

# Каталитический синтез 1,4-пентандиола из $\gamma$ -валеролактона для создания биоразлагаемых полимеров



Симакова И.Л.<sup>1</sup>, Демидова Ю.С.<sup>1</sup>, Bokade V.V.<sup>2</sup>

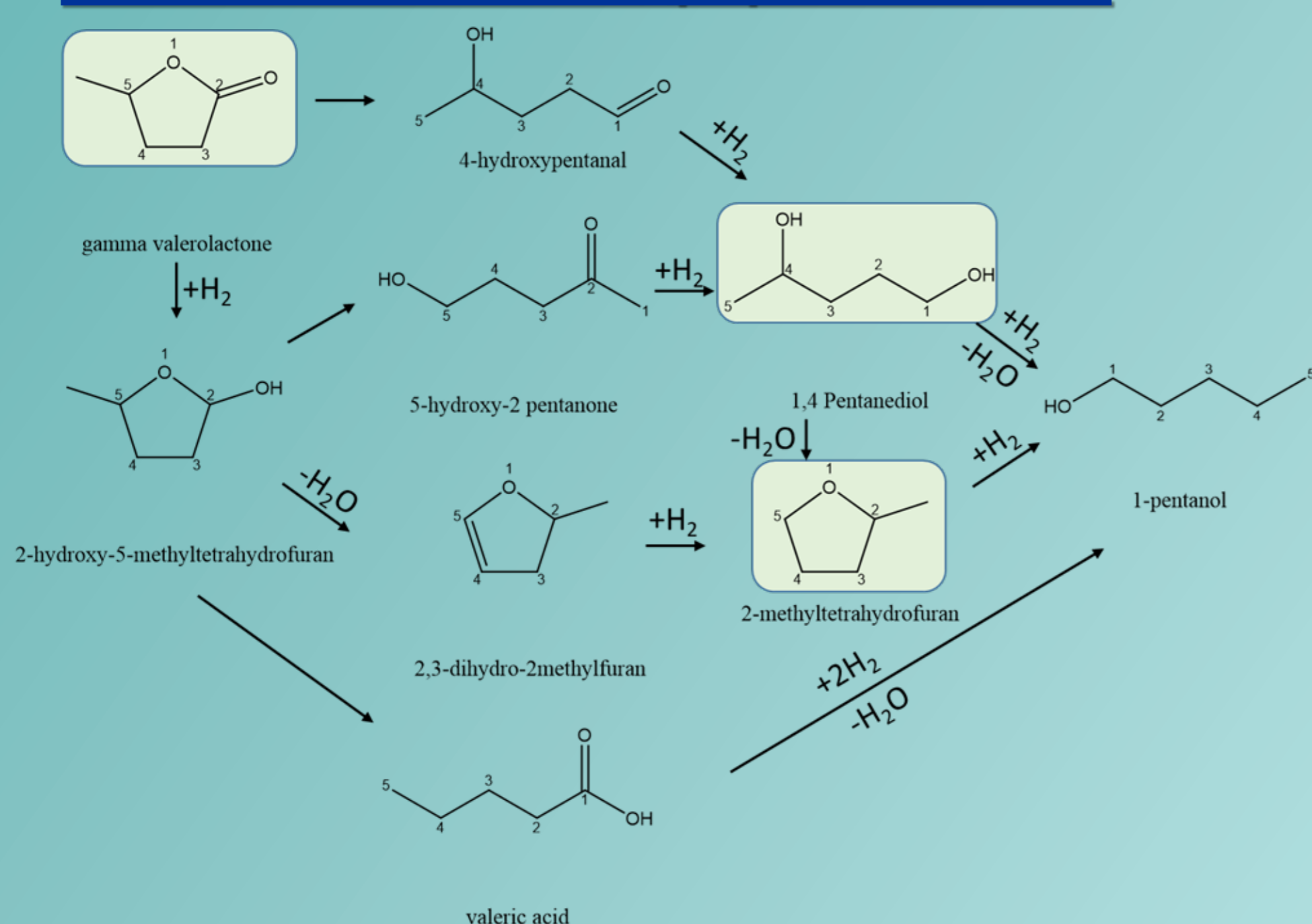
1 – ФИЦ Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
2 – CSIR-National Chemical Laboratory, Pune, India  
E-mail simakova@catalysis.ru

**ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ**  
Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы

## Введение

В последние годы значительно возрос интерес к направленному превращению компонентов биомассы в ценные соединения, имеющие широкий спектр применения в фармацевтической, пищевой и парфюмерной промышленности. Актуальным направлением является разработка и совершенствование технологий производства биополимеров, которые могут быть получены из диолов (гликолей), например, по реакции полиэтерификации. В связи с этим изучение возможности селективного синтеза 1,4-пентандиола (ПДО) из производных растительного сырья, например гамма-валеролактона (ГВЛ), является перспективной задачей [1,2]. Целью данного исследования является разработка каталитического метода синтеза 1,4-пентандиола из ГВЛ для создания новых биоразлагаемых полимеров на его основе.

