

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.473-039.63

DOI 10.26456/vtchem2020.3.1

ЦЕОЛИТЫ КАК НОСИТЕЛИ В РУТЕНИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМЫХ РЕАКЦИЯХ ГИДРИРОВАНИЯ

Д.А. Абусук, Л.Ж. Никошвили

Тверской государственной технической университет, Тверь

Аннотация. В работе описываются возможности применения цеолитов в качестве носителей при создании рутениевых катализаторов. Кроме того, приведены результаты исследования каталитических свойств Ru-содержащих цеолитных систем в реакции гидрирования левулиновой кислоты (ЛК). В ходе исследования была синтезирована серия катализаторов на основе цеолитов ZSM-5 с различным силикатным модулем (40, 80 и 400). Катализаторы были протестированы в реакции гидрирования ЛК до гамма-валеролактона (ГВЛ) в сравнении с коммерческим 5%Ru/C. Показано, что наибольший выход ГВЛ (98%) достигается с применением катализатора 4%Ru/HZSM-5 (40) за 60 мин реакции при 100°C и парциальном давлении водорода 1 МПа.

Ключевые слова: цеолиты, рутений, гидрирование, левулиновая кислота, гамма-валеролактон

Цеолиты широко распространены в качестве адсорбентов ионообменных и разделительных элементов, а также индивидуальных катализаторов в различных органических реакциях [1, 2]. Кристаллические алюмосиликаты являются носителями для наночастиц благородных и неблагородных металлов. В роли носителей, цеолиты способны обеспечить высокую каталитическую активность гидрирования различных соединений в сравнительно мягких условиях. Гидротермальная стабильность, пористость и строго регулярная кристаллическая структура алюмосиликатов способствуют достаточно равномерному распределению активного металла и ограничивают рост нанокластеров, что повышает эффективность катализатора [3, 4].

Sandu с соавт. проводили исследование синтеза полупродукта получения Формотерола. Каталитические системы на основе благородных металлов (Ir, Pt, Pd, Rh, Ru), нанесенных на цеолит Beta (β), тестировались в реакции гидрирования при 20°C, 1 МПа H₂, растворитель – тетрагидрофуран, продолжительность процесса

3 ч. С использованием 3%Ru/ β были достигнуты значения конверсии исходного субстрата более 50% [5].

Гемицеллюлозы, как составляющий компонент растительной биомассы, включают ряд ценных соединений: ксиланы, глюкуроноксиланы, арабиноксиланы, арабиногалактаны, галакто-глюкоманнаны и т.д. Получение полисахаридов и преобразование их в полиолы с возможностью применения в качестве низкокалорийных неканцерогенных подсластителей, ароматизаторов и пищевых добавок представляет большой интерес для фармацевтической и пищевой промышленности. Murzin с соавт. [6] исследовали процесс гидролитического гидрирования арабиногалактана, где в сравнении с Ru/ β более высокую каталитическую активность и стабильность проявили Ru (1-5 мас.%) на основе USY (выход полиолов составил до 23%). Важно отметить, что цеолиты выступают не только в роли носителей, но и в качестве твердых кислот, способных катализировать процесс гидролиза [7].

В качестве добавки в различных пищевых продуктах, лекарствах, косметических товарах часто используется многоатомный спирт – сорбит [8]. Сорбит используется в синтезе аскорбиновой кислоты, изосорбида [9-11], молочной кислоты [12] и т.д. Традиционно D-сорбит получают каталитическим гидрированием D-глюкозы с участием никелевого катализатора. Однако исследования показали, что катализаторы на основе рутения [13] являются хорошей альтернативой, проявляя высокую активность и стабильность [14-17]. Так, в работе [3] исследовалось гидрирование D-глюкозы до D-сорбита с применением цеолитного катализатора 1.0%Ru/HYZ. Реакция проводилась с использованием воды в качестве растворителя, при 120°C и 5.5 МПа. За 20 мин был достигнут выход сорбита 19.4%. Melero с соавт. [18] тестировали катализаторы Ru/SBA-15, содержащие 1.0, 2.5 и 5.0 мас.% рутения, в реакции гидрирования водных растворов D-глюкозы. 2.5% Ru/SBA-15 при 150°C, 4 МПа H₂ за 6 часов реакции позволил получить выход продукта более 90%.

