

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ ДО ГАММА-ВАЛЕРОЛАКТОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Ru-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

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

Тверской государственной технический университет, г. Тверь

Рассмотрено влияние условий проведения реакции гидрирования левоулиновой кислоты (ЛК) на выход гамма-валеролактона с использованием коммерческого катализатора Ru/C. Проведено исследование каталитических свойств рутениевых катализаторов на основе сверхсшитого полистирола (СПС), синтезированных при варьировании типа полимера и содержания Ru. Показано, что катализаторы на основе СПС обеспечивают 100 % конверсию ЛК и могут конкурировать с коммерческим Ru/C.

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

В настоящее время устойчивой тенденцией является постепенное замещение ископаемых ресурсов возобновляемыми [1]. Альтернативой ископаемым ресурсам является лигноцеллюлозная биомасса [2; 3]. Левоулиновая кислота (ЛК), получаемая в процессе переработки лигноцеллюлозного сырья [3], используется в производстве фармацевтических препаратов, разного рода химических соединений и смол [4], а также является ключевым звеном в процессе производства биотоплива [5; 6]. Гамма-валеролактон (ГВЛ), который может быть получен из ЛК путем гидрирования (рис. 1), рассматривается как молекула-платформа для производства биотоплива и топливных добавок [1; 7].

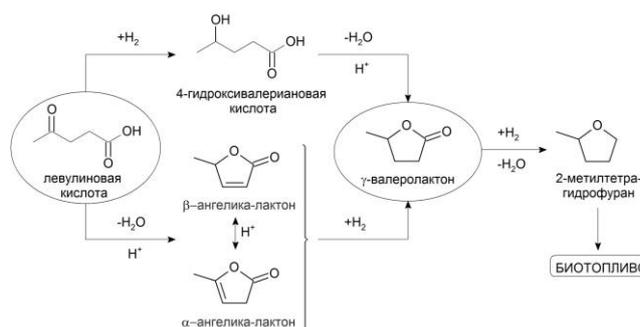


Рис. 1. Схема преобразования ЛК в ГВЛ [6; 8]

Вследствие высокого интереса к ГВЛ его эффективное производство является предметом интенсивных исследований, сконцентрированных на восстановлении ЛК и ее сложных эфиров молекулярным водородом в присутствии металлсодержащих катализаторов. В настоящее время для гидрирования ЛК используются различные катализаторы на основе благородных металлов, нанесенных на органические и неорганические носители. Литературные данные свидетельствуют о том, что при гидрировании ЛК наиболее высокие выходы ГВЛ могут быть достигнуты с использованием Ru-содержащих катализаторов, наиболее активным и селективным из которых является 5%-Ru/C [6; 9].

Нами было проведено тестирование 5%-Ru/C в реакции гидрирования ЛК для определения оптимальных условий проведения процесса. Образец коммерческого катализатора 5%-Ru/C (Acros Organics, Бельгия) перед проведением реакции был обработан в токе H<sub>2</sub> при 300 °C в течение 2 ч (обозначен как 5%-Ru/C-H<sub>2</sub>).

Реакция гидрирования ЛК проводилась в реакторе Part Series 5000 Multiple Reactor System автоклавного типа при скорости перемешивания 1500 об/мин и варьировании таких параметров процесса, как температура (80–150 °C), парциальное давление водорода (1–4 МПа), соотношение субстрат(ЛК)/катализатор (50–200 г/г). Вода использовалась в качестве растворителя (объем жидкой фазы составил 50 мл). Пробы периодически отбирались и анализировались методом ВЭЖХ.

Конверсия ЛК определялась как  $X_{LK} (\%) = (C_{LK,0} - C_{LK}) \times C_{LK,0}^{-1} \times 100$ . Каталитическая активность определялась как скорость конверсии ЛК, рассчитанная в диапазоне значений конверсии ЛК, соответствующих линейной зависимости на наблюдаемых кинетических кривых, и обозначена как  $R$  [мольЛК·мольRu<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>].  $R = (N_{LK,x2} - N_{LK,x1}) \times N_{Ru}^{-1} \times (t_2 - t_1)^{-1}$ , где  $N_{LK,x2}$  и  $N_{LK,x1}$  – количество ЛК (моль), преобразованное за время реакции  $t_2$  и  $t_1$ , соответственно;  $N_{Ru}$  – общее количество Ru (моль), участвующего в реакции.

