

ПРИМЕНЕНИЕ RuO₂, НАНЕСЕННОГО НА HZSM-5 С РАЗЛИЧНЫМ КРЕМНЕЗЕМНЫМ МОДУЛЕМ, В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Д.А. Абусук, Л.Ж. Никошвили

Тверской государственной технический университет, Тверь

В работе проводилось исследование рутений-содержащих катализаторов на основе цеолитов HZSM-5 с различным кремнеземным модулем (40, 80 и 400) в реакции гидрирования левулиновой кислоты (ЛК) до гамма-валеролактона. Была изучена зависимость активности композитов Ru/HZSM-5 от кремнеземного модуля выбранного цеолита и от содержания диоксида рутения на поверхности. Показано, что образец Ru/HZSM-5 с кремнеземным модулем 40 позволяет в достаточно мягких условиях (температура 100°C, парциальное давление водорода 1 МПа) достичь 98% конверсии ЛК за 60 мин реакции в водной среде.

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

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, среди которых биомасса, как возобновляемый источник энергии и органического углерода, вызывает наибольший интерес [1-3]. Левулиновая кислота (ЛК), получаемая на основе лигноцеллюлозы, и ее сложные эфиры являются перспективным сырьем для производства различных химических соединений, к числу которых относится гамма-валеролактон (ГВЛ) [4-8]. ГВЛ, в свою очередь, может быть использован в качестве экологически чистого растворителя и добавки к жидкому топливу, а также как сырье для производства различных соединений, таких как адипиновая кислота и диолы [9-12].

Существует широкий спектр моно- и биметаллических катализаторов реакции гидрирования ЛК до ГВЛ. Наибольшее распространение получили катализаторы на основе Ru [13-14]. Интересно отметить, что реакция гидрирования ЛК может протекать в водной среде с высокими выходами ГВЛ [15], что делает данную реакцию перспективной с точки зрения «зеленой» химии.

Цеолиты используются в составе гетерогенных композитных систем во многих промышленных процессах, таких как каталитический крекинг, гидрокрекинг, гидроизомеризация, депарафинизация, алкилирование, превращение метанола в газолин, восстановление NO_x и

т.д. [16-20]. В роли носителей, цеолиты особенно распространены в реакциях гидрирования [21-22], так как способны обеспечить высокую активность катализаторов в сравнительно мягких условиях. Цеолиты представляют собой большую группу алюмосиликатных минералов, которые структурно состоят из тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Цеолиты также известны своей ионообменной способностью, однородной микропористостью, наличием кислотных и основных центров, и термической стабильностью. Кислотные и основные центры цеолитов по природе являются брэнстедовскими (протонными) или льюисовскими (апротонными) [23-24].

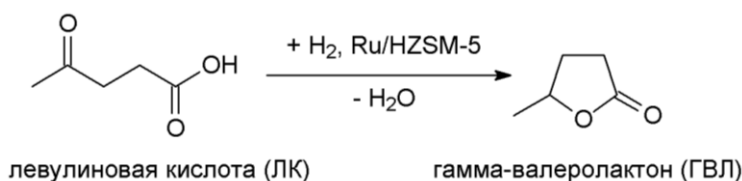
В рамках данного исследования были синтезированы каталитические системы с расчетным содержанием Ru 3%(масс.) на основе цеолитов марки ZSM-5 (ЗАО «Нижегородские Сорбенты» Россия и Acros Organics BVBA, Бельгия) со значением кремнеземного модуля 40, 80 и 400. Коммерческие цеолиты были переведены в H-форму обработкой 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 цеолиты пропитывались 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 катализаторы промывались водой до нейтральной pH и вновь сушились до постоянной массы при температуре 70°C . Таким образом, были синтезированы следующие цеолитные катализаторы: Ru/HZSM-5 (40), Ru/HZSM-5 (80) и Ru/HZSM-5 (400). Необходимо отметить, что все образцы использовались в реакции гидрирования ЛК в исходной форме, не подвергаясь восстановлению в токе водорода или прокаливанию.

Полученные каталитические системы тестировались в реакции гидрирования ЛК (рис. 1) в реакторе Parr Series 5000 Multiple Reactor System автоклавного типа в водной среде, в следующих условиях: соотношение ЛК/катализатор – 50 г/г, температура 100°C , парциальное давление водорода 1 МПа, продолжительность реакции составляла 60 мин. Пробы катализата периодически отбирались и анализировались на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М», оснащенный пламенно-ионизационным детектором. Концентрации ЛК и ГВЛ определялись на основании калибровочных зависимостей, построенных с применением индивидуальных чистых веществ.

