

Селективная конверсия тетрагидрофурфурилового спирта в δ -валеролактон на Cu/ZnO–Al₂O₃-катализаторе

В.В. Брей, А.М. Варварин, С.В. Прудюс

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-01-27; E-mail: brei@ukr.net*

Изучено превращение тетрагидрофурфурилового спирта в δ -валеролактон на различных Cu-содержащих оксидах. Установлено, что соосажденный Cu/ZnO–Al₂O₃-катализатор обеспечивает 73%-ю селективность по δ -валеролактону с 50%-й конверсией спирта при 280 °С в потоке водорода.

Тетрагидрофурфуриловый спирт (ТГФС) получают гидрированием фурфуурола или фурфурилового спирта [1, 2]. Фурфурол, который относится к возобновляемым блок-соединениям [3], производят из обогащенной пентозанами растительной биомассы путем кислотного гидролиза [4]. Поэтому получаемый из фурфуурола тетрагидрофурфуриловый спирт можно рассматривать как возобновляемое и перспективное соединение для производства различных химических продуктов широкого применения.

Особый интерес представляет открытая Р. Паулем в 1933 г. реакция дегидратации ТГФС над Al₂O₃ при 300–400 °С, которая сопровождается расширением цикла с образованием 2,3-дигидропирана [5]. На основе дигидропирана можно синтезировать алифатические соединения с функциональными группами в положении 1–5, которые трудно получить другим путем [6], например 1,5-пентадиол, глутаровую кислоту, δ -валеролактон. Обычно синтез этих соединений осуществляют в несколько стадий. Так, 2,3-дигидропиран гидролизуют до 2-гидрокситетрагидропирана и затем гидрируют в 1,5-пентадиол [7]. Однако в настоящее время найдены катализаторы прямого синтеза пентадиола из ТГФС [8, 9].

Несомненный интерес представляет поиск катализаторов одностадийного синтеза δ -валеролактона из тетрагидрофурфурилового спирта. Этот лактон может быть использован для получения полиэфиров, которые характеризуются высокими механическими параметрами, обладают биоразлагаемостью и биосовместимостью, что делает их полезными для медицины [10–12]. Также δ -валеролактон может быть использован для получения различных сополимеров, которые находят применение в фармацевтике в качестве носителей лекарственных препаратов [13–15].

Сведения о прямом превращении ТГФС в δ -валеролактон в литературе весьма немногочисленны. В основном этот лактон фиксировали как побочный про-

дукт конверсии спирта в тетрагидрофуран на Ni–Cu-катализаторе в количестве ~2 % [16], а на Fe–Cu-катализаторе – до 13 % при 315 °С [17]. Более высокий выход δ -валеролактона наблюдали на Cu/Zn/Al/Ca/Na-катализаторе при 300 °С [18].

В настоящей работе представлены результаты по превращению тетрагидрофурфурилового спирта в δ -валеролактон на различных медьсодержащих оксидах.

В изучаемом процессе тестировали медьсодержащие смешанные оксиды, которые синтезировали как совместным осаждением гидроксидов металлов из растворов их солей, так и пропиткой гранулированного оксида алюминия и осажденного кремнезема растворами нитратов соответствующих металлов.

Катализатор Cu–ZnO–ZrO₂–Al₂O₃ (далее обозначен как Cu/ZnZrAl) получали соосаждением гидроксидов из нитратов соответствующих металлов с последующей термообработкой, как описано в работе [19]. Смешанные оксиды CuO–ZnO–Al₂O₃ (Cu/ZnAl) с различным мольным соотношением компонентов синтезировали следующим образом. Рассчитанные количества Cu(NO₃)₂·3H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O и Al(NO₃)₃·9H₂O растворяли в дистиллированной воде и при перемешивании добавляли раствор 3n (NH₄)₂CO₃ до полного выпадения осадка. После старения осадка в течение 4 ч при 45 °С его промывали водой и фильтровали. Полученный гель экструдировали и сушили при 120 °С. Высушенные гранулы прокаливали при 350 °С в течение 4 ч, измельчали и отбирали фракцию 0,5–2 мм.