В ходе исследования влияния температуры для 5%-Ru/C-H<sub>2</sub> было установлено, что снижение температуры от 150 до 120 °C приводит к соответствующему снижению скорости гидрирования ЛК (рис. 2). Тем не менее, дальнейшее понижение температуры от 120 до 100 °C вызывает неожиданное увеличение скорости реакции, которая достигает значений, наблюдаемых при 130 °C. Это, вероятно, связано с тем, что более высокая температура может привести к снижению растворимости водорода. Следует отметить, что среди растворителей, обычно используемых в каталитических процессах, вода обладает самой низкой растворимостью H<sub>2</sub>. Таким образом, можно предположить, что при варьировании температуры изменение константы скорости гидрирования ЛК накладывается на изменение наблюдаемой скорости реакции, вызванное, в свою очередь, изменением напряжения растворенного

водорода, и при 100 °С реакция протекает достаточно быстро при оптимальной концентрации растворенного H<sub>2</sub>.

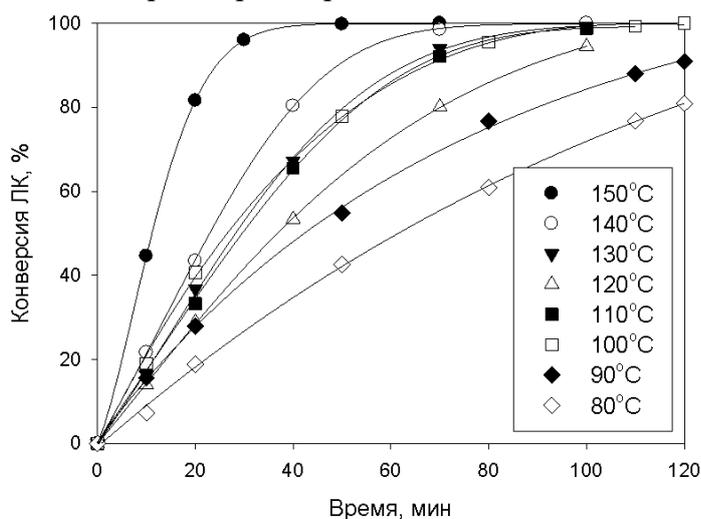


Рис. 2. Зависимость конверсии ЛК от времени при варьировании температуры для катализатора 5%-Ru/C-H<sub>2</sub>

Для катализатора 5%-Ru/C-H<sub>2</sub> было проведено исследование влияния температуры реакции при постоянном парциальном давлении водорода и следующих условиях реакции: парциальное давление H<sub>2</sub> 3 МПа, соотношение ЛК/катализатор 100 г/г. Исходя из данных, представленных на рис. 3, видно, что при снижении температуры от 140 до 100 °С наблюдается закономерное снижение начальной скорости реакции, хотя значения степени конверсии ЛК, достигаемые за время реакции 120 мин, достаточно близки.

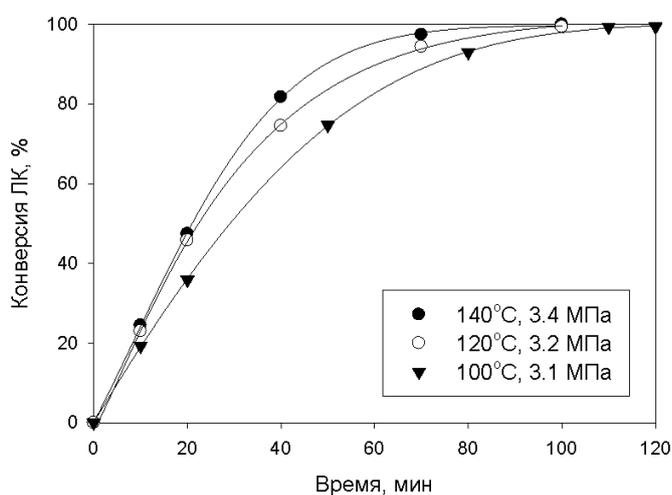


Рис. 3. Зависимость конверсии ЛК от времени при варьировании температуры гидрирования ЛК при постоянном парциальном давлении H<sub>2</sub> для катализатора 5%-Ru/C-H<sub>2</sub> (на графике указано суммарное давление в системе)

Также проводилось исследование влияния парциального давления  $H_2$  для 5%-Ru/C- $H_2$  при следующих условиях: температура 100 °С, соотношение ЛК/катализатор 100 г/г (рис. 4).