Фурфурол, производимый непосредственно из биомассы, может быть трансформирован в ряд продуктов: 1,2-пентандиол [19-21], 1,4-пентандиол [22] и 1,5-пентандиол [23, 24], находящих широкое применение в производстве полимеров и косметических средств. Liu с соавт. изучали гидрирование фурфурола, при этом наиболее высокую активность проявил катализатор 2%Ru/H- β , который позволил за 20 ч достичь выхода 3-ацетил-1-пропанола до 81% (реакция проходила в водном растворе при 80°C и 1 МПа H₂). Кроме того, с использованием 2%Ru/H- β в одном реакторе проводился процесс трансформации ксилана (или ксилозы) до 3-

ацетил-1-пропанола с выходом до 46%. Авторы предполагают, что основную роль в реакции сыграл размер частиц Ru и наличие кислотно-основных центров цеолита [25].

Nadgeri с соавт. исследовали жидкофазное гидрирование метил-левулината до метил-4-гидроксивалерата и непосредственно до гамма-валеролактона (ГВЛ) на рутений-содержащих цеолитах [26]. Необходимо отметить, что ГВЛ применяется в качестве «зеленого» растворителя и добавки к топливу, а также может быть преобразован в целый перечень ценных химических веществ, как 1,4-пентандиол, метилтетрагидрофуран, пентановая кислота, и ее сложные эфиры [27-29]. В результате проведенного исследования было показано, что катализатор Ru/HZSM-5 (0.2 мас.% Ru) проявляет наибольшую активность в гидрировании метил-левулината: за 4 часа реакции при 3 МПа H_2 и 70°C достигается выход ГВЛ до 96% [26].

Simakova с соавт. [30] проводили тестирование гетерогенных алюмосиликатных катализаторов в жидкофазном гидрировании левулиновой кислоты (ЛК). ЛК применяется в производстве текстиля, фармацевтических препаратов, пластификаторов, каучуков и др. Среди множества химических соединений, синтезируемых из ЛК, особый интерес представляет ГВЛ [31]. Рутений-содержащие цеолитные катализаторы, использованные в работе [30], различались кремнеземным модулем: 4%Ru/HZSM-5 ($SiO_2/Al_2O_3 = 250$), 4%Ru/H- β (30), 4%Ru/H-Y (5), 4%Ru/H-USY (30). Реакция гидрирования ЛК проводилась с использованием 1,4-диоксана в качестве растворителя, при 165°C и парциальном давлении водорода 1.6 МПа в течение 3.5 часов, выход ГВЛ составил от 65 до 100% [30].

В рамках данного исследования были синтезированы каталитические системы на основе цеолита марки ZSM-5 (ЗАО «Нижегородские Сорбенты») со значением силикатного модуля 40, 80 и 400, с расчетным содержанием Ru 3%(масс.). Алюмосиликатные катализаторы использовались в реакции гидрирования ЛК в исходной форме (то есть содержали в качестве активной фазы RuO_2). Коммерческие цеолиты были переведены в H-форму путем обработки раствором хлорида аммония (0.1 моль/л) в течение суток с последующей промывкой до нейтрального значения pH, сушкой и прокаливанием при температуре 500°C. Для нанесения металла, исходя из расчетной концентрации рутения 3%(масс.), цеолит подвергался пропитке раствором $Ru(OH)Cl_3$ в смешанном растворителе (вода-метанол-тетрагидрофуран в соотношении 1:1:10) с последующей сушкой и обработкой раствором NaOH (0.1 моль/л) с добавлением H_2O_2 . Далее катализатор промывали водой до нейтральной pH и вновь сушили при температуре 70°C до постоянной массы.

Полученные каталитические системы тестировались в сравнении с коммерческим невосстановленным 5%Ru/C (Acros Organics B.V.B.A., Бельгия) в реакции гидрирования водного раствора ЛК в реакторе Parr Series 5000 Multiple Reactor System автоклавного типа. Продолжительность реакции составила 120 мин, температура 100°C, парциальное давление H₂ 1 МПа, скорость перемешивания 1000 об./мин. Для 5%Ru/C соотношение ЛК/катализатор составило 83 г/г, а для цеолитных катализаторов с учетом расчетной концентрации рутения (3%(масс.)) 50 г/г. Пробы катализата периодически отбирались и анализировались на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М».

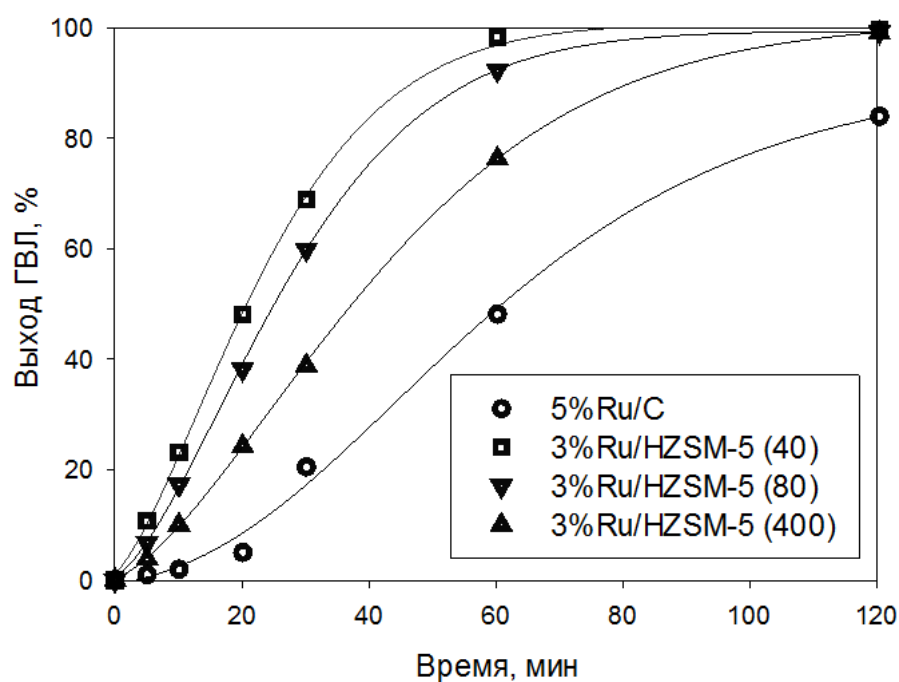


Рис. Сравнение результатов тестирования коммерческого 5%Ru/C и синтезированных цеолитных каталитических систем

Согласно результатам тестирования (см. рисунок), при проведении реакции гидрирования ЛК в присутствии коммерческого катализатора 5%Ru/C за 60 мин реакции было достигнуто наименьшее значение выхода ГВЛ (48%) в сравнении с цеолитными катализаторами, где выход ГВЛ составил: для 3%Ru/HZSM-5 с кремнеземным модулем 40 – 98%, с кремнеземным модулем 80 – до 92%, и с кремнеземным модулем 400 – до 76%. Таким образом,

цеолитные системы могут рассматриваться в качестве перспективных носителей для рутений-содержащих катализаторов в дальнейшем исследовании реакции гидрирования ЛК до ГВЛ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-58-80008).

Список литературы

1. Mishra D.K., Dabbawala A.A., Hwang J.-S. // J. Mol. Catal. A. 2013. V. 376. P. 63-70.
2. Jae J., Tompsett G.A., Foster A.J., Hammond K.D., Auerbach S.M., Lobo R.F., Huber G.W. // J. Catal. 2011. V. 279. P. 257-268.
3. Mishra D.K., Dabbawala A.A., Park J.J., Jung S.H., Hwang J.-S. // J. Mol. Catal. A. 2014. V. 232. P. 99-107.
4. Kang J., Cheng K., Zhang L., Zhang Q., Ding J., Hua W., Lou Y., Zhai Q., Wang Y. // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 5200-5203.
5. Candu N., Cojocaru B., Coman S.M., Parvulescu V.I. // Catal. Today. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.009>
6. Murzin D.Yu., Kusema B., Murzina E.V., Aho A., Tokarev A., Boymirzaev A.S., Wama J., Dapsens P.Y., Mondelli C., Perez-Ramirez J., Salmi T. // J. Catal. 2015. V. 330. P. 93-105.
7. Demma C.P., Pagliaro M., Elmekawy A., Brown D.R., Verschuren P., Shiju N.R., Rothenberg G. // Catal. Sci. Technol. 2013. V. 3. P. 2057-2061.
8. Gallezot P., Cerino P.J., Blanc B., Fleche G., Fuertes P. // J. Catal. 1994. V. 146. P. 93-102.
9. Ahmed I., Khan N.A., Mishra D.K., Lee J.S., Hwang J.-S., Jung S.H. // Chem. Eng. Sci. 2013. V. 93. P. 91-95.
10. Khan N.A., Mishra D.K., Ahmed I., Yoon J.W., Hwang J.-S., Jung S.H. // Appl. Catal. A. 2013. V. 452. P. 34-38.
11. Khan N.A., Mishra D.K., Hwang J.-S., Kwak Y.W., Jung S.H. // Res. Chem. Intermed. 2011. V. 37. P. 1231-1238.
12. Ramirez-Lopez C.A., Ochoa-Gomez J.R., Gil-Rio S., Gomez-Jimenez-Aberasturi O., Torrecilla-Soria J. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2011. V. 86. P. 867-874.
13. Li Z., Liu Y., Wu S. // BioResources. 2018. V. 13. P. 1278-1288.
14. Malinovsky A., Matveeva V., Sulman E., Doluda V., Stepacheva A., Rebrov E. // Chem. Eng. Trans. 2017. V.61. P. 613-618.
15. Ahmed M. J., Khadom A. A., Kadhum A. A. H. // Eur. J. Sci. Res. 2009. V.30. P. 294-304.
16. Ribeiro L.S., Orfao J.J.M., Pereira M.F.R. // Green Process Synth. 2015. V. 4. P. 71-78.
17. Hoffer B.W., Crezee E., Devred F., Mooijman P.R.M., Sloof W.G., Kooyman P.J., van Langeveld A.D., Kapteijn F., Moulijn J.A. // Appl. Catal. A. 2003. V. 253. P. 437-452.

