2.1	9	12.5	47	0.12
Pd/ZrO ₂ (пр.)	2.1	9	12.5	36	0.10

Прочерки указывают на отсутствие палладия в образцах.

новлением после сушки, аналогичны таковым для соответствующих носителей.

TiO₂ и катализаторы на его основе характеризуются, согласно классификации IUPAC [20], изотермой адсорбции IV типа с петлей гистерезиса типа H2 в диапазоне $P/P_0 = 0.8-1.0$, соответствующей широкому распределению мезопор по размерам. Удельная поверхность носителя TiO₂ и его суммарный объем пор составляют 44 м²/г и 0.24 см³/г. Удельная поверхность катализаторов на основе TiO₂ носителя не сильно меняется при нанесении палладия независимо от термической обработки, однако прокаливание образца Pd/TiO₂(пр.) на воздухе при 450°C перед восстановлением приводит к существенному увеличению объема пор и изменению распределения пор по размерам, что косвенно свидетельствует о взаимодействии предшественника активного компонента с носителем при прокаливании.

Материалы на основе ZrO₂ характеризуются изотермой адсорбции IV типа с петлей гистерезиса типа H3 в диапазоне $P/P_0 = 0.4-1.0$, соответствующей относительно узкому распределению пор в интервале 2–15 нм с максимумом при ~6 нм. Удельная поверхность носителя ZrO₂ составляет 47 м²/г. При введении палладия текстурные характеристики образца Pd/ZrO₂(суш.) существенно не меняются. В случае образца Pd/ZrO₂(пр.), полученного восстановлением после прокаливания на воздухе, наблюдается заметное снижение удельной площади поверхности до 36 м²/г и небольшое уменьшение объема пор до 0.10 см³/г без значительного изменения распределения пор по размерам, что обусловлено спеканием образца по механизму поверхностной диффузии.

На рис. 2 представлены рентгенограммы носителей и катализаторов, в табл. 2 приведены сведения о фазовом составе образцов и параметрах кристаллических фаз, определенные из данных РФА. Исходный оксид титана преимущественно состоит из относительно дисперсной фазы аната-

за (87 мас. %, ОКР – 33 нм), в качестве примеси присутствует грубодисперсная фаза рутила (13 мас. %, ОКР – 53 нм). На рентгенограммах образцов Pd/TiO₂(суш.) и Pd/TiO₂(пр.) наряду с рефлексами фаз носителя различимы малоинтенсивные и широкие рефлексы металлического Pd. Введение Pd независимо от температурной обработки образца практически не влияет на параметры кристаллической решетки и дисперсность фаз носителя (табл. 2). В то же время, несмотря на невозможность точного определения содержания и параметров решетки Pd из-за перекрывания рефлексов палладия и фаз носителя на рентгенограммах катализаторов, интенсивность рефлексов Pd заметно различается для Pd/TiO₂(суш.) и Pd/TiO₂(пр.): при восстановлении образца после прокаливания на воздухе наблюдается заметное снижение интенсивности рефлексов Pd на рентгенограмме, свидетельствующее о его большей дисперсности в образце. Наблюдаемое изменение хорошо соотносится с результатами определения дисперсности по адсорбции СО (табл. 1), согласно которым образец Pd/TiO₂(суш.) характеризуется низкой дисперсностью палладия – 2%, что соответствует размеру частиц палладия более 50 нм, а в образце Pd/TiO₂(пр.) дисперсность возрастает до 38%, что соответствует размеру частиц палладия ~3 нм.

Исходный оксид циркония содержит относительно дисперсные (ОКР не превышают 30 нм) моноклинную и тетрагональную фазы ZrO₂ в количестве 82 и 18 мас. %. В целом, введение Pd сопровождается увеличением количества моноклинной фазы ZrO₂ до ~30 мас. % и незначительным изменением ее параметров независимо от температурной обработки катализатора, в то время как параметры основной тетрагональной фазы ZrO₂ не меняются (табл. 2). Как и в случае катализаторов на основе TiO₂, на рентгенограммах образцов Pd/ZrO₂(суш.) и Pd/ZrO₂(пр.) наряду с рефлексами фаз носителя различимы малоинтенсивные рефлексы металлического Pd. Точное