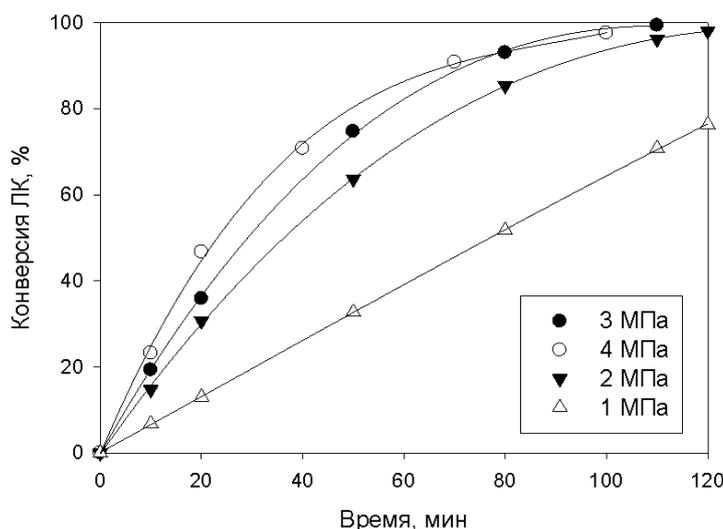


Рис. 4. Зависимость конверсии ЛК от времени при варьировании парциального давления  $H_2$  для катализатора 5%-Ru/C- $H_2$

Обнаружено, что при парциальном давлении  $H_2$  1 МПа скорость процесса резко снижается (рис. 4), что, вероятно, сопровождается изменением механизма гидрирования ЛК (происходит изменение формы кинетической кривой). Следует отметить, что с точки зрения каталитических процессов, осуществляемых в промышленном масштабе, важно обеспечить высокий выход целевого продукта при более мягких условиях реакции. Было обнаружено, что при парциальном давлении водорода 2 МПа в течение 120 мин достигается выход ГВЛ 98 %, в то время как при 3 МПа – 99 %. Поскольку разница в процентном содержании ГВЛ, накопленном за 120 мин реакции, незначительна, все дальнейшие эксперименты проводились при 100 °С и парциальном давлении  $H_2$  2 МПа.

При изучении кинетических закономерностей гетерогенно-каталитических процессов важное значение имеет устранение как внешне-, так и внутридиффузионных ограничений. Внутридиффузионные ограничения обычно устраняются путем измельчения гранул катализатора. Все эксперименты проводились при интенсивном перемешивании (1500 об/мин) для обеспечения отсутствия внешнедиффузионных ограничений. Чтобы удостовериться в их отсутствии, было проведено исследование влияния соотношения ЛК/катализатор при следующих условиях: температура 100 °С, парциальное давление  $H_2$  2 МПа.

Было обнаружено, что с уменьшением соотношения ЛК/катализатор наблюдаемая скорость реакции растет (происходит

увеличение конверсии ЛК от 62% до 100%). Тем не менее удельная скорость реакции  $R$  остается практически постоянной (табл. 1), что является косвенным доказательством отсутствия как внутри-, так и внешнедиффузионных ограничений.

Таблица 1

Результаты тестирования катализатора 5%-Ru/C-H<sub>2</sub> при варьировании соотношения ЛК/катализатор

Температура, °С	Соотношение ЛК/катализатор, г/г	$X_{LK}$ , % (после 100 мин реакции)	$R$ , мин <sup>-1</sup>
100	50	~100*	23
100	100	94	28
100	200	62	28

\* Время реакции 60 мин

Таким образом, для коммерческого катализатора 5%-Ru/C-H<sub>2</sub> были выбраны следующие условия проведения процесса гидрирования ЛК до ГВЛ, позволяющие достичь конверсии ЛК 98 % за 120 мин при почти 100 % селективности по ГВЛ: температура 100 °С, парциальное давление H<sub>2</sub> 2 МПа, соотношение ЛК/катализатор 100 г/г.

Важно отметить, что далеко не последнюю роль в повышении выхода ГВЛ играют размер частиц и степень дисперсности каталитически активной фазы. Наночастицы Ru проявляют гораздо более высокую активность по сравнению с традиционным катализатором Ru/C. Применение полимеров в качестве носителей позволяет успешно стабилизировать наночастицы каталитически активной фазы. В данной работе предложено использовать полимер-стабилизированные катализаторы как альтернативу коммерческому Ru/C. В качестве полимерного носителя для приготовления катализаторов использовался сверхсшитый полистирол (СПС) производства компании Purolite Ltd. (Великобритания) двух типов: MN100 (содержащий аминогруппы) и MN270 (нефункционализированный). Методом импрегнации прекурсора Ru(OH)Cl<sub>3</sub> были синтезированы Ru-содержащие системы с расчетным содержанием рутения 3 % масс. и 5 % масс. Активность синтезированных катализаторов на основе СПС сравнивалась с активностью восстановленного коммерческого образца 5%-Ru/C-H<sub>2</sub>. Катализаторы Ru/СПС также подвергались восстановлению в токе водорода при одинаковых условиях (300 °С, 2 ч).

Было обнаружено, что активность катализатора на основе нефункционализированного СПС (3%-Ru/MN270) в 2.5 раза ниже, чем активность катализатора на основе СПС, содержащего аминогруппы (3%-Ru/MN100) (табл. 2).

Следует отметить, что увеличение содержания Ru в случае Ru/MN270 с 3 до 5 % масс. позволяет увеличить скорость реакции более

чем в 1.5 раза. Тем не менее конверсия ЛК (91 %), достигаемая за 120 мин, не превышает значения, полученного для 5%-Ru/C-H<sub>2</sub> (98 %). Замена MN270 на MN100 (для образцов с содержанием Ru 5 % масс.) также приводит к заметному увеличению конверсии ЛК до ~100 % для времени реакции 120 мин (табл. 2).

Таблица 2

Сравнение коммерческого 5%-Ru/C-H<sub>2</sub> и катализаторов Ru/СПС (температура 100 °С, парциальное давление H<sub>2</sub> 2 МПа, соотношение ЛК/катализатор 100 г/г)

Катализатор	Конверсия ЛК, % после 120 мин эксперимента	R, мин <sup>-1</sup>
5%-Ru/C-H <sub>2</sub>	98	28
3%-Ru/MN270	38	14
3%-Ru/MN100	83	35
5%-Ru/MN270	91	23
5%-Ru/MN100	~100	38

Показано, что 5%-Ru/MN100 может конкурировать с коммерческим 5%-Ru/C-H<sub>2</sub>. Таким образом, Ru-содержащие катализаторы на основе СПС марки MN100 могут рассматриваться как перспективные для возможного использования в гидрировании ЛК для промышленного получения ГВЛ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-08-01469) и Российского научного фонда (проект 15-13-20015).

#### Список литературы

1. Tukacs J.M., Fridrich B., Dibó G., Székely E. et al. // Green Chem. 2015. V. 17, № 12. P. 5189–5195.
2. Yao Y., Wang Zh., Zhao Sh., Wang D. et al. // Catalysis Today. 2014. V. 234. P. 245–250.
3. Serrano-Ruiz J.C., West R.M., Dumesic J.A. // Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 2010. V. 1. P. 79–100.
4. Chang Ch., Cen P., Ma X. // Bioresource Technology. 2007. V. 98, № 7. P. 1448–1453.
5. Lange J.-P., Price R., Ayoub P.M., Louis J. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49, № 26. P. 4479–4483.
6. Abdelrahman O.A., Heyden A., Bond J.Q. // ACS Catal. 2014. V. 4, № 4. P. 1171–1181.
7. Ruppert A.M., Grams J., Jędrzejczyk M., Matras-Michalska J. et al. // Chem. Sus. Chem. 2015. V. 8, № 9. P. 1538–1547.
8. Enumula S.S., Gurram V.R.B., Kondeboina M., Burri D.R. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6, № 24. P. 20230–20239.

9. Xiao Ch., Goh T.-W., Qi Zh., Goes Sh. et al. // ACS Catal. 2016. V. 6, № 2. P. 593–599.

## CATALYTIC HYDROGENATION OF LEVULINIC ACID TO GAMMA-VALEROLACTONE USING Ru-CONTAINING CATALYSTS

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

Tver State Technical University, Tver

Influence of reaction conditions of levulinic acid (LA) hydrogenation on the yield of gamma-valerolactone using commercial catalyst Ru/C is discussed in this work. Investigation of catalytic properties of ruthenium catalysts based on hypercrosslinked polystyrene (HPS) synthesized at variation of the polymer type and Ru content is carried out. HPS-based catalysts were shown to allow 100 % conversion of LA and can compete with commercial Ru/C.

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

### *Об авторах:*

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

НИКОШВИЛИ Линда Жановна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии, ТГТУ, e-mail: nlinda@science.tver.ru

БЫКОВ Алексей Владимирович – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии, ТГТУ, e-mail: bykovav@yandex.ru

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры биотехнологии и химии, ТГТУ, e-mail: matveeva@science.tver.ru

СУЛЬМАН Эсфирь Михайловна – доктор химических наук, профессор кафедры биотехнологии и химии, ТГТУ, e-mail: sulman@online.tver.ru

РЕБРОВ Евгений Викторович – доктор технических наук, ТГТУ, e-mail: e.rebrov@warwick.ac.uk