18. Melero J.A., Moreno J., Iglesias J., Morales G., Fierro J.L.G., Sanchez-Vazquez R., Cubo A., Garcia B. // *Mol. Catal.* 2020. V. 484. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110802>
19. Mizugaki T., Yamakawa T., Nagatsu Y., Maeno Z., Mitsudome T., Jitsukawa K., Kaneda K. // *ACS Sus. Chem. Eng.* 2014. V. 2 P. 2243-2247.
20. Ma R., Wu X.-P., Tong T., Shao Z.-J., Wang Y., Liu X., Xia Q., Gong X.-Q. // *ACS Catal.* 2017. V. 7. P. 333-337.
21. Liu H., Huang Z., Zhao F., Cui F., Li X., Xia C., Chen J. // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. P. 668-671.
22. Liu F., Liu Q., Xu J., Li L., Cui Y.-T., Lang R., Li L., Su Y., Miao S., Sun H., Qiao B., Wang A., Jerome F., Zhang T. // *Green Chem.* 2018. V. 20. P. 1770-1776.
23. Brentzel Z.J., Barnett K.J., Huang K., Maravelias C.T., Dumesic J.A., Huber G.W. // *ChemSusChem.* 2017. V. 10. P. 1351-1355.
24. Liu S., Amada Y., Tamura M., Nakagawa Y., Tomishige K. // *Green Chem.* 2014. V. 16. P. 617-626.
25. Liu Q., Liu F., Zhang Y., Sua Y., Wanga A., Zhanga T. // *Mol. Catal.* 2019. V. 476. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110506>
26. Nadgeri J. M., Hiyoshi N., Yamaguchi A., Sato O., Shirai M. // *Appl. Catal. A.* 2014. V. 470. P. 215-220.
27. Garcia-Sancho C., Funez-Nunez I., Moreno-Tost R., Santamaria-Gonzalez J., Perez-Inestrosa E., Fierro J.L.G., Maireles-Torres P. // *Appl. Catal. B.* 2017. V. 206. P. 617-625.
28. Cao S., Monnier J. R., Regalbuto J.R. // *J. Catal.* 2017. V. 347. P. 72-78.
29. Munoz-Olasagasti M., Sanudo-Mena A., Cecilia J. A., Lopez Granados M., Maireles-Torres P., Mariscal R. // *Top. Catal.* 2019. Iss. 5-6. <https://doi.org/10.1007/s11244-019-01147-4>
30. Simakova I.L., Demidova Yu.S., Simonov M.N., Niphadkar P.S., Bokade V.V., Devi N., Dhepe P.L., Murzin D.Yu. // *Catal. Sustain. Energy.* 2019. V. 6. P. 38-49.
31. Pileidis F.D., Titirici M.M. // *Chem.Sus.Chem.* 2016. V. 9. P. 562-582.

Об авторах:

АБУСУЕК Диаля Атия – аспирант, Тверской государственный технический университет, химико-технологический факультет, e-mail: Abusuek@rambler.ru

НИКОШВИЛИ Линда Жановна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет, химико-технологический факультет, e-mail: nlinda@science.tver.ru

ZEOLITES AS SUPPORTS IN RUTHENIUM-CATALYZED HYDROGENATION REACTIONS

D.A. Abusuek, L.Zh. Nikoshvili

Tver State Technical University, Tver

The paper describes the possibilities of the use of zeolites as supports for the development of ruthenium catalysts. Moreover, the results of the study of catalytic properties of Ru-containing zeolite systems in the reaction of levulinic acid (LA) hydrogenation are presented. In the framework of this study, a series of catalysts based on ZSM-5 zeolites with different silicate modules (40, 80 and 400) was synthesized. The catalysts were tested in the reaction of LA hydrogenation to gamma-valerolactone (GVL) in comparison with commercial 5%Ru/C. It was shown that the highest GVL yield (98%) was achieved using the catalyst 3%Ru/HZSM-5 (40) for 60 minutes of reaction at 100°C and hydrogen partial pressure of 1 MPa.

Keywords: *zeolites, ruthenium, hydrogenation, levulinic acid, gamma-valerolactone*