

УДК 544.473-039.63
DOI 10.26456/vtchem2021.1.2

ГИДРИРОВАНИЕ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ ДО ГАММА-ВАЛЕРОЛАКТОНА С ПРИМЕНЕНИЕМ Ru/HZSM-5

Д.А. Абусук, Л.Ж. Никошвили

Тверской государственный технический университет, Тверь

В работе проводилось исследование рутений-содержащей каталитической системы на основе цеолита ZSM-5 в реакции гидрирования левоулиновой кислоты (ЛК) до гамма-валеролактона (ГВЛ). Было изучено влияние температуры и давления на скорость трансформации ЛК, а также стабильность каталитической системы Ru/HZSM-5. Показано, что применение Ru/HZSM-5 позволяет в достаточно мягких условиях (температура 100°C, парциальное давление водорода 1 МПа) достичь 98% конверсии ЛК за 60 мин реакции.

Ключевые слова: рутений, цеолит, гидрирование, левоулиновая кислота, гамма-валеролактон

В последние годы актуален поиск новых экологических путей получения топлива и энергии [1, 2]. Быстрое развитие топливной и электроэнергетической отраслей промышленности, вместе с ростом мирового населения привело к чрезмерному потреблению ископаемых запасов нефти. Исследуются и разрабатываются альтернативы традиционным топливным ресурсам, из которых биомасса, как возобновляемый источник энергии и органического углерода, вызывает наибольший интерес [3]. В результате переработки лигноцеллюлозы, получают множество ценных химических соединений: фурфурол, 5-гидроксиметилфурфурол, валериановую кислоту, левоулиновую кислоту (ЛК) и другие карбоновые кислоты и их сложные эфиры [4, 5].

Получаемая путем кислотного гидролиза лигноцеллюлозной биомассы, ЛК может быть преобразована в ценные химические соединения, к одним из которых относится гамма-валеролактон (ГВЛ) [6]. ГВЛ представляет собой нетоксичное соединение, получаемое путем селективного каталитического гидрирования ЛК и использующееся в качестве исходного сырья для синтеза валериановой кислоты и ее сложных эфиров, 5-нонанона, 2-метилтетрагидрофурана и α -метилена-ГВЛ, а также применяющееся в качестве «зеленого» растворителя и топливной добавки [7, 8].

Разработка новых гетерогенных катализаторов реакции гидрирования ЛК в ГВЛ предполагает использование таких носителей, как оксиды, гидроксиды и соли металлов, углерод, цеолиты и т.д. [9]. Цеолиты получили широкое распространение в качестве

индивидуальных катализаторов в различных органических реакциях [10, 11], а также как носители для наночастиц благородных и неблагородных металлов. В роли носителей, цеолиты способны обеспечить высокую каталитическую активность гидрирования различных соединений в сравнительно мягких условиях. Строго регулярная кристаллическая структура цеолитов, гидротермальная стабильность и пористость способствуют достаточно равномерному распределению активного металла и ограничивают рост нанокластеров, что повышает эффективность катализатора [12, 13]. Широкое распространение в качестве, как индивидуального катализатора, так и каталитического носителя получил цеолит ZSM-5 [14, 15].

В рамках данного исследования была синтезирована каталитическая система с расчетным содержанием Ru 3%(масс.) на основе цеолита марки ZSM-5 (ЗАО «Нижегородские Сорбенты») со значением кремнеземного модуля 40. Коммерческий цеолит был переведен в H-форму путем обработки раствором NH_4Cl (0.1 моль/л) в течение суток с последующей промывкой до нейтрального значения pH, сушкой и прокаливанием при температуре 500°C . Для нанесения металла цеолит пропитывался раствором $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ 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 до постоянной массы при температуре 70°C .

Полученная каталитическая система тестировалась в реакции гидрирования ЛК в реакторе Parr Series 5000 Multiple Reactor System автоклавного типа в водной среде. Необходимо отметить, что катализатор Ru/HZSM-5 использовался в реакции гидрирования ЛК в исходной, невосстановленной, форме, не подвергаясь предварительной активации в токе водорода или прокаливанию (то есть содержал в качестве активной фазы RuO_2). Продолжительность реакции составляла от 60 до 120 мин, соотношение ЛК/катализатор – 50 г/г. В ходе исследования варьировалась температура (40 - 100°C) и парциальное давление водорода (0.5 - 2 МПа). Пробы катализата периодически отбирались и анализировались на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М», оснащенном пламенно-ионизационным детектором. Концентрации ЛК и ГВЛ определялись на основании калибровочных зависимостей, построенных с применением индивидуальных чистых веществ. Каталитическая активность W_0 (моль/(л*ч)) рассчитывалась как тангенс угла наклона начального участка кривой на графике зависимости концентрации ЛК от времени.

В ходе варьирования условий реакции, было показано, что с повышением температуры от 40°C до 100°C скорость реакции пропорционально возрастает (рис. 1). Выход ГВЛ, достигаемый за время реакции 60 мин, при этом повышается с 9% до 98%.

Варьирование температуры сделало возможным определение кажущейся энергии активации, которая составила 54 ± 5 кДж/моль.

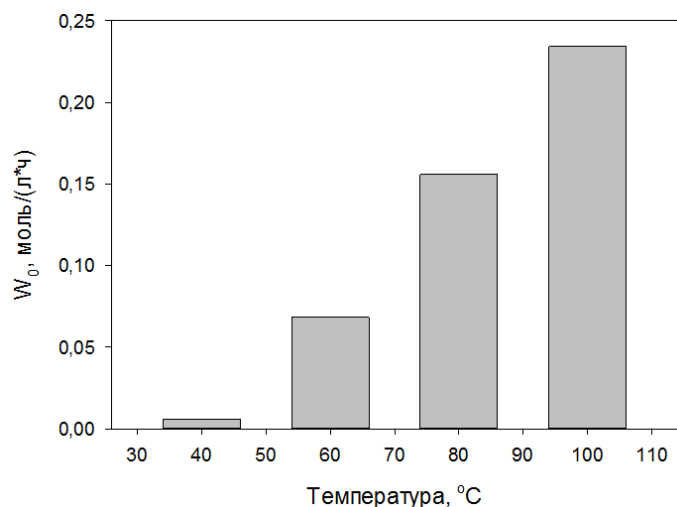


Рис. 1. Влияние температуры на каталитическую активность Ru/HZSM-5 в реакции гидрирования ЛК до ГВЛ

При повышении парциального давления водорода с 0.5 МПа до 2 МПа, также наблюдается увеличение активности катализатора Ru/HZSM-5 (рис. 2), при этом порядок по водороду составляет 0.6.

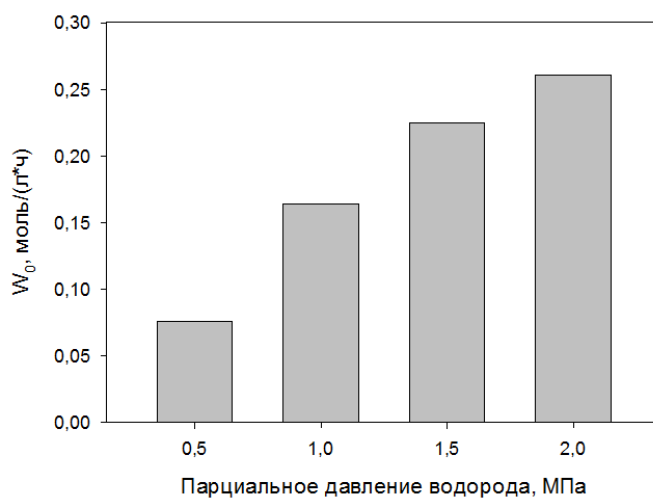


Рис. 2. Влияние парциального давления водорода на каталитическую активность Ru/HZSM-5 в реакции гидрирования ЛК до ГВЛ

В выбранных условиях (температура 100°C, парциальное давление водорода 1 МПа) было проведено исследование стабильности

Ru/HZSM-5 при многократном повторном использовании. Было обнаружено (рис. 3), что после первого использования в реакции гидрирования ЛК (2 цикл) каталитическая активность Ru/HZSM-5 снижается приблизительно в 1.7 раза при повторном применении. Выход ГВЛ при этом уменьшается с 98% до 67%.