Результаты тестирования образцов Ru/HZSM-5 (40), Ru/HZSM-5 (80) и Ru/HZSM-5 (400) представлены в таблице 1. Как можно видеть из представленных данных, увеличение соотношения Si/Al приводит к снижению выхода продукта реакции (ГВЛ) с 98% (в случае Ru/HZSM-5 (40)) до 76% (в случае Ru/HZSM-5 (400)). Активность Ru-содержащих композитов, выраженная как начальная скорость

гидрирования ЛК (R_0), также снижается: в 1.3 раза и в 2 раза для катализаторов Ru/HZSM-5 (80) и Ru/HZSM-5 (400), соответственно, по сравнению с композитом с Ru/HZSM-5 (40). Селективность по отношению к ГВЛ при этом составляет 100% во всех экспериментах.



Р и с . 1 . Схема реакции гидрирования ЛК до ГВЛ

Т а б л и ц а 1

Результаты тестирования цеолитных катализаторов в реакции гидрирования ЛК до ГВЛ

Катализатор	Конверсия ЛК, % (через 60 мин реакции)	R_0^* , мольЛК/ (мольRu·мин)
Ru/HZSM-5 (40)	98	24
Ru/HZSM-5 (80)	92	19
Ru/HZSM-5 (400)	76	12

* R_0 – начальная скорость реакции, которая определялась как тангенс угла наклона начального участка кривой на графике зависимости концентрации ЛК от времени, отнесенный к общему содержанию рутения в катализаторе

Образцы всех композитов были охарактеризованы методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). На рисунке 2 в качестве примера показаны спектры высокого разрешения и модельное разложение Ru 3d_{5/2} и C 1s энергетических подуровней для образца Ru/HZSM-5 (40). В таблице 2 представлены результаты модельного разложения подуровня Ru 3d_{5/2} для всех катализаторов. Очевидно, что, независимо от кремнеземного модуля цеолита, на поверхности образцов присутствуют следующие формы рутения: RuO₂, Ru⁰, Ru(OH)₃.

Наибольшее содержание диоксида рутения (1.95 ат.%) на поверхности было обнаружено в случае композитной системы Ru/HZSM-5(40), проявившей наиболее высокую активность в реакции гидрирования ЛК до ГВЛ. Исходя из предположения, что RuO₂ является каталитически активной формой, была построена зависимость активности синтезированных образцов цеолитных катализаторов от содержания RuO₂ на поверхности (рис. 3). Было показано, что начальная скорость гидрирования ЛК коррелирует с содержанием диоксида рутения на поверхности катализаторов.

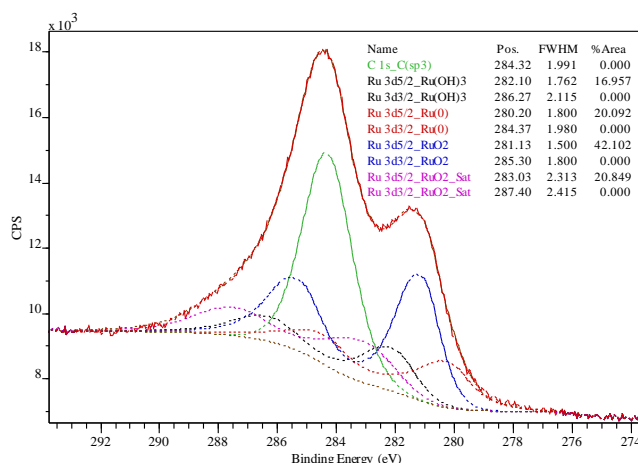


Рис. 2. Спектры высокого разрешения и модельное разложение Ru 3d_{5/2} и C 1s энергетических подуровней для образца Ru/HZSM-5 (40)

Таблица 2

Компонентный состав соединений рутения на поверхности цеолитных катализаторов

Композит к.м.	Общее содержание рутения на поверхности, ат.%	Ru _i *100/ΣRu _i , ат.%		
		RuO ₂	Ru(OH) ₃	Ru ⁰
Ru/HZSM-5 (40)	3.1	1.95	0.53	0.62
Ru/HZSM-5 (80)	2.0	0.80	1.00	0.20
Ru/HZSM-5 (400)	1.4	0.63	0.63	0.14

Дополнительно проводилось исследование синтезированных цеолитных каталитических систем методом инфракрасной спектроскопии с адсорбцией дейтерированного ацетонитрила (DRIFTS-CD₃CN) при комнатной температуре с применением спектрометра Nicolet 460 Protege. Было обнаружено, что наиболее сильные льюисовские кислотные центры, находятся на поверхности Ru/HZSM-5 (40) по сравнению с Ru/HZSM-5 (80) и Ru/HZSM-5 (400). На рисунке 4 представлена зависимость начальной скорости гидрирования ЛК от интенсивности полос поглощения, соответствующих льюисовским кислотным центрам.

Как можно видеть из представленных данных, активность катализаторов возрастает с увеличением доли льюисовских кислотных центров на поверхности. Данный факт, вероятно, связан с тем, что кислотные центры в составе носителя способны ускорять стадию дегидратации, которая является одной из элементарных стадий реакции гидрирования ЛК до ГВЛ.

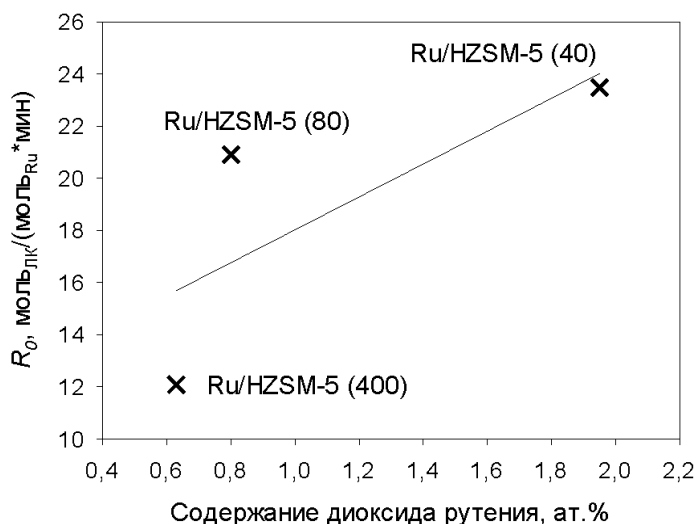


Рис. 3. Зависимость начальной скорости гидрирования ЛК от содержания диоксида рутения на поверхности образцов

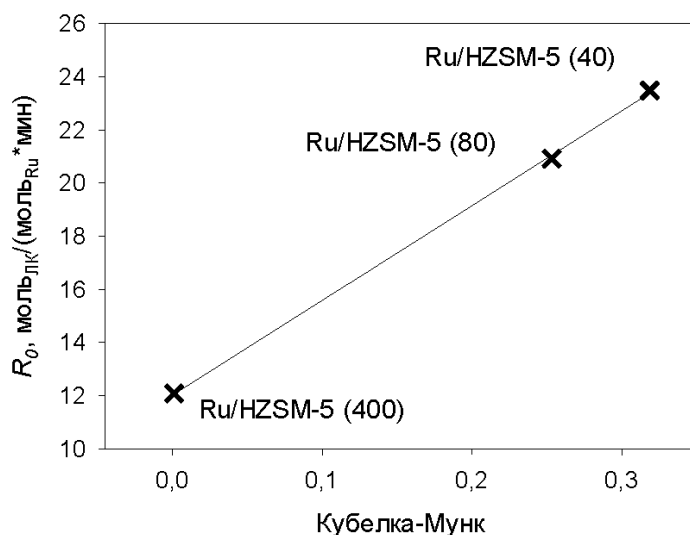


Рис. 4. Зависимость активности рутений-содержащих катализаторов от интенсивности полос поглощения льюисовских кислотных центров

Таким образом, можно прийти к заключению, что за наблюдаемую активность синтезированных образцов цеолитных катализаторов отвечают два фактора: мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ цеолита HZSM-5 и количество диоксида рутения на поверхности.

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

Авторы выражают благодарность за помощь в характеристике цеолитных катализаторов методом DRIFT-CD₃CN Ткаченко О.П. (ФГБУН Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН), а также Быкову А.В. (ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет) за помощь в проведении РФЭС исследования образцов катализаторов.

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. Lange J.-P., Price R., Ayoub P., Louis J., Petrus L., Clarke L., Gosselink H. // Angew. Chem., Int. Ed. 2010. 49. 4479-4483.
5. Wright W.R.H., Palkovits R. // ChemSusChem. 2012. V.5. P.1657-1667.
6. Alonso D.M., Wettstein S.G., Dumesic J.A. // Green Chem. 2013. V.15. P.584-595.
7. Pileidis F.D., Titirici M.-M. // ChemSusChem. 2016. V.9. P.562-582.
8. Zhang Z. // ChemSusChem. 2016. V.9. P.156-171.
9. Bond J.Q., Alonso D.M., Wang D., West R.M., Dumesic J.A. // Science. 2010. V. 327. P.1110-1114.
10. Fegyverneki D., Orha L., Lang G., Horvath I.T. // Tetrahedron. 2010. V. 66. P.1078-1081.
11. Manzer L.E. // Appl. Catal. A. 2004. V. 272. P. 249-256.
12. Hengst K., Ligthart D.A.J.M., Doronkin D.E., Walter K.M., Kleist W., Hensen E.J.M., Grunwaldt J.-D. // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V.56. P. 2680-2689.
13. Luo W., Sankar M., Beale A.M., He Q., Kiely C.J., Bruijninx P.C.A., Weckhuysen B.M. // Nat. Commun. 2015. V. 6. P. 6540-6550.
14. Abdelrahman O.A., Luo H.Y., Heyden A., Roman-Leshkov Y., Bond J.Q. // J. Catal. 2015. V.329. P.10-21.
15. Genuino H.C., van de Bovenkamp H.H., Wilbers E., Winkelman J.G.M., Goryachev A., Hofmann J.P., Hensen E.J.M., Weckhuysen B.M., Bruijninx P.C.A., Heeres H.J. // ACS Sus. Chem. Eng. 2020. V.8. P.5903-5919.
16. Li K., Valla J., Garcia-Martinez J. // ChemCatChem. 2014. V. 6. P. 46-66.
17. Shi J., Wang Y., Tang Y., Z. Xie // Chem. Soc. Rev. 2015. V.44. P. 8877-8903.
18. Nadgeri J.M., Hiyoshi N., Yamaguchi A., Sato O., Shirai M. // Appl. Catal. A. 2014. V.470. P.215-220.
19. Candu N., Cojocaru B., Coman S. M., Parvulescu V.I. // Catal. Today. 2019. V. [354](#). P.100-108.
20. Liu Q., Liu F., Zhang Y., Su Y., Wang A., Zhang T. // Mol. Catal. 2019. V. 476. P. [110506](#).
21. Munoz-Olasagasti M., Sañudo-Mena A., Cecilia J.A., López Granados M., Maireles-Torres P., Mariscal R. // Top. Catal. 2019. V. 62. P. 579-588.
22. Mishra D.K., Dabbawala A.A., Hwang J.-S. // J. Mol. Catal. A. 2013. V.376. P. 63-70.
23. Corma A. //J. Catal. 2003.V. 216. P. 298-312.

24. Sandoval-Díaz L.-E., Gonzalez-Amaya J.-A., Trujillo C.-A. // Micropor. Mesopor. Mat. V. 215. 2015. P. 229-243.

Об авторах:

АБУСУЕК Диаля Атия – аспирант, Тверской государственный технический университет, химико-технологический факультет, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22, e-mail: Abusuek@rambler.ru

НИКОШВИЛИ Линда Жановна – кандтдат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет, химико-технологический факультет, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22, e-mail: nlinda@science.tver.ru

THE USE OF RuO₂ DEPOSITED ON HZSM-5 WITH A DIFFERENT SILICATE MODULUS IN THE REACTION OF LEVULINIC ACID HYDROGENATION

D.A. Abusuek, L.Zh. Nikoshvili

Tver State Technical University, Tver

In this work, the study of ruthenium-containing catalysts based on zeolites of the HZSM-5 type with different silicate modulus (40, 80 and 400) in the reaction of levulinic acid (LA) hydrogenation to gamma-valerolactone was carried out. The dependence of the activity of Ru/HZSM-5 composites on the silicate modulus of the selected zeolite and on the content of ruthenium dioxide on the surface was studied. It is shown that the Ru/HZSM-5 sample with a silicate modulus equal to 40 allows achieving 98% of LA conversion in 60 minutes of the reaction in an aqueous medium under mild conditions (temperature 100°C, 1 MPa of partial hydrogen pressure).

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