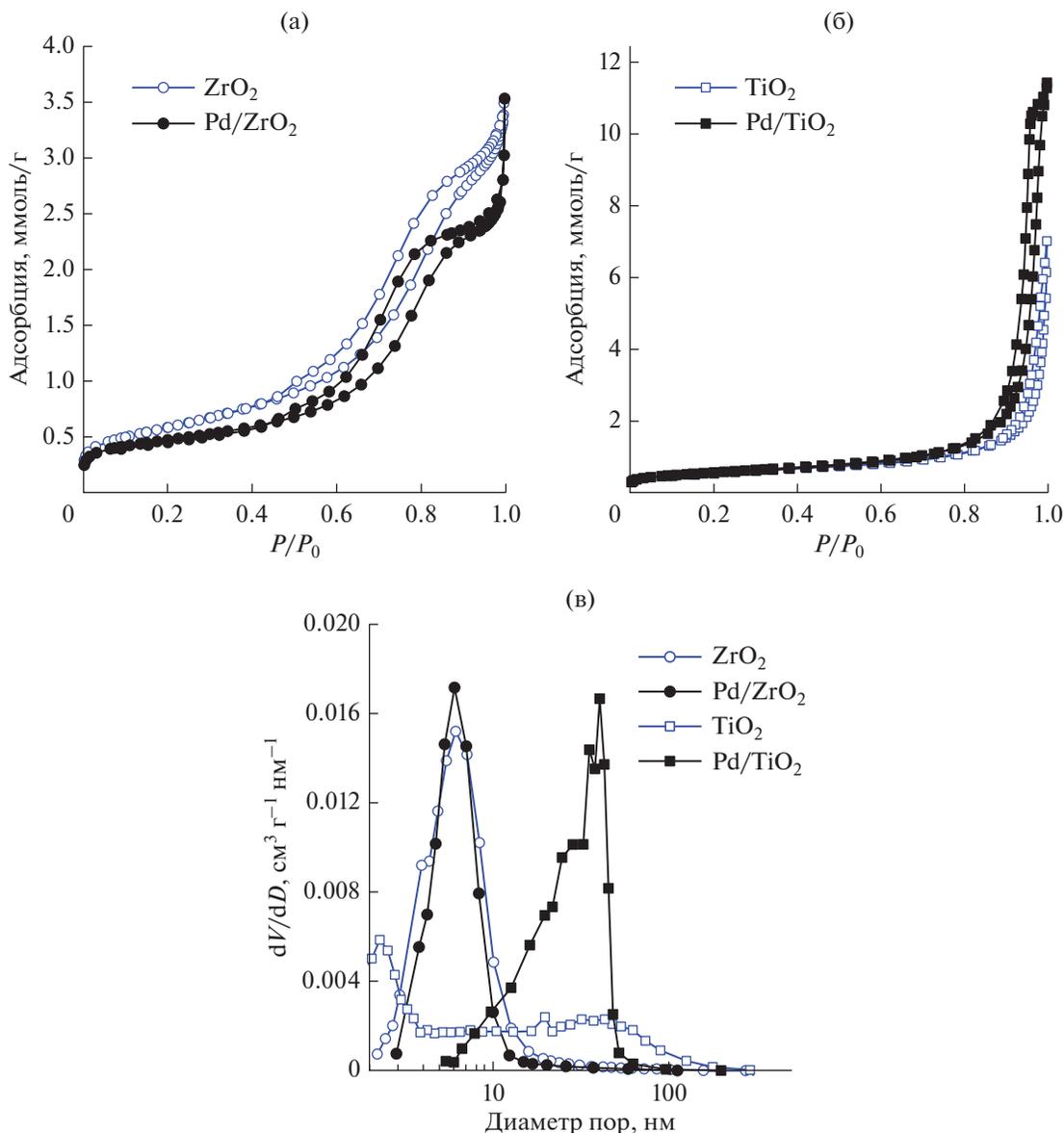


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота (а, б) и распределение пор по размерам (в) для носителей (открытые символы) и катализаторов, полученных восстановлением после прокаливания на воздухе (закрытые символы).

содержание Pd по данным РФА найти затруднительно (оценка дает 1–2 мас. %), в то же время результаты определения дисперсности по адсорбции CO (табл. 1) показывают одинаковую дисперсность Pd, составляющую 9% (размер частиц ~13 нм) для обоих образцов Pd/ZrO₂(суш.) и Pd/ZrO₂(пр.), что свидетельствует о незначительном влиянии термической обработки на формирование активной фазы в них.

Наблюдаемые различия в дисперсности частиц палладия на оксидных носителях связаны с восстановлением палладия из разных соединений-предшественников активного компонента, образующихся на разных этапах формирования катализатора. Так, для полученных адсорбцион-

ным методом Pd/TiO₂/Ti-катализаторов окисления CO было показано [21], что при использовании концентрированных растворов H₂PdCl₄ для приготовления катализаторов с высоким содержанием палладия – 2 мас. % – количество H₂PdCl₄ в растворе существенно превышает сорбционную емкость носителя, и в порах носителя при высушивании происходит кристаллизация большей части предшественника активного компонента, восстановление которого приводит к образованию крупных частиц Pd. При этом сорбционные центры на поверхности оксида титана выступают центрами кристаллизации предшественника и локализации формирующихся при восстановлении частиц Pd, что способствует равномерному

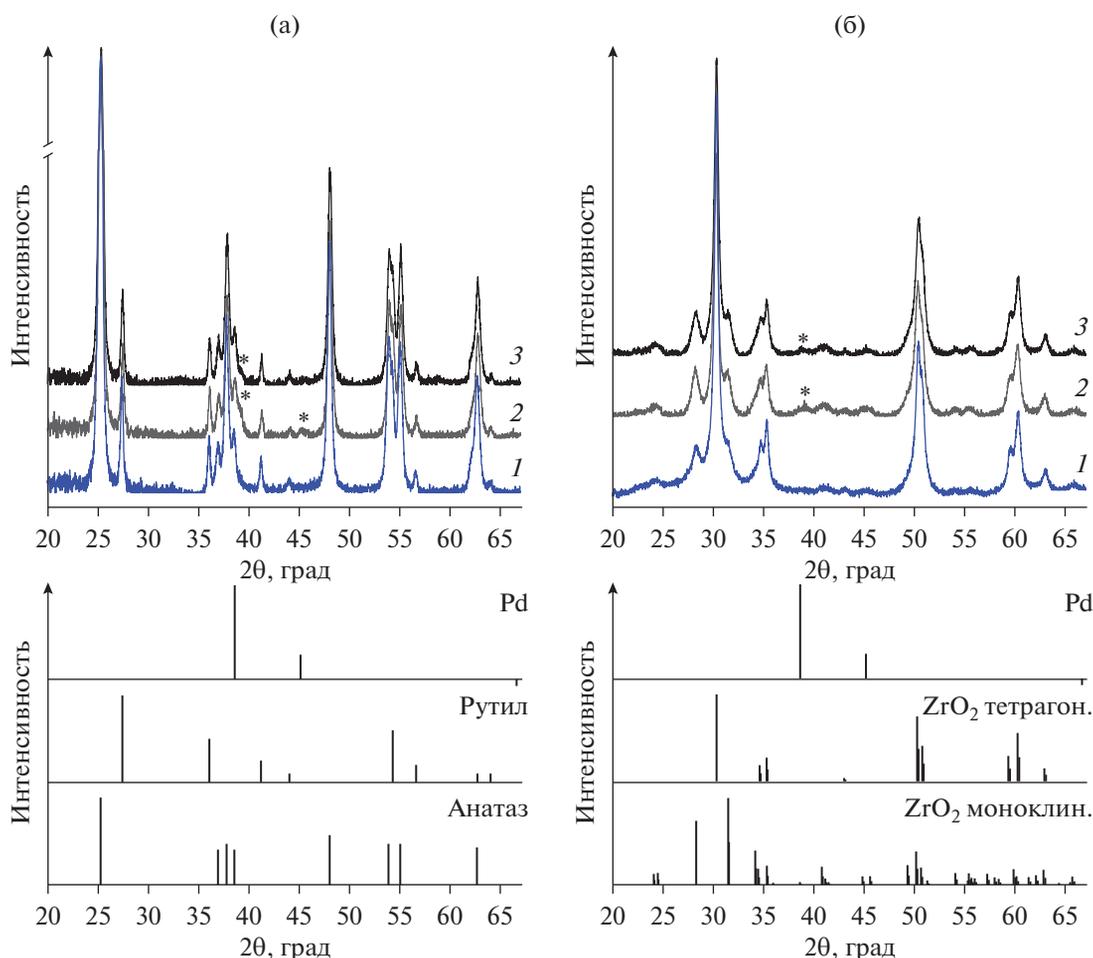


Рис. 2. Дифрактограммы образцов на основе TiO_2 (а) и ZrO_2 (б) и штрихдиаграммы для кристаллических фаз оксидов титана, циркония и металлического палладия: 1 – носитель; 2 – Pd/TiO_2 (суш.) или Pd/ZrO_2 (суш.); 3 – Pd/TiO_2 (пр.) или Pd/ZrO_2 (пр.); * – рефлексы кристаллического Pd.

их распределению по поверхности носителя. Для образцов Pd/TiO_2 , полученных методом пропитки с применением H_2PdCl_4 в качестве предшественника палладия и прокаленных при 400–500°C [22–24], наблюдалось образование PdO . Восстановление приготовленного таким образом PdO -катализатора синтеза H_2O_2 с содержанием палладия 2 мас. % в водороде при 300°C ведет к формированию частиц Pd со средним размером 2.2 нм, при этом часть поверхностных атомов Pd может быть окислена уже при комнатной температуре адсорбированным кислородом с участием TiO_2 с образованием межфазных границ Pd–PdO– TiO_2 .