Образцы Cu/Al₂O₃ и Cu/SiO₂ с нанесенной фазой оксида меди (масс. доля CuO соответственно 45 и 30 %) получали пропиткой оксидов водным раствором нитрата меди. Для пропитки использовали фракцию 0,5–2 мм предварительно высушенных (250 °С, 1 ч) гранул Al₂O₃ (НТЦ “Алвиго”, Украина) и порошок белой сажи Newsil 115 (Китай), который после пропитки экструдировали и сушили при 120 °С. Далее образцы подвергали термообработке при 350 °С в течение 4 ч.

Таблица 1. Состав и текстурные параметры медьсодержащих оксидов

Катализатор	Состав, моль	$S_{уд.}$, м ² /г	V_S , см ³ /г	$D_{пор.}$, нм
Cu/ZnZrAl	CuO:ZnO:ZrO ₂ :Al ₂ O ₃ = 6:1:2:4	140	0,31	8,7
Cu/ZnAl-1	CuO:ZnO:Al ₂ O ₃ = 10:5:1	56	0,30	21,4
Cu/ZnAl-2	CuO:ZnO:Al ₂ O ₃ = 5:5:1	75	0,29	15,4
Cu/Al ₂ O ₃	Мас. доля CuO на Al ₂ O ₃ 45 %	100	0,31	10,0
Cu/SiO ₂	Мас. доля CuO на SiO ₂ 30 %	120	0,43	14,4
Al ₂ O ₃	–	280	0,82	10,7

Параметры пористой структуры катализаторов определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на приборе Quantachrome Nova Win-2.

Состав используемых медьсодержащих катализаторов и их текстурные параметры приведены в табл. 1.

Каталитическое превращение тетрагидрофурурилового спирта (Merck) осуществляли в стальном реакторе проточного типа диаметром 8 мм со стационарным слоем катализатора (3 см³) с размером частиц 1–2 мм в интервале температур 240–300 °С при атмосферном давлении как в потоке водорода (10–15 мл/мин), так и в его отсутствие. Перед реакцией образцы восстанавливали водородом (25–30 мл/мин) при 180–200 °С в течение 2 ч. Спирт подавали в реактор с помощью шприцевого дозатора “Orion Model 361”. Объемную скорость подачи жидкого ТГФС (V) варьировали в интервале 0,5–2 ч⁻¹. Продукты реакции, собранные в охлаждаемой льдом ловушке, анализировали на хроматографе “Chrom-5” с 50-метровой капиллярной колонкой и идентифицировали по ¹³C ЯМР-спектрам на спектрометре “Bruker Avance-400”.

Результаты по превращению ТГФС на различных

контактах в отсутствие потока водорода представлены в табл. 2. Наиболее высокий выход δ-валеролактона (19 %) наблюдается на Cu/ZnAl-1-оксиде при 280 °С. На другом образце Cu/ZnAl-2 с меньшим содержанием меди величины конверсии и селективности по δ-ВЛ снижались на ~5 % (табл. 2). Повышение выхода δ-валеролактона при увеличении содержания меди в Cu-Ni- и Cu-Fe-катализаторах наблюдали также другие исследователи [16, 17]. Следует отметить, что нанесенный Cu/Al₂O₃-катализатор обеспечивает более высокую конверсию спирта по сравнению с Cu/ZnAl-1, но селективность лактона на последнем существенно выше (табл. 2). Основным продуктом конверсии ТГФС на Cu/Al₂O₃, как и на чистом γ-Al₂O₃, является дигидропиран (табл. 2). Следует отметить высокую, практически 100%-ю селективность Cu/SiO₂ образца по отношению к 2-гидрокситетрагидропирану, однако при весьма низкой конверсии спирта (табл. 2).

Изучение превращения ТГФС на Cu/ZnAl-1 при 280 °С при различных объемных скоростях подачи реагента ($V = 0,5, 1$ и 2 ч⁻¹) показало, что наиболее высокая конверсия спирта и селективность по δ-валеролактону наблюдается при $V = 1$ ч⁻¹, что соответствует нагрузке на катализатор 10 ммоль C₅H₁₀O₂/г_{кат} в 1 ч.