## Схема механизма гидрирования ГВЛ



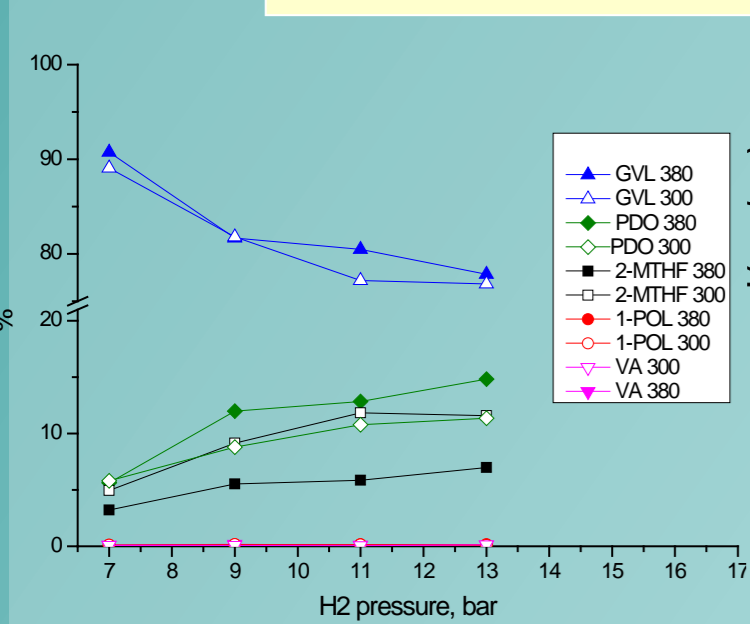
## Условия реакции



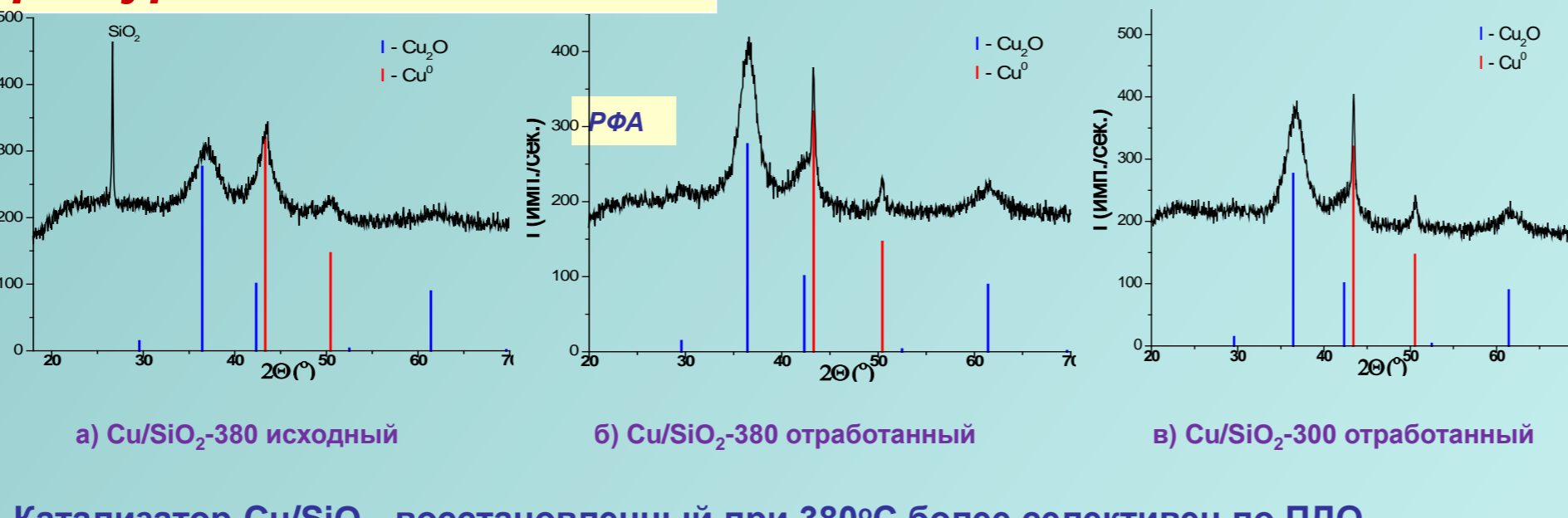
ГЖХ (BP-20)  
ГЖХ-МС (ZB-Wax)  
ТЕМ, РФА,  $N_2$  адсорбция

- Катализатор: 45,5 вес.%  $Cu/SiO_2$
- $d_{Cu} = 3-5\text{ нм}$
- $M_{кат} = 0,455\text{ г}$
- $90-170\text{ }^\circ\text{C}$
- 2-13 бар  $H_2$
- $C_0 = 10,1\%$
- Растворители: •1,4-диоксан  
•*n*-бутанол (представлены в разделе Основные результаты)

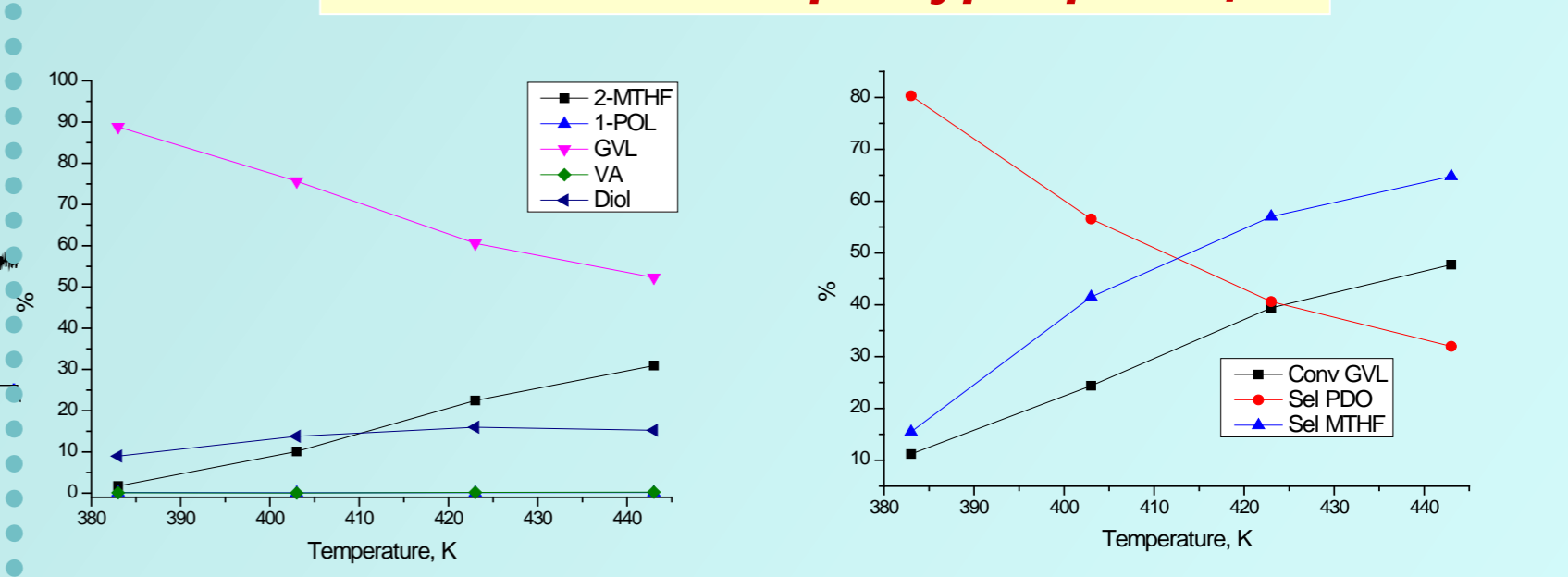
## Влияние температуры восстановления



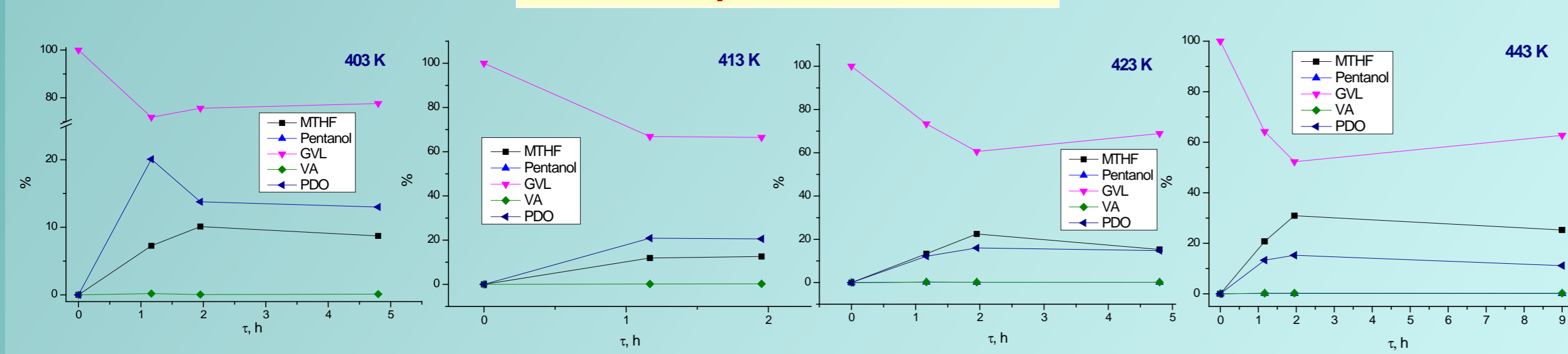
## Основные результаты



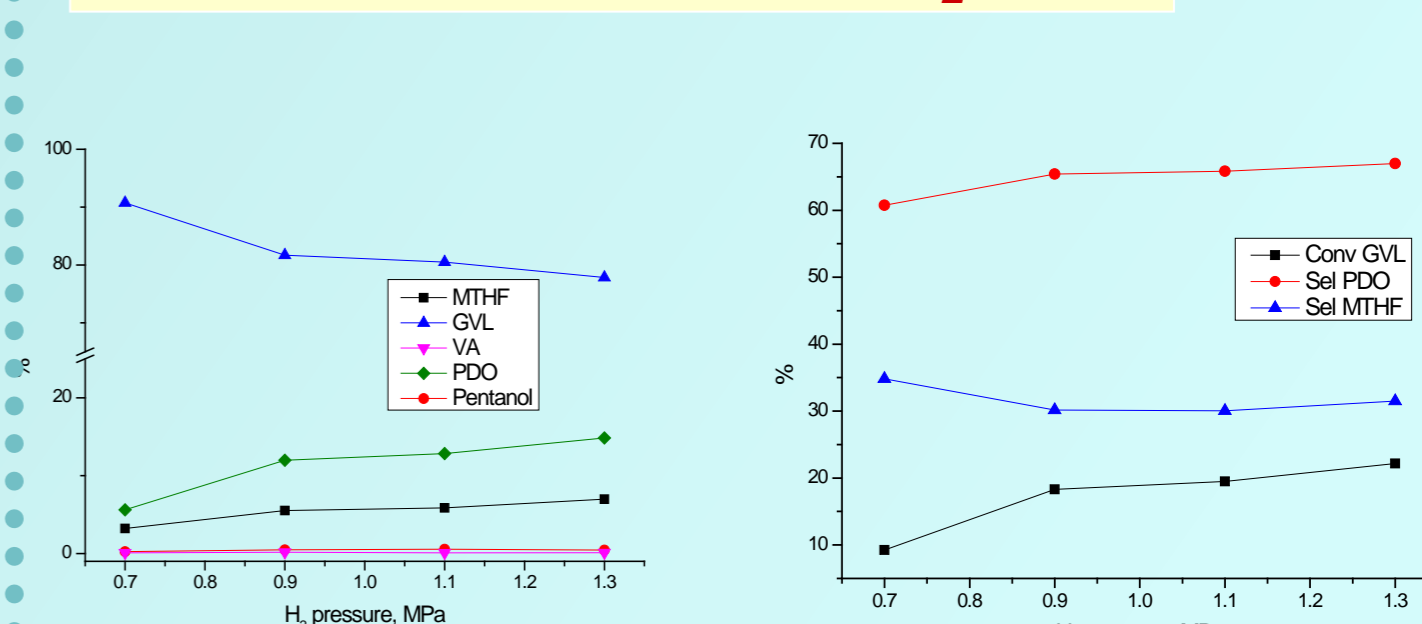
## Влияние температуры реакции



## Влияние времени контакта



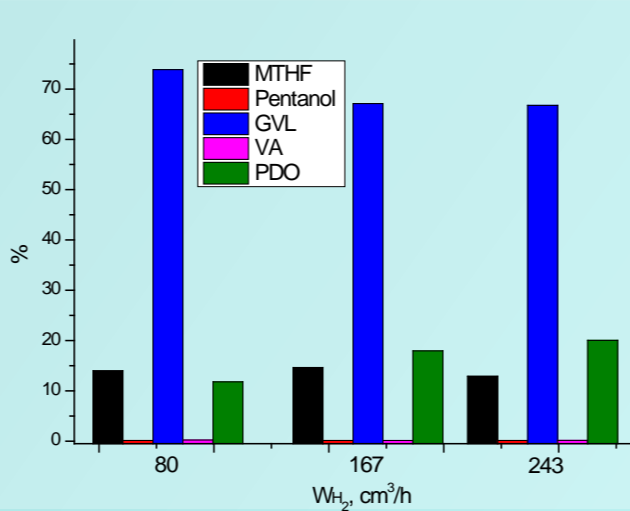
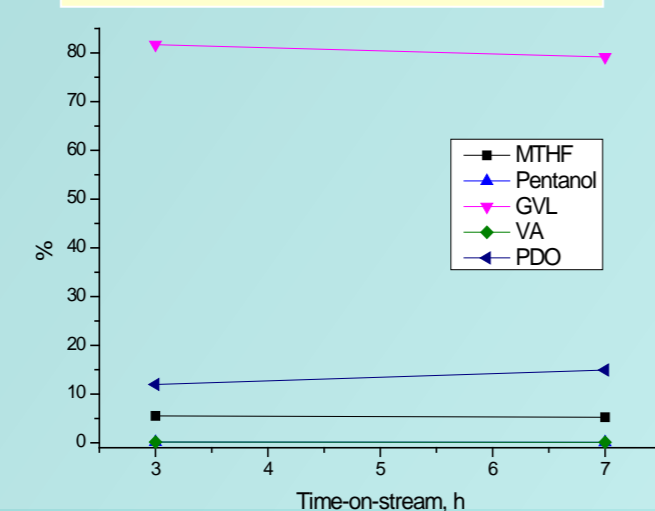
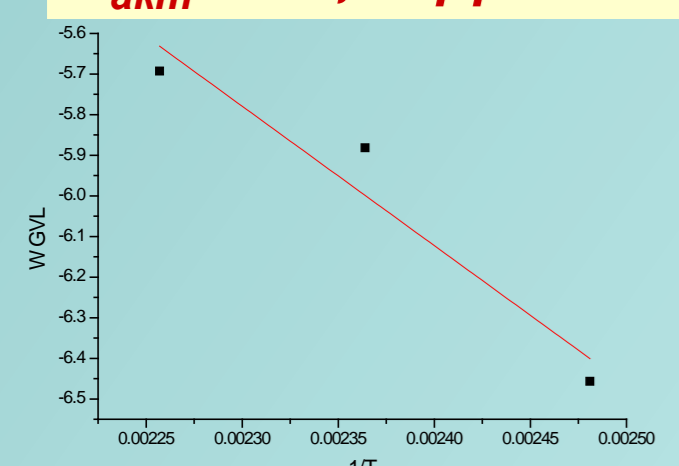
## Влияние давления H2



$E_{акт} = 28,5\text{ кДж/моль}$

Стабильность

Влияние скорости  $H_2$



