

УДК: 544.473-039.63

## СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РУТЕНИЙ СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА

И.И. Проценко, А.О. Зайковская, Л.Ж. Никошвили, В.Г. Матвеева,  
Э.М. Сульман

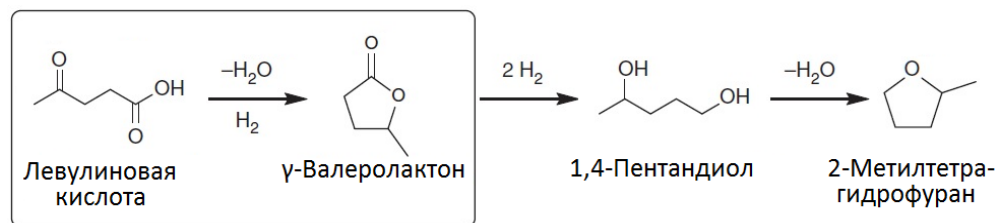
Тверской государственной технической университет  
*Кафедра биотехнологии и химии*

Статья посвящена исследованию возможности применения рутений-содержащих катализаторов на основе полимерной матрицы сверхсшитого полистирола в гидрировании левулиновой кислоты до гамма-валеролактона, являющегося полупродуктом получения компонентов жидких топлив. Показано, что катализатор 5%-Ru/СПС позволяет проводить гидрирование левулиновой кислоты в водной среде с достижением высоких выходов гамма-валеролактона (не менее 99%) и может составить конкуренцию традиционному катализатору 5%-Ru/C. При этом синтезированный катализатор на основе СПС обладает высокой активностью, поэтому отсутствует необходимость добавления в реакционную смесь кислотных со-катализаторов.

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

В настоящее время процесс производства биотоплива на основе левулиновой кислоты (ЛК) вызывает огромный интерес у многих ученых, занимающихся данными разработками. ЛК является одним из веществ, которое может быть получено из целлюлозной биомассы путем кислотного гидролиза. ЛК является предшественником в синтезе гамма-валеролактона (ГВЛ) [1]. ЛК может быть трансформирована в 2-метилтетрагидрофуран (2-МТГФ), топливную добавку. 2-МТГФ допустимо смешивать до 70% с бензином без нанесения вреда двигателям внутреннего сгорания, и при этом достигается аналогичный пробег. Существует возможность прямого преобразования ЛК в 2-МТГФ, однако улучшенные выходы продукта могут быть достигнуты путем косвенных маршрутов, которые протекают через производство ГВЛ в качестве промежуточного вещества [2].

ГВЛ – один из самых распространенных лактонов, который можно получить путем гидрирования ЛК (рис. 1).



Р и с . 1. Схема превращения ЛК в ГВЛ и 2-МТГФ

Гидрирование ЛК до ГВЛ – процесс каталитический. При гидрировании ЛК применяются гомогенные и гетерогенные катализаторы [3] и возможно образование различных конечных продуктов помимо ГВЛ. Основными побочными продуктами являются 1,4-пентандиол, а также сложные эфиры ЛК и гамма-гидроксивалериановой кислоты (промежуточного соединения в процессе гидрирования ЛК до ГВЛ). Последние обнаруживаются в случае использования спиртов в качестве растворителей.

Гетерогенные катализаторы гидрирования ЛК обычно менее активны по сравнению с гомогенными и требуют высокой температуры и давления. Однако в промышленности отдают предпочтение выбору гетерогенных систем в связи со сложностью отделения гомогенных катализаторов от реакционной смеси [4].

В результате многочисленных исследований был определен круг гетерогенных катализаторов, предназначенных для осуществления превращения ЛК в ГВЛ и обладающих большим диапазоном условий проведения реакции. Это катализаторы на основе благородных металлов, таких, как Ru, Pd, Pt и Ni [5–9], нанесенных на органические (активированный уголь) и неорганические (оксиды титана, алюминия, кремния и др.) носители. Также находят применение катализаторы на основе Co, Mg, Cu, Cr, Fe [10–14], но они требуют более жестких условий реакции, и получаемые выходы ГВЛ существенно уступают катализаторам, содержащим благородные металлы.

В качестве гетерогенных катализаторов синтеза ГВЛ из ЛК наиболее распространены 5%-Ru/C, 10%-Pd/C и Ni Ренея. В настоящее время традиционным катализатором гидрирования ЛК до ГВЛ является 5%-Ru/C [5–8; 15; 16], при использовании которого достигаются высокие выходы ГВЛ. Для обеспечения высоких степеней конверсии ЛК используются такие растворители, как спирты (метанол, этанол, бутанол), 1,4-диоксан и вода [5].

Z.-P. Yan с соавторами было показано, что скорость конверсии и селективность гидрирования ЛК до ГВЛ с использованием 5%-Ru/C в качестве катализатора выше, чем в случае применения 5%-Pd/C и Ni Ренея. Для катализатора 5%-Ru/C были подобраны оптимальные

условия синтеза ГВЛ: температура 130 °С, давление водорода 1.2 МПа, концентрация катализатора 5%(масс.) (в пересчете на количество ЛК), растворитель метанