

Каталитический синтез 1,4-пентандиола из γ -валеролактона для создания биоразлагаемых полимеров



Симакова И.Л.¹, Демидова Ю.С.¹, Bokade V.V.²

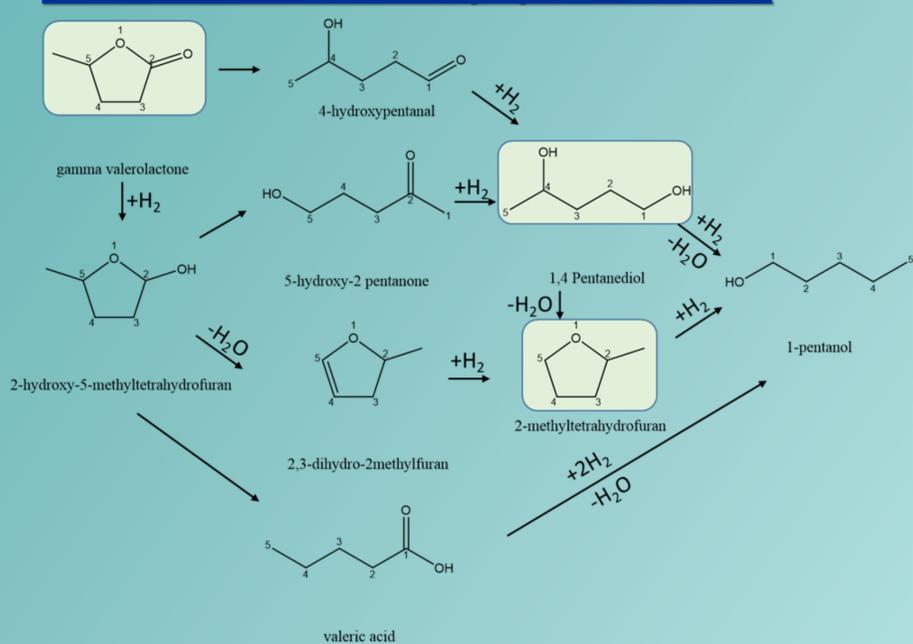
1 – ФИЦ Институт катализа СО РАН, Новосибирск
2 – CSIR-National Chemical Laboratory, Pune, India
E-mail simakova@catalysis.ru

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

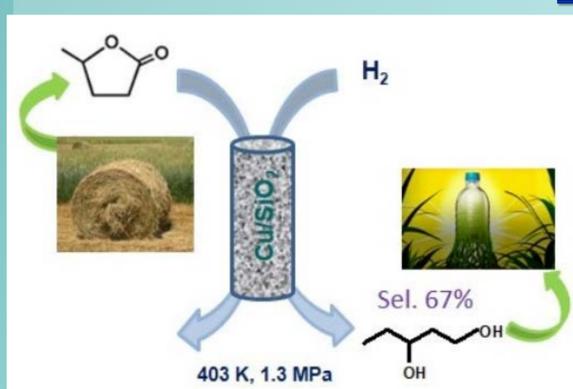
Введение

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



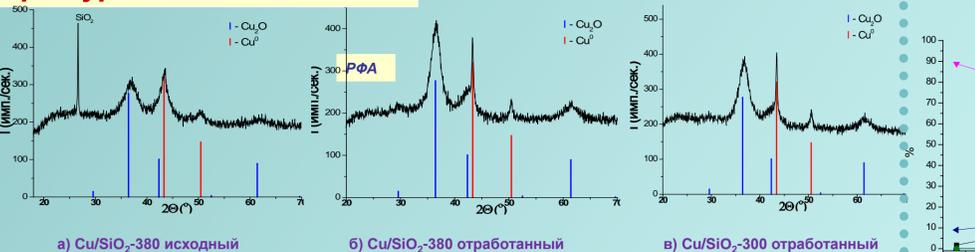
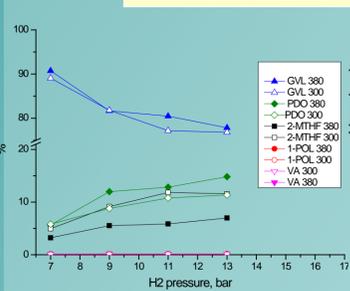
Условия реакции



ГЖХ (BP-20)
ГЖХ-МС (ZB-Wax)
ТЕМ, РФА, N₂ адсорбция

- Катализатор: 45,5 вес.% Cu/SiO₂
- d_{Cu} = 3-5 нм
- M_{кат} = 0,455 г
- 90-170 °С
- 2-13 бар H₂
- C₀ = 10,1%
- Растворители: •1,4-диоксан
•n-бутанол (представлены в разделе Основные результаты)

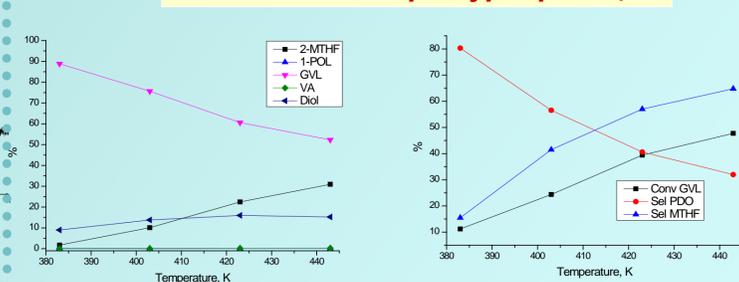
Влияние температуры восстановления



Катализатор Cu/SiO₂, восстановленный при 380°C более селективен по ПДО

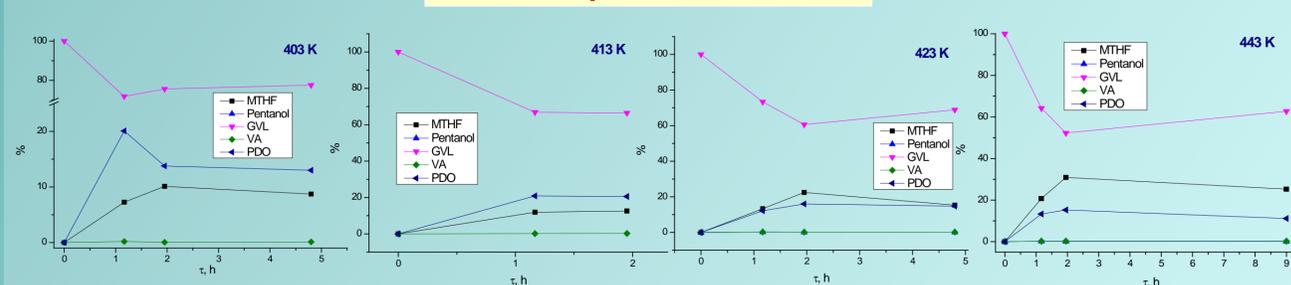
Основные результаты

Влияние температуры реакции

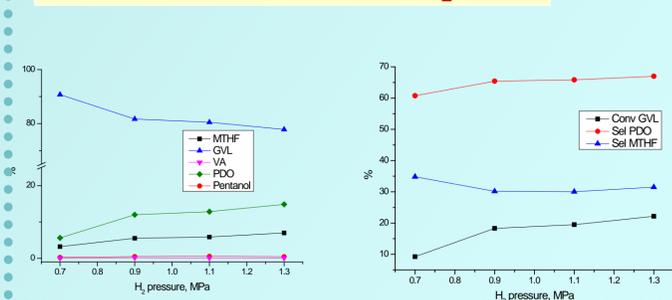


Выход ПДО существенно снижается, а МТГФ возрастает начиная со 140°C

Влияние времени контакта



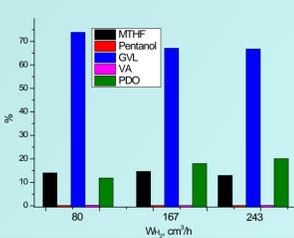
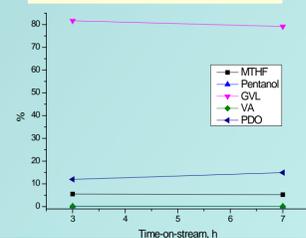
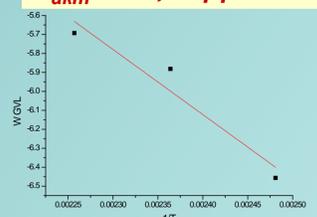
Влияние давления H2



E_{акт} = 28,5 кДж/моль

Стабильность

Влияние скорости H₂



Увеличение давления H₂ 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 H₂, или на схожую скорость-лимитирующую стадию образования. Наибольшая селективность по ПДО 67% получена при 130°C и P_{H2} 1,3 МПа [3].

Работа поддержана грантом РФФИ 18-53-45013 ИНД_а; грантом INT/RUS/RFBR/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/SiO₂ катализатора в гидрировании ГВЛ в 1,4-пентандиол в проточном реакторе. Показано, что восстановительная активация Cu-Si оксидного прекурсора при 380°C обеспечивает формирование более селективных по 1,4-пентандиолу, стабильных, а также легко регенерируемых наночастиц Cu⁰. Показано, что скорость гидрирования возрастает с ростом температуры реакции. Найдены условия селективного гидрирования ГВЛ в ПДО (130°C и P_{H2} 1,3 МПа), обеспечивающие селективность по ПДО 67% при конверсии ГВЛ 32%. Предложена схема механизма образования ПДО из ГВЛ на Cu/SiO₂.