

УДК 544.473-039.63

## ПОЛИМЕР-СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА РУТЕНИЯ – КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ

**И.И. Проценко, Л.Ж. Никошвили, А.В. Быков, В.Г. Матвеева,  
Э.М. Сульман**

Тверской государственный технический университет  
*Кафедра биотехнологии и химии*

Каталитические свойства и структурные характеристики Ru-содержащих катализаторов, полученных на основе сверхсшитого полистирола при варьировании типа полимера и содержания металла, исследовались в реакции гидрирования левоулиновой кислоты. Показано, что Ru-содержащие катализаторы на основе СПС марки MN100 могут рассматриваться как перспективные для возможного использования в гидрировании левоулиновой кислоты для получения гамма-валеролактона.

**Ключевые слова:** левоулиновая кислота, гамма-валеролактон, сверхсшитый полистирол, рутений, наночастицы, гидрирование.

Каталитическое гидрирование левоулиновой кислоты (ЛК) с образованием гамма-валеролактона (ГВЛ) является одной из наиболее перспективных реакций для трансформации лигноцеллюлозной биомассы в продукты тонкого органического синтеза и жидкие транспортные топлива [1]. Полимер-стабилизированные наночастицы переходных металлов представляют собой интересную возможность для синтеза эффективных катализаторов гидрирования ЛК. В настоящее время сверхсшитый полистирол (СПС), конформационно-жесткий сверхсшитый полимерный материал с высокой механической, химической и термической стабильностью, рассматривается в качестве перспективного органического носителя для синтеза наночастиц металлов контролируемого размера, их стабилизации и последующего применения в катализе. Использование СПС, благодаря многообразию его свойств (наличие функциональных групп, молекулярная масса, степень сшивки, гидрофильность или гидрофобность и т.п.), позволяет эффективно воздействовать на процессы формирования частиц, их морфологию и каталитические свойства. Катализаторы на основе СПС успешно используются в различных реакциях тонкого органического синтеза. В частности, Ru-содержащий СПС находит применение в качестве катализатора гидрирования и окисления простых сахаров [2–4].

Необходимо отметить, что в реакции гидрирования ЛК существенное влияние на выход целевого продукта (ГВЛ) оказывает размер металлосодержащих частиц и степень дисперсности каталитически активной фазы [5], поэтому важным является обеспечение контроля над свойствами (активностью, селективностью) катализаторов путем стабилизации размера и формы наночастиц.

Наиболее перспективными в гидрировании ЛК являются катализаторы на основе Ru. Было показано, что при использовании рутениевых катализаторов достигается высокий выход ГВЛ при почти полной конверсии ЛК [6–8]. Причем частицы Ru наноразмерного диапазона проявляют гораздо более высокую активность по сравнению с традиционными Ru катализаторами в связи с высокой площадью поверхности металла-катализатора [1; 5; 9–12].

В рамках данной работы исследована возможность применения катализаторов Ru/СПС в реакции гидрирования ЛК до ГВЛ.

Методом пропитки по «влагоемкости» были синтезированы Ru-содержащие катализаторы на основе СПС марок MN100 (содержащий аминогруппы) и MN270 (нефункционализированный) производства компании Purolite Ltd. (Великобритания). В типичном синтезе 3 г СПС, предварительно обработанного дистиллированной водой и ацетоном (для удаления ионов хлора и железа), высушенного до постоянной массы и измельченного до размеров частиц не более 63 мкм, пропитывали 7 мл смеси растворителей (5 мл тетрагидрофурана, 1 мл метанола и 1 мл воды) с растворенным в ней расчетным количеством  $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ . Затем полимер, импрегнированный  $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ , сушили при 70°C в течение 1 ч, кипятили в слабом растворе NaOH с добавлением перекиси водорода, что приводило к формированию наночастиц  $\text{RuO}_2$ . Катализатор промывали водой до нейтрального значения pH и вновь сушили при 70°C.

Таким образом, были получены Ru-содержащие системы с расчетным содержанием рутения 3 (масс.)% и 5 (масс.)% . Все катализаторы Ru/СПС подвергались восстановлению в токе водорода при 300°C в течение 2 ч.