Таким образом, в случае образца Pd/TiO_2 (суш.) образование частиц с низкой дисперсностью обусловлено их формированием в результате восстановления PdCl_2 , кристаллизованного в пористом пространстве носителя. В случае Pd/TiO_2 (пр.) прокаливание образца на воздухе

при 450°C, по-видимому, приводит к появлению оксидных форм палладия, в том числе поверхностного твердого раствора $\text{Ti}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_2$ [25], восстановление которых сопровождается более дисперсными частицами палладия, оценка размера которых по данным адсорбции CO (табл. 1) хорошо соотносится с данными работы. Возможное образование твердого раствора $\text{Ti}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_2$ согласуется с результатами низкотемпературной адсорбции, выявившими существенное увеличение объема пор и изменение распределения их по размерам для образца Pd/TiO_2 (пр.). Восстановление палладия из твердого раствора может сопровождаться формированием дисперсных частиц, прочно связанных с носителем. В случае Pd/ZrO_2 (суш.) и Pd/ZrO_2 (пр.) температурная обработка не оказывает существенного влияния на дисперсность частиц Pd, что указывает на их формирование уже на стадиях пропитки и сушки.

На рис. 3 приведены результаты исследования каталитических свойств Pd-катализаторов. Вы-

Таблица 2. Фазовый состав образцов и параметры кристаллических фаз в них по данным РФА

Образец	Фаза	Содержание, мас. %	ОКР, нм
TiO ₂	Анатаз	87	33
	Рутил	13	53
Pd/TiO ₂ (суш.)	Анатаз	86	32
	Рутил	13	51
	Pd	~1	н.о.
Pd/TiO ₂ (пр.)	Анатаз	87	33
	Рутил	13	52
	Pd	н.о.	н.о.
ZrO ₂	ZrO ₂ тетрагональный	82	29
	ZrO ₂ моноклинный	18	19
Pd/ZrO ₂ (суш.)	ZrO ₂ тетрагональный	68	23
	ZrO ₂ моноклинный	30	19
	Pd	2	н.о.
Pd/ZrO ₂ (пр.)	ZrO ₂ тетрагональный	72	23
	ZrO ₂ моноклинный	27	19
	Pd	1	н.о.