Увеличение давления  $H_2$  от 0,7 до 1,3 МПа приводит к увеличению скорости гидрирования ГВЛ, а также росту содержания ПДО и МТГФ, что, по-видимому, указывает на близкий порядок по  $H_2$ , или на схожую скорость-лимитирующую стадию образования. Наибольшая селективность по ПДО 67% получена при  $130^\circ\text{C}$  и  $P_{H_2}$  1,3 МПа [3].

Работа поддержана грантом РФФИ 18-53-45013 ИНД\_а; грантом INT/RUS/RFBP/P-323

[1] Sun D., Saito T., Yamada Y., Chen X., Sato S.//Applied Catalysis A: General. 2017. V. 542. P. 289  
[2] Wu J., Gao G., Li Y., Sun P., Wang J., Li F.// Applied Catalysis B: Environmental. 2019. V. 245. P. 251  
[3] Simakova I., Demidova Yu., Simonov M., Prikhodko S., Niphadkar P., Bokade V., Dhepe P., Murzin D.Yu.// Reactions. 2020. V.1. P.54

## Заключение

Впервые обнаружена высокая активность  $Cu/SiO_2$  катализатора в гидрировании ГВЛ в 1,4-пентандиол в проточном реакторе. Показано, что восстановительная активация Cu-Si оксидного прекурсора при  $380^\circ\text{C}$  обеспечивает формирование более селективных по 1,4-пентандиолу, стабильных, а также легко регенерируемых наночастиц  $Cu^0$ . Показано, что скорость гидрирования возрастает с ростом температуры реакции. Найдены условия селективного гидрирования ГВЛ в ПДО ( $130^\circ\text{C}$  и  $P_{H_2}$  1,3 МПа), обеспечивающие селективность по ПДО 67% при конверсии ГВЛ 32%. Предложена схема механизма образования ПДО из ГВЛ на  $Cu/SiO_2$ .