Реакция гидрирования ЛК проводилась в реакторе Parr Series 5000 Multiple Reactor System автоклавного типа при температуре 100°C, давлении водорода 2 МПа, скорости перемешивания 1500 об/мин и соотношении субстрат(ЛК)/катализатор 100 г/г. В качестве растворителя использовалась вода (объем жидкой фазы составил 50 мл). Пробы катализата периодически отбирались и анализировались методом ВЭЖХ. Необходимо отметить, что каталитическая активность  $R$  [ $\text{мольЛК} \cdot \text{моль}_{\text{Ru}}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ ] определялась как скорость конверсии ЛК, рассчитанная в диапазоне значений конверсии ЛК, соответствующих линейной зависимости на наблюдаемых кинетических кривых:

$R = (N_{ЛК,Х2} - N_{ЛК,Х1}) \times N_{Ru}^{-1} \times (\tau_2 - \tau_1)^{-1}$ , где  $N_{ЛК,Х2}$  и  $N_{ЛК,Х1}$  – количество ЛК (моль), преобразованное за время реакции  $\tau_2$  и  $\tau_1$ , соответственно;  $N_{Ru}$  – общее количество Ru (моль), участвующего в реакции.

Результаты тестирования представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

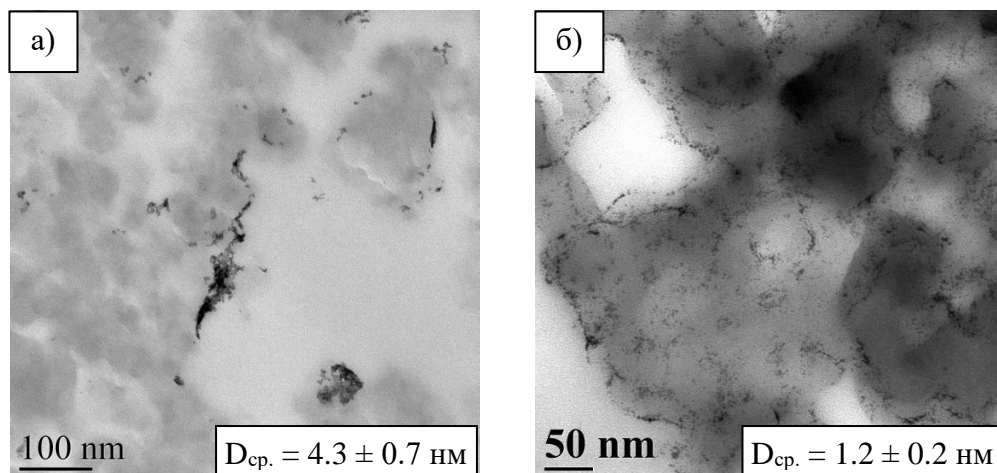
Результаты тестирования катализаторов Ru/СПС

Катализатор	Конверсия ЛК, % (после 120 мин эксперимента)	R, мин <sup>-1</sup>
3%-Ru/MN270	38	14
3%-Ru/MN100	83	35
5%-Ru/MN270	91	23
5%-Ru/MN100	~100	38

На основании представленных данных можно сделать вывод, что увеличение содержания Ru в случае Ru/MN270 с 3 (масс.%) до 5 (масс.%) позволяет увеличить скорость реакции более чем в 1.5 раза. Замена MN270 на MN100 (для образцов с содержанием Ru 5 (масс.%) также приводит к заметному увеличению конверсии ЛК до значений, превышающих 99% за время реакции 120 мин (табл. 1).

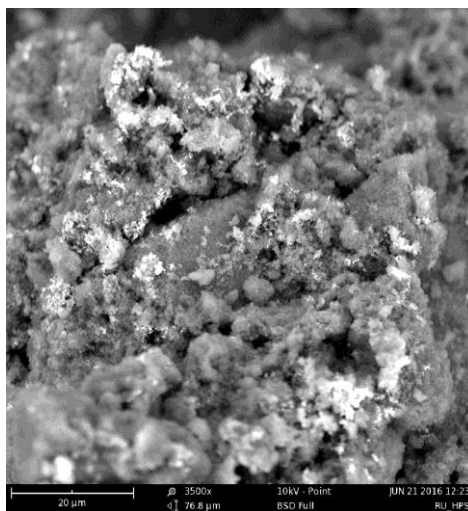
Для того чтобы объяснить наблюдаемое различие в поведении катализаторов Ru/СПС, синтезированные каталитические системы были охарактеризованы с использованием следующих методов: просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгенофотозлектронной спектроскопии (РФЭС).

Методом ПЭМ (рис. 1) было показано, что средний диаметр Ru-содержащих наночастиц для 3%-Ru/MN270 (рис. 1,а) почти в 4 раза выше по сравнению с 3%-Ru/MN100 (рис. 1,б). Такое различие, вероятно, связано с наличием аминогрупп в составе MN100, что приводит к повышению его гидрофильности и, как результат, к более равномерному распределению Ru(OH)Cl<sub>3</sub>. Следует отметить, что в обоих образцах Ru-содержащие наночастицы образуют агрегаты и расположены ближе к наружной поверхности полимера, образуя «дорожки». Таким образом, использование MN100 вместо MN270 позволяет значительно увеличить каталитическую активность, и данные ПЭМ согласуются с данными тестирования катализаторов (табл. 1).



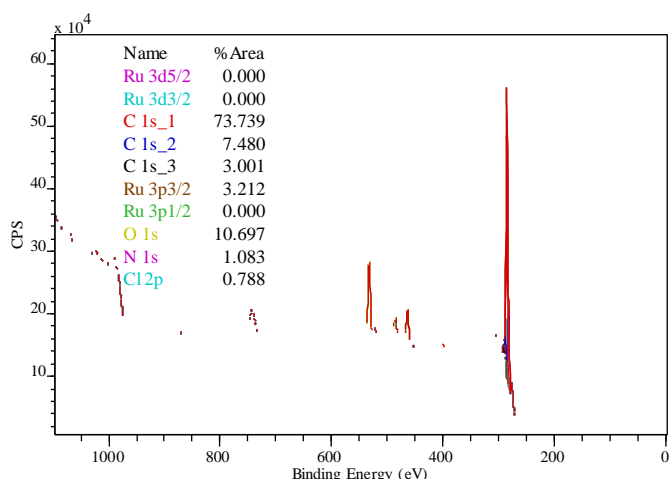
Р и с . 1. ПЭМ микрофотографии образцов катализаторов: а – 3%-Ru/MN270; б – 3%-Ru/MN100

Также было проведено РЭМ исследование образца катализатора 5%-Ru/MN100 (рис. 2). Необходимо отметить, что на РЭМ микрофотографии 5%-Ru/MN100 заметны светлые области, которые соответствуют  $\text{RuO}_2$ . Причем диоксид рутения располагается преимущественно на внешней поверхности гранул полимерной матрицы, что согласуется с данными ПЭМ.



Р и с . 2. РЭМ микрофотография образца 5%-Ru/MN100

Для 5%-Ru/MN100, проявившего наиболее высокую активность в гидрировании ЛК, было проведено РФЭ исследование. На рис. 3 представлен обзорный спектр 5%-Ru/MN100.



Р и с . 3. Обзорный спектр образца 5%-Ru/MN100

Как следует из представленного обзорного спектра (рис. 3), поверхность образца содержит органический углерод, кислород, рутений, а также азот и хлор (в следовых количествах). Других элементов образец не содержит (метод не чувствителен к водороду). Наличие азота можно объяснить присутствием аминогрупп, тогда как наличие хлора и кислорода связано с природой использованного прекурсора и особенностями методики синтеза катализатора.

Кроме того, методом РФЭС было проведено исследование влияния предварительного восстановления в токе водорода на состав поверхности катализатора 5%-Ru/MN100. На рис. 4 и 5 представлены спектры высокого разрешения фотоэлектронных полос Ru 3d<sub>3/2</sub>, Ru 3d<sub>5/2</sub> и C 1s энергетических подуровней и их модельное разложение для образцов 5%-Ru/MN100, исходного и восстановленного в токе H<sub>2</sub> соответственно.

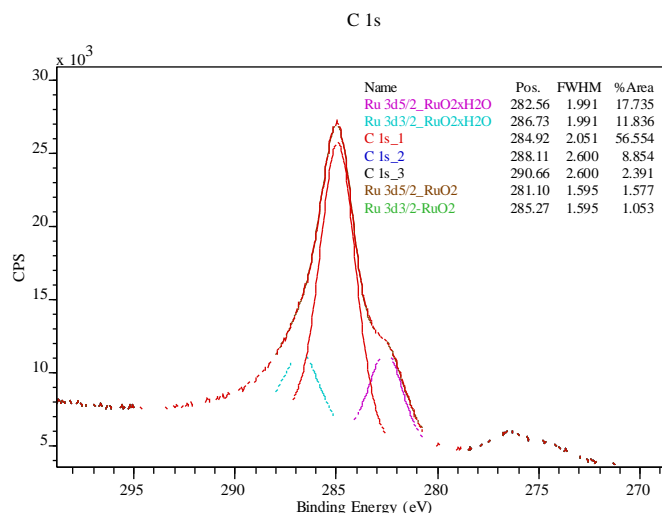


Рис. 4. Модельное разложение Ru 3d<sub>3/2</sub>, Ru 3d<sub>5/2</sub> и C1s подуровней для исходного образца 5%-Ru/MN100

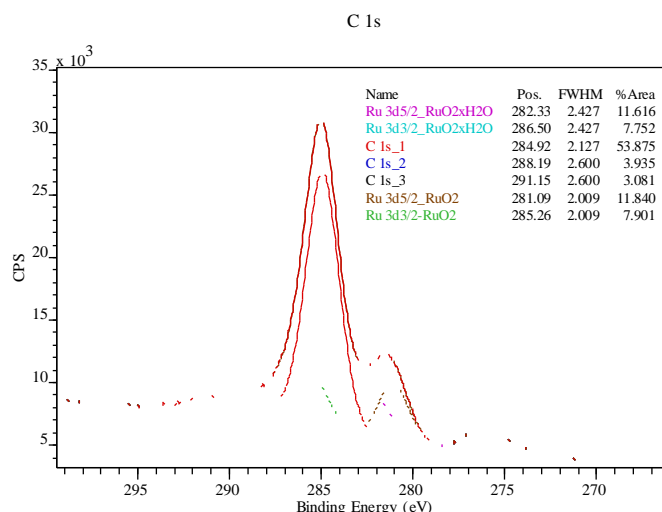


Рис. 5. Модельное разложение Ru 3d<sub>3/2</sub>, Ru 3d<sub>5/2</sub> и C1s подуровней для образца 5%-Ru/MN100, восстановленного в токе H<sub>2</sub> при 300°C, 2 ч

По результатам моделирования 3d подуровня рутения было установлено, что рутений на поверхности образцов катализатора 5%-Ru/MN100 (и исходного, и восстановленного) присутствует в форме диоксида рутения (IV). Единственное отличие состоит в степени кристалличности и гидратированности RuO<sub>2</sub>. Обнаружено, что в ходе обработки в токе H<sub>2</sub> содержание RuO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O падает с 29.6 ат.% до 19.4 ат.%.

Активность синтезированных катализаторов на основе СПС сравнивалась с активностью коммерческого образца 5%-Ru/C (Acros Organics, Бельгия), поскольку предыдущие исследования доказали высокую активность Ru/C в качестве катализатора гидрирования ЛК [13–15]. 5%-Ru/C перед проведением реакции также подвергался восстановлению в токе водорода (300°C, 2 ч). По результатам, полученным в ходе каталитического тестирования, было обнаружено, что активность 5%-Ru/C в 0.7 раз ниже, чем активность 5%-Ru/MN100, хотя значения конверсии ЛК, достигаемой за 120 мин, сопоставимы (98% в случае 5%-Ru/C).

Методом РФЭС было показано, что образцы катализатора 5%-Ru/C (и исходного, и восстановленного) содержат на поверхности RuO<sub>2</sub> (рис. 6 и 7). После обработки катализатора в токе водорода резко снижается степень гидратированности RuO<sub>2</sub>, который переходит в активную кристаллическую форму, а также увеличивается содержание Ru(0) от 7 ат.% до 12.5 ат.% (табл. 2).