ход ДФФ во всех случаях составил менее 1% и на рисунке не показан. Из представленных данных видно, что катализаторы на носителе TiO₂, в целом, продемонстрировали более низкую активность в селективном окислении 5-ГМФ по сравнению с образцами на носителе ZrO₂. Катализаторы Pd/ZrO₂(суш.) и Pd/TiO₂(суш.), полученные при восстановлении высушенных образцов, имеют лучшие каталитические характеристики, чем соответствующие образцы Pd/ZrO₂(пр.) и Pd/TiO₂(пр.), предварительно прокаленные на воздухе при 450°C. Так, для Pd/TiO₂(пр.), Pd/TiO₂(суш.), Pd/ZrO₂(пр.) и Pd/ZrO₂(суш.) через 4 ч реакции выход ФДКК составил 0.3, 2.7, 4.3 и 8% при конверсии 5-ГМФ 17.2, 51.2, 60.6 и 74.6% соответственно. Наибольшую эффективность в каталитическом окислении 5-ГМФ в ФДКК продемонстрировал образец Pd/ZrO₂(суш.), в присутствии которого выход ФДКК был равен 30.8% при практически полной конверсии 5-ГМФ за 22 ч реакции. Сравнимые выходы ФДКК (30.3 и 28.7%) также получены для Pd/TiO₂(суш.) и Pd/ZrO₂(пр.) за 22 ч реакции, что говорит о более высоких скоростях превращения промежуточных продуктов на них, чем на Pd/ZrO₂(суш.). В отличие от других катализаторов, для Pd/ZrO₂(пр.) характерен значительный выход ФФКК в качестве промежуточного продукта, в то время как для остальных катализаторов в качестве основного промежуточного продукта накапливается ГМФКК. Наблюдаемый для катализатора Pd/ZrO₂(пр.) заметный выход именно ФФКК связан с усилением взаимодействия

Pd-частиц с носителем в нем, обусловленным прокаливанием образца Pd/ZrO₂(пр.) на воздухе при 450°C перед восстановлением.

Полученные данные показывают, что условия термической обработки палладиевых катализаторов на оксидных носителях оказывают существенное влияние на формирование активных и селективных центров на их поверхности. Сопоставление результатов исследования каталитических свойств и состава и структуры катализаторов позволяет заключить, что высокая дисперсность формирующихся палладиевых частиц в Pd/TiO₂(пр.) приводит к снижению его каталитической активности. Формирование менее дисперсных металлических частиц Pd в образцах Pd/TiO₂(суш.), Pd/ZrO₂(пр.) и Pd/ZrO₂(суш.) обеспечивает заметную активность катализаторов в окислении 5-ГМФ до ФДКК. Для образцов на основе носителей TiO₂ и ZrO₂ наблюдаются различия в ускорении разных стадий последовательного окисления. Для катализаторов на основе TiO₂ независимо от термической обработки отмечается накопление ГМФКК в качестве основного продукта, что говорит о высокой скорости его образования и низкой скорости его последующего окисления. Для катализаторов на основе ZrO₂ предварительное прокалывание на воздухе способствует получению в качестве основного стабильного интермедиата ФФКК, что особенно выражено при низких степенях превращения 5-ГМФ, свидетельствуя о значительной скорости его формирования в первую очередь по пути окисления 5-ГМФ через ДФФ. Для системы Pd/ZrO₂ было показано,