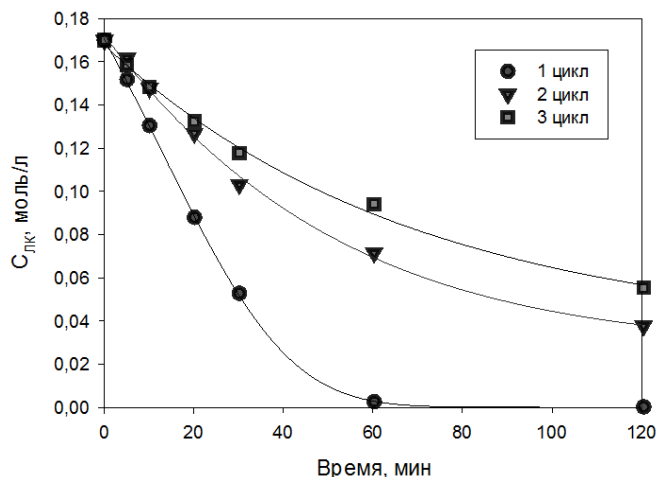


Рис. 3. Кинетически кривые зависимости концентрации ЛК от времени, полученные в ходе исследования стабильности Ru/HZSM-5 в выбранных оптимальных условиях

Было показано, что снижение активности синтезированного цеолитного катализатора в реакции гидрирования ЛК до ГВЛ связано с потерей каталитически активной фазы.

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

Список литературы

1. Mamun O., Walker E., Faheem M., Bond J.Q., Heyden A. // ACS Catal. 2017. V. 7. P. 215-228.
2. Kamdar J.M., Grotjahn D.B. // Molecules. 2019. V. 3. P. 494-518.
3. Pileidis F.D., Titirici M.M. // ChemSusChem. 2016, V.9. P.562-582.
4. [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.
5. Yan K., Jarvis C., Gu J., Yan Y. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2015. V. 51. P. 986-997.
6. Filiz B.C., Gnanakumar E. S., Martinez-Arias A., Gengler R., Rudolf P., Rothenberg G., Shiju N. R. // Catal. Lett. 2017. V. 147. P. 1744-1753.
7. Albani D., [Li Q.](#), [Vile G.](#), [Mitchell S.](#), [Almora-Barrios N.](#), [Witte P.T.](#), [N. Lopez](#), [Perez-Ramirez J.](#) // Green Chem. 2017. V. 19. P. 2361-2370.

8. Alonso D.M., Wettstein S. G., Dumesic J. A. // Green Chem. 2013. V.15. P. 584-595.
9. Munoz-Olasagasti M., Sanudo-Mena A., Cecilia J. A., Lopez Granados M., Maireles-Torres P., Mariscal R. // Top. Catal. 2019. V. 62. P. 579-588.
10. Mishra D.K., Dabbawala A.A., Hwang J.-S. // J. Mol. Catal. A. 2013. V. 376. P. 63-70.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. Zhang D., [Zhao Y.-P.](#), [Fan X.](#), [Liu Z.-Q.](#), [Wang R.-Y.](#), [Wei X.-Y.](#) // Catal. Surv. Asia. 2018. V. 22. P. 129-135.
15. Chen L.G., [H. Li](#), [Fu J.](#), [Miao C.](#), [Qi W.](#) // Catal. Today, 2016. V. 259. P. 266-276.

Об авторах:

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

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

HYDRATION OF LEVULIC ACID TO GAMMA-VALEROLACTONE USING Ru/HZSM-5

D.A. Abusuek, L.Zh. Nikoshvili

Tver State Technical University, Tver

In this work, ruthenium-containing catalytic system based on zeolite ZSM-5 was studied in the reaction of levulinic acid (LA) hydrogenation to gamma-valerolactone (GVL). The influence of temperature and pressure on the rate of LA transformation, as well as the stability of Ru/HZSM-5 catalytic system, was studied. It was shown that the use of Ru/HZSM-5 allows achieving 98% of LA conversion in 60 minutes of the reaction under relatively mild conditions (temperature 100°C, partial hydrogen pressure 1 MPa).

Keywords: ruthenium, zeolite, hydrogenation, levulinic acid, gamma-valerolactone