Несмотря на то что восстановленный Ru/C содержит в составе Ru(0), проявляющий более высокую активность в гидрировании ЛК до ГВЛ, чем RuO<sub>2</sub> [1], катализатор 5%-Ru/C уступает по активности 5%-Ru/MN100. Таким образом, можно прийти к заключению, что ключевую роль, оказывающую влияние на поведение рутениевых катализаторов гидрирования ЛК, играет именно размер Ru-содержащих частиц.

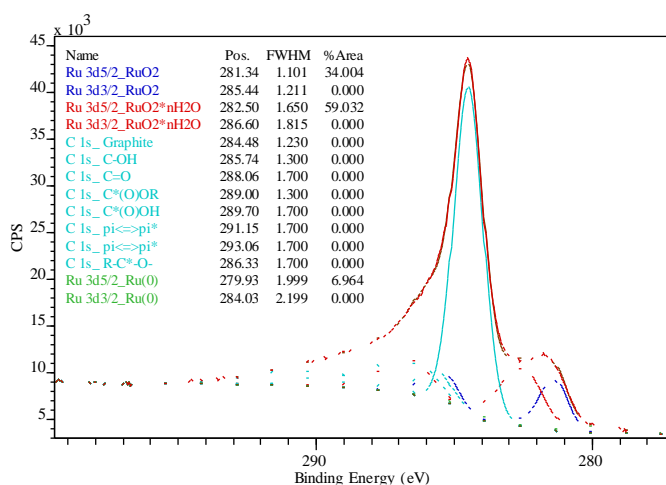


Рис. 6. Модельное разложение Ru 3d<sub>3/2</sub>, Ru 3d<sub>5/2</sub> и C1s подуровней для исходного образца 5%-Ru/C

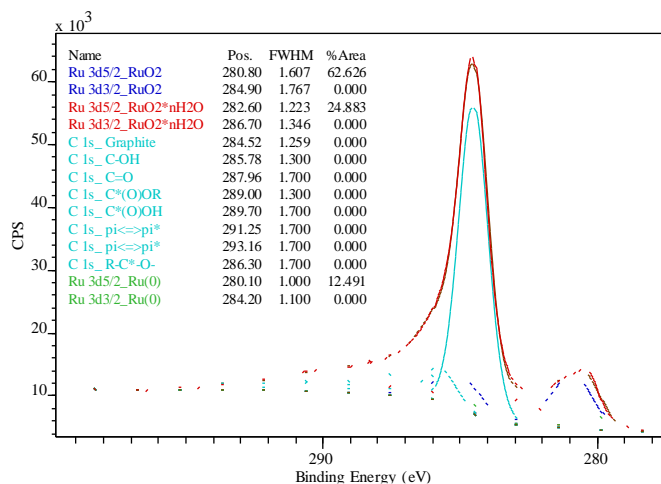


Рис. 7. Модельное разложение Ru 3d<sub>3/2</sub>, Ru 3d<sub>5/2</sub> и C1s подуровней для образца 5%-Ru/C, восстановленного в токе H<sub>2</sub> при 300°C, 2 ч

Таблица 2

Качественный и количественный состав (ат.%) поверхности образцов катализатора 5%-Ru/C (исходного и восстановленного в токе H<sub>2</sub>), по данным РФЭС (в скобках указаны значения E<sub>св</sub> Ru 3d<sub>5/2</sub>, эВ [16])

Соединение \ Образец	5%-Ru/C	
	исходный	восстановленный
Ru(0)	7.0 (279.9)	12.5 (280.1)
RuO <sub>2</sub>	34.0 (281.3)	62.6 (280.8)
RuO <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O	59.0 (282.5)	24.9 (282.6)

Авторы выражают благодарность Л.М. Бронштейн (кафедра химии, Университет Индианы, США) и В.Д. Stein (кафедра биологии, Университет Индианы, США) за помощь в проведении ПЭМ, а также А.С. Морозову и И.В. Бессонову (МГУ имени М.В. Ломоносова) за помощь в проведении РЭМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-08-01469).