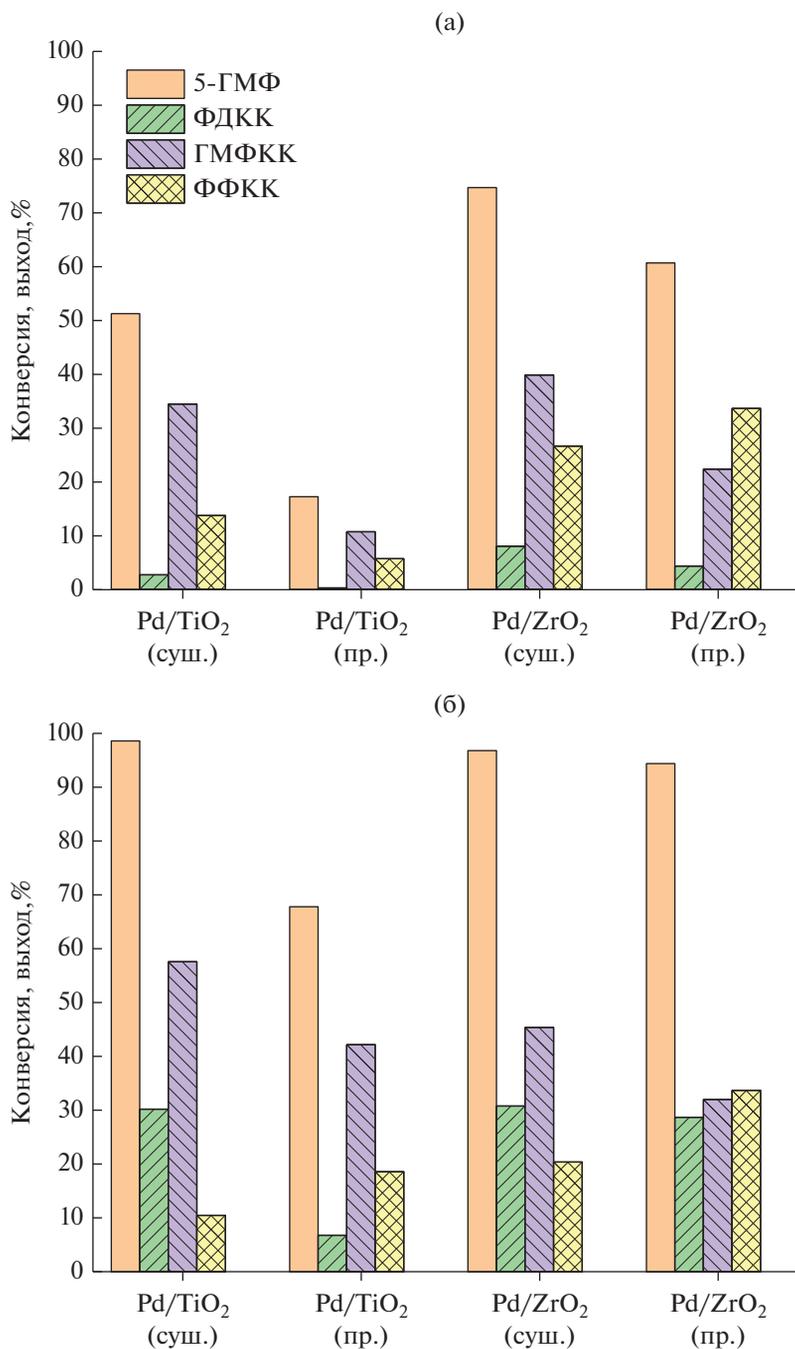


Рис. 3. Конверсия 5-ГМФ и выходы ФДКК, ГМФКК и ФФКК, наблюдаемые для катализаторов Pd/TiO₂(суш.), Pd/TiO₂(пр.), Pd/ZrO₂(суш.) и Pd/ZrO₂(пр.) через 4 (а) и 22 ч (б) реакции. Выход ДФФ во всех случаях составил менее 1% и на рисунке не показан.

что прокаливание катализаторов в окислительной атмосфере приводит к усилению связи металл–носитель за счет формирования межфазной границы палладия с носителем в виде слоя оксида PdO, устойчивой к восстановлению [26].

Наблюдаемые различия в каталитических свойствах, исследуемых образцов указывают на структурную чувствительность реакции окисле-

ния 5-ГМФ и влияние носителя на состояние палладия в катализаторах в результате их взаимодействия. Структурная чувствительность реакции окисления 5-ГМФ, а также бензилового спирта на палладиевых катализаторах отмечалась ранее. Так, для кубических и октаэдрических коллоидных наночастиц размером до 6–7 нм было показано [27], что структурная чувствительность пал-

ладия в окислении 5-ГМФ обусловлена различным процентным содержанием атомов Pd на поверхностях {111} и {100}. Октаэдрические Pd-частицы, поверхность которых представлена гранями {111}, проявляли заметно более высокую каталитическую активность по сравнению с кубическими Pd-частицами, поверхность которых представлена гранями {100}. В работе [28] была обнаружена вулканическая зависимость активности палладиевых катализаторов от размера частиц Pd при аэробном окислении бензилового спирта. При этом носитель может дополнительно влиять на структуру и электронное состояние образующихся частиц, что также будет обуславливать структурную чувствительность. Роль взаимодействия металл–носитель для катализаторов окисления 5-ГМФ требует дополнительного изучения и будет предметом дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приготовлена серия нанесенных палладиевых катализаторов на оксидных носителях ZrO_2 и TiO_2 с использованием метода пропитки по влаге и различным условиям термической обработки полученных материалов. Показано, что условия температурной обработки Pd/ TiO_2 и Pd/ ZrO_2 существенно влияют на формирование активного компонента в них, определяя его дисперсность и взаимодействие с носителем и, как следствие, каталитические свойства. Катализаторы Pd/ TiO_2 продемонстрировали более низкую активность в селективном окислении 5-ГМФ по сравнению с Pd/ ZrO_2 , при этом катализаторы, приготовленные восстановлением высушенных образцов и характеризующиеся низкой дисперсностью металлических частиц Pd, имеют лучшие каталитические характеристики чем те, что были предварительно прокалены на воздухе при 450°C. Высокая дисперсность формирующихся палладиевых частиц и их сильная связь с носителем в катализаторе Pd/ TiO_2 , полученном восстановлением прокаленного на воздухе образца, приводит к снижению его каталитической активности. В то же время для катализаторов Pd/ ZrO_2 предварительное прокалывание образца на воздухе способствует образованию в качестве основного стабильного интермедиата ФФКК.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-73-30026, <https://rscf.ru/project/19-73-30026/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sheldon R.A. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art // *Green Chem.* 2014. V. 16. P. 950.
2. Corma A., Iborra S., Velty A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. № 6. P. 2411.
3. Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Лавренов А.В., Луholобов В.А. Палладий-рутенийевый катализатор для селективного гидрирования фурфурола до циклопентанола // *Кинетика и катализ.* 2018. Т. 59. № 3. С. 347.
4. Нурждин А.Л., Симонов П.А., Бухтияров В.И. Восстановительное аминирование 5-гидроксиметилфурфурола посредством гидрирования промежуточных иминов на катализаторах Pt/ Al_2O_3 в проточном реакторе // *Кинетика и катализ.* 2021. Т. 62. № 4. С. 459.
5. Roy Goswami S., Dumont M.-J., Raghavan V. Starch to value added biochemicals // *Starch Stärke.* 2016. V. 68. P. 274.
6. Каушарова В.П., Чернышева Д.В., Клушин В.А., Андреева В.Е., Кравченко О.А., Смирнова Н.В. Фурановые мономеры и полимеры из возобновляемой растительного сырья // *Успехи химии.* 2021. Т. 90. № 6. С. 750.
7. Gallezot P. Conversion of biomass to selected chemical products // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 1538.
8. Clark H.J., EI Deswarte F., Farmer J. The integration of green chemistry into future biorefineries // *Biofuels Bioprod. Biorefin.* 2009. V. 3. P. 72.
9. Zhang Z., Zhen J., Liu B., Lv K., Deng K. Selective aerobic oxidation of the biomass-derived precursor 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid under mild conditions over a magnetic palladium nanocatalyst // *Green Chem.* 2015. V. 17. P. 1308.
10. Zhao D., Ting S., Wang Y., Varma R.S., Len C. Recent advances in catalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural // *Mol. Catal.* 2020. V. 111133. P. 495.
11. Sajid M., Zhao X., Liu D. Production of 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) from 5-hydroxymethylfurfural (HMF): recent progress focusing on the chemical-catalytic routes // *Green Chem.* 2018. V. 20. P. 5427.
12. Hameed S., Lin L., Wang A., Luo W. Recent Developments in Metal-Based Catalysts for the Catalytic Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethyl-Furfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid // *Catalysts.* 2020. V. 10. P. 120.
13. German D., Pakrieva E., Kolobova E., Carabineiro S.A.C., Stucchi M., Villa A., Prati L., Bogdanchikova N., Cortés Corberán V., Pestryakov A. Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural supported Ag, Au, Pd and bimetallic Pd-Au catalysts: effect of the support // *Catalysts.* 2021. V. 11. P. 115.
14. Siyo B., Schneider M., Radnik J.J., Pohl M.-M., Langer P., Steinfeldt N. Influence of support on the aerobic oxidation of HMF into FDCA over preformed Pd

- nanoparticle based materials // *Appl. Catal. A: Gen.* 2014. V. 478. P. 107.
15. *Schade O.R., Kalz K.F., Neukum D., Kleist W., Grunwaldt J.-D.* Supported gold and silver-based catalysts for the selective aerobic oxidation of 5-(hydroxymethyl) furfural to 2,5-furandicarboxylic acid and 5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid // *Green Chem.* 2018. V. 20. P. 3530.
 16. *Albonetti S., Lolli A., Morandi V., Migliori A., Lucarelli C., Cavani F.* Conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over Au-based catalysts: optimization of active phase and metal-support interaction // *Appl. Catal. B: Env.* 2015. V. 163. P. 520.
 17. *Xia H., An J., Hong M., Xu S., Zhang L., Zu S.* Aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-difurancarboxylic acid over Pd-Au nanoparticles supported on Mg-Al hydrotalcite // *Catal. Today.* 2019. V. 319. № 1. P. 113.
 18. *Xu H., Li X., Hu W., Yu Z., Zhou H., Zhu Y., Lu L., Si C.* Research progress of highly efficient noble metal catalysts for the oxidation of 5-hydroxymethylfurfural // *ChemSusChem.* 2022. V. 15. P. e202200352.
 19. *Fadonia M., Lucarelli L.* Temperature programmed desorption, reduction, oxidation and flow chemisorption for the characterisation of heterogeneous catalysts. Theoretical aspects, instrumentation and applications // *Surf. Sci. Catal.* 1999. V. 120 (A). P. 177.
 20. *Thomme M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2015. V. 87. P. 1051.
 21. *Samadi P., Binczarski M.J., Pawlaczyk A., Rogowski J., Szyrkowska-Jozwik M.I., Witonska I.A.* CO oxidation over Pd catalyst supported on porous TiO₂ prepared by plasma electrolytic oxidation (PEO) of a Ti metallic carrier // *Materials.* 2022. V. 15. P. 4301.
 22. *Rinaudo M.G., Beltrán A.M., Fernández A., Cadús L.E., Morales M.R.* Pd supported on defective TiO₂ polymorphic mixtures: effect of metal-support interactions upon glycerol selective oxidation // *Results in Engineering.* 2022. V. 16. P. 100737.
 23. *Cecilia J.A., Machogo L., Torres-Bujalance V., Jiménez-Gómez C.P., García-Sancho C., Moreno-Tost R., Maireles-Torres P., Luque R.* PdO Supported on TiO₂ for the oxidative condensation of furfural with ethanol: insights on reactivity and product selectivity // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2021. V. 9. № 30. P. 10100.
 24. *Ouyang L., Tian P., Da G., Xu X.-C., Ao C., Chen T., Si R., Xu J., Han Y.-F.* The origin of active sites for direct synthesis of H₂O₂ on Pd/TiO₂ catalysts: interfaces of Pd and PdO domains // *J. Catal.* 2015. V. 321. P. 70.
 25. *Sarode P.R., Asakura K., Priolkar K.R., Hegde M.S.* EXAFS study of Ti_{0.98}Pd_{0.02}O_{2-δ} catalyst // *AIP Conf. Proc.* 2018. V. 1953. P. 070009.
 26. *Asakura K., Iwasawa Y.* Reversible structure transformation of zirconium dioxide on palladium black // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. № 18. P. 7386.
 27. *Lei D., Yu K., Li M.-R., Wang Y., Wang Q., Liu T., Liu P., Lou L.-L., Wang G., Liu S.* Facet effect of single-crystalline Pd nanocrystals for aerobic oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural // *ACS Catal.* 2017. V. 7. № 1. P. 421.
 28. *Chen J., Zhang Q., Wang Y., Wan H.* Size-dependent catalytic activity of supported palladium nanoparticles for aerobic oxidation of alcohols // *Adv. Synth. Catal.* 2008. V. 350. P. 453.

Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural over Supported Pd-Containing Catalysts

K. L. Timofeev¹, *, D. P. Morilov¹, and T. S. Kharlamova¹

¹National Research Tomsk State University, 36 Lenin Ave., Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: kvintki@gmail.com

The results for the oxidation of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) over Pd/TiO₂ and Pd/ZrO₂ catalysts obtained by impregnation using different heat treatment conditions are presented. The catalysts were studied by XRD, XPS, low-temperature nitrogen adsorption and pulse CO adsorption methods. Catalytic studies were carried out under mild conditions of 5-HMF oxidation: a temperature of 80°C, an oxygen pressure of 5 atm, and the use of NaHCO₃ as a base agent. It is shown that the conditions of temperature treatment significantly affect the formation of the active component over Pd/TiO₂ and Pd/ZrO₂ catalysts, determining dispersion of active component and interaction with the support and, as a consequence, the catalytic properties of the obtained materials.

Keywords: oxidation of 5-hydroxymethylfurfural, 2,5-furandicarboxylic acid, supported palladium catalysts