Как правило, эксперименты по трансформации ТГФС проводят в атмосфере водорода, который способствует сохранению активности катализатора вследствие гидрирования образующихся нелетучих побочных продуктов [16, 18, 20]. Поэтому дальнейшие эксперименты были проведены в потоке водорода при объемной скорости подачи жидкого спирта 1 ч⁻¹ на двух наиболее активных катализаторах – Cu/ZnAl-1 и Cu/Al₂O₃. Полученные данные представлены в табл. 3 и на рис. 1.

Сравнение результатов исследований (табл. 2, 3) показало, что водород способствует повышению конверсии ТГФС и селективности по δ-валеролактону. При этом более селективным по δ-валеролактону является соосажденный Cu/ZnAl-1-катализатор.

С повышением температуры реакции на этом катализаторе наблюдалось увеличение конверсии тетра-

Таблица 2. Превращение тетрагидрофурурилового спирта на медьсодержащих оксидах при 280 °С в отсутствие потока водорода ($V = 1$ ч⁻¹)

Катализатор	Конверсия ТГФС, %	Выход δ-ВЛ, %	Селективность, %			
			δ-ВЛ	2 ГТПП	ДГП	Другие
Cu/ZnZrAl	21	2	7	71	0	22
Cu/ZnAl-1	34	19	55	26	0	19
Cu/ZnAl-2	29	14	49	29	0	22
Cu/Al ₂ O ₃	50	20	39	11	43	7
Cu/SiO ₂	13	0	0	100	0	0
Al ₂ O ₃	89	0	0	0	79	21

Примечание. Здесь и в табл. 3: δ-ВЛ – δ-валеролактон; 2ГТПП – 2-гидрокситетрагидропиран; ДГП – дигидропиран; Другие – не идентифицированные соединения.

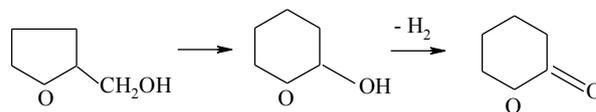
Таблица 3. Превращение тетрагидрофурфурилового спирта в потоке водорода ($V = 1 \text{ ч}^{-1}$)

Катализатор	$T, \text{ }^\circ\text{C}$	Конверсия ТГФС, %	Выход δ -ВЛ, %	Селективность, %			
				δ -ВЛ	2ГТПП	ДГП	Другие
Cu/ZnAl-1	280	50	37	73	8	0	19
	300	63	41	66	9	0	25
Cu/Al ₂ O ₃	280	67	31	46	5	31	18
	300	73	28	38	5	41	16

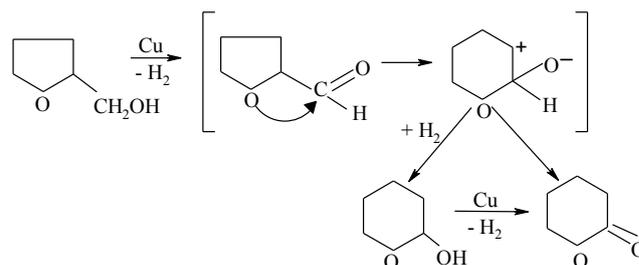
гидрофурфурилового спирта и выхода δ -валеролактона (рис. 1). Однако максимум по селективности (73 %) зафиксирован при 280 °C (рис. 1). Сравнение каталитической активности Cu/ZnAl-1 в превращении ТГФС при 280 °C в отсутствие и в присутствии водорода показало, что конверсия спирта в случае проведения реакции в потоке H₂ увеличивается в 1,5 раза, селективность и выход δ -валеролактона возрастает с 55 до 73 и с 19 до 37 % соответственно. Близкие по выходу δ -валеролактона (47 %) и конверсии ТГФС (55 %) результаты получены авторами работы [18] при 300 °C на более сложном по составу Cu/Zn/Al/Ca/Na-катализаторе и при втрое меньшей скорости подачи спирта ($V = 0,3 \text{ ч}^{-1}$).

Стабильность работы Cu/ZnAl-1-катализатора изучена при 280 °C. Установлено, что конверсия тетрагидрофурфурилового спирта (X) при начальной величине 50 % снижалась до 23 % после 10 ч работы катализатора (рис. 2). При этом селективность (S) по δ -валеролактону в первые 5 ч работы катализатора существенно не снижалась и составила 73–67 % (рис. 2).

В литературе нет однозначного мнения о пути превращения тетрагидрофурфурилового спирта в δ -валеролактон. Авторы работы [18] предположили, что промежуточным продуктом является 1,5-пентадиол, который может дегидрироваться до δ -валеролактона на Cu/Zn/Al/Ca/Na-катализаторе. Более обоснованный маршрут реакции предложен в работе [20] через дегидрирование промежуточного циклического полуацеталь:



Причем δ -валеролактон был получен дегидрированием предварительно синтезированного 2-гидрокситетрагидропирана на Cu/Al₂O₃ [20]. Мы полагаем, что ключевой стадией является дегидрирование спирта на активных центрах меди с образованием неустойчивого тетрагидрофурфураля. Далее происходит расширение цикла с образованием переходного комплекса, который может изомеризоваться с переносом гидрид-иона в δ -валеролактон или гидрироваться в циклический полуацеталь:



Термодинамический расчет показал, что дегидрирование ТГФС в δ -валеролактон $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2 + \text{H}_2$ является слабозндотермическим процессом ($\Delta H_R(280 \text{ }^\circ\text{C}) = +3,5 \text{ кДж/моль}$), и конверсия спирта может достигать 73 % при 280 °C.

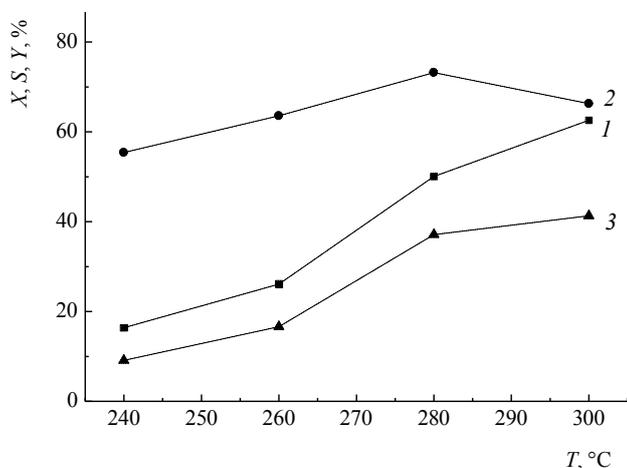


Рис. 1. Конверсия тетрагидрофурфурилового спирта (1), селективность (2) и выход δ -валеролактона (3) на Cu/ZnO-Al₂O₃-катализаторе в потоке водорода при различных температурах ($V = 1,0 \text{ ч}^{-1}$)

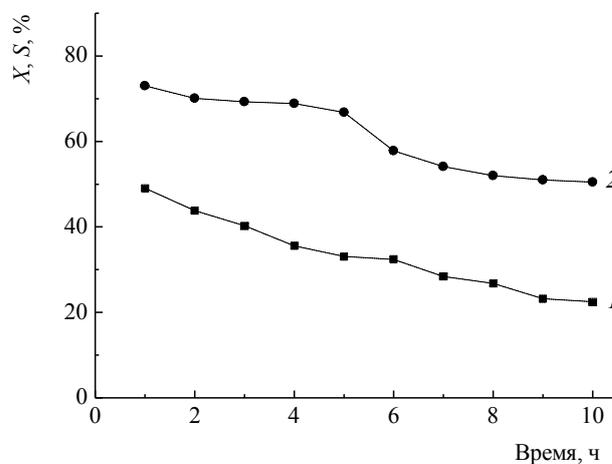


Рис. 2. Конверсия тетрагидрофурфурилового спирта (1) и селективность по δ -валеролактону (2) на Cu/ZnO-Al₂O₃-катализаторе в потоке водорода в зависимости от продолжительности работы катализатора ($T = 280 \text{ }^\circ\text{C}$, $V = 1,0 \text{ ч}^{-1}$)

Таким образом, установлено, что получаемый методом соосаждения Cu/ZnO–Al₂O₃-катализатор эффективно дегидрирует тетрагидрофурфуриловый спирт до δ-валеролактона. Наиболее высокая селективность по лактону (73 %) при 50%-й конверсии спирта достигается в потоке водорода при 280 °С.

1. Merat N., Godawa C., Gaset A., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1990, **48**, 145–149.

2. Ковальчук А.П., Пасынков Н.И., Ржаников Н.Н., Демин А.Г., *Пат.* 1209691 СССР, Опубл. 02.07.1986.

3. Bozell J.J., Petersen G.R., *Green Chem.*, 2010, **12** (4), 539–554.

4. Кашковский В.И., *Катализ и нефтехимия*, 2010, (18), 31–41.

5. Paul R., *Bull. Soc. Chim.*, 1933, **53**, 1489–1495.

6. Неницеску К.Д., *Органическая химия*. Т. 2. Москва, Иностр. Лит., 1963.

7. Schniepp L.E., Geller H.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 1646–1648.

8. Koso S., Ueda N., Shinmi Y. et al., *J. Catal.*, 2009, **267**, 89–92.

9. Koso S., Furikado I., Shima A. et al., *Chem. Commun.*, 2009, (15), 2035–2037.

10. Solaro R., Cantoni G., Chiellini E., *Eur. Polym. J.*, 1997, **33** (2), 205–211.

11. Lou X., Detrembleur C., Jérôme R., *Macromolecules*, 2002, **35**, 1190–1195.

12. Darensbourg D.J., Karroonnirum O., Wilson S.J., *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 6775–6787.

13. Yang J., Jia L., Hao Q. et al., *Macromol. Biosci.*, 2005, **5**, 896–903.

14. Lee H., Zeng F., Dunne M., Allen C., *Biomacromol.*, 2005, **6** (6), 3119–3128.

15. Zeng F., Lee H., Allen C., *Bioconjugate Chem.*, 2006, **17** (2), 399–409.

16. Bagnall W.H., Goodings E.P., Wilson C.I., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4794–4798.

17. Thomas H.P., Wilson C.L., *Ibid.*, 1951, **73**, 4803–4805.

18. Zheng H.-Y., Zhu Y.-L., Teng B.-T. et al., *J. Mol. Catal. A*, 2006, **246**, 18–23.

19. Шаранда М.Е., Прудіус С.В., Брей В.В., *Укр. хім. журн.*, 2008, **74** (12), 78–82.

20. Sato S., Igarashi J., Yamada Y., *Appl. Catal. A*, 2013, **453**, 213–218.

Поступила в редакцию 04.10.2013 г.

Селективна конверсія тетрагідрофурфурилового спирту в δ-валеролактон на Cu/ZnO–Al₂O₃-катализаторі

В.В. Брей, А.М. Варварін, С.В. Прудіус

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-01-27; E-mail: brei@ukr.net

Вивчено перетворення тетрагідрофурфурилового спирту в δ-валеролактон на різних Cu-вмісних оксидах. Установлено, що співосаджений Cu/ZnO–Al₂O₃-катализатор забезпечує 73%-у селективність по δ-валеролактону з 50%-ю конверсією спирту при 280 °С у потоці водню.

Selective Conversion of Tetrahydrofurfuryl Alcohol into δ-Valerolactone over Cu/ZnO–Al₂O₃ Catalyst

V.V. Brej, A.M. Varvarin, S.V. Prudius

Institute of Sorption and Problems of Endoecology, NAS of Ukraine,
13, Gen. Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine; Tel.: (044) 452-01-27; E-mail: brei@ukr.net

The transformation of tetrahydrofurfuryl alcohol into δ-valerolactone over several Cu-containing oxides was studied. It was found, that precipitated Cu/ZnO–Al₂O₃ catalyst provides 73 % selectivity towards δ-valerolactone with 50 % alcohol conversion at 280 °C under hydrogen flow condition.