#### Список литературы

1. Al-Naji M., Yezpez A., Balu A.M., Romero A.A. et al. // J. Molec. Catal. A: Chem. 2016. V. 417. P. 145–152.
2. Sulman E., Doluda V., Dzwigaj S., Marceau E. et al. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2007. V. 278, Iss. 1–2. P. 112–119.
3. Doluda V.Yu., Wärnå J., Aho A., Bykov A.V. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52, Iss. 39. P. 14066–14080.
4. Sulman E.M., Grigorev M.E., Doluda V.Yu., Wärnå J. et al. // Chem. Eng. J. 2015. V. 282. P. 37–44.
5. Cao Sh., Monnier J.R., Williams Ch.T., Diao W. et al. // J. Catal. 2015. V. 326. P. 69–81.



6. Piskun A.S., Van de Bovenkamp H.H., Rasrendra C.B., Winkelman J.G.M. et al. // Appl. Catal. A: Gen. 2016. V. 525. P. 158–167.
7. Jiang K., Sheng D., Zhang Z., Fu J. et al. // Catal. Today. 2016. V. 274. P. 55–59.
8. Sudhakar M., Kantam M.L., Jaya V.S., Kishore R. et al. // Catal. Commun. 2014. V. 50. P. 101–104.
9. Kuwahara Y., Magatani Y., Yamashita H. // Catal. Today. 2015. V. 258. Pt. 2. P. 262–269.
10. Yao Y., Wang Zh., Zhao Sh., Wang D. et al. // Catal. Today. 2014. V. 234. P. 245–250.
11. Upare P.P., Lee M., Lee S.-K., Yoon J.W. et al. // Catal. Today. 2016. V. 265. P. 174–183.
12. Ortiz-Cervantes C., García J.J. // Inorg. Chem. Acta. 2013. V. 397. P. 124–128.
13. Wright W.R.H., Palkovits R. // ChemSusChem. 2012. V. 5. Iss. 9. P. 1657–1667.
14. Putrakumar B., Nagaraju N., Kumar V.P., K.V.R. Chary // Catal. Today. 2015. V. 250. P. 209–217.
15. Yan K., Yang Y., Chai J., Lu Y. // Appl. Catal. B: Environ. 2015. V. 179. P. 292–304.
16. Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy // Perkin-Elmer Corp. 1979; NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 3.5.

## **POLYMER-STABILIZED PARTICLES OF RUTHENIUM DIOXIDE – CATALYSTS OF LEVULINIC ACID HYDROGENATION**

**I.I. Protsenko, L.Zh. Nikoshvili, A.V. Bykov, V.G. Matveeva,  
E.M. Sulman**

Tver State Technical University, Tver, Russia

Catalytic properties and structural characteristics of Ru-containing catalysts obtained on the basis of hypercrosslinked polystyrene upon variation of the polymer type and metal content were studied in the reaction of levulinic acid hydrogenation. Ru-containing catalysts based on HPS of MN100 type were shown to be promising for potential use in hydrogenation of levulinic acid to produce gamma-valerolactone.

**Keywords:** *levulinic acid, gamma-valerolactone, hypercrosslinked polystyrene, ruthenium, nanoparticles, hydrogenation.*

*Об авторах:*

ПРОЦЕНКО Игорь Игоревич – аспирант, кафедра биотехнологии и химии,  
Тверской государственный технический университет  
e-mail: [igorprocenko@inbox.ru](mailto:igorprocenko@inbox.ru)

НИКОШВИЛИ Линда Жановна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии, Тверской государственной технической университет, e-mail: [nlinda@science.tver.ru](mailto:nlinda@science.tver.ru)

БЫКОВ Алексей Владимирович – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии, Тверской государственной технической университет, e-mail: [bykovav@yandex.ru](mailto:bykovav@yandex.ru)

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры биотехнологии и химии, Тверской государственной технической университет, e-mail: [matveeva@science.tver.ru](mailto:matveeva@science.tver.ru)

СУЛЬМАН Эсфирь Михайловна – доктор химических наук, профессор кафедры биотехнологии и химии, Тверской государственной технической университет, e-mail: [sulman@online.tver.ru](mailto:sulman@online.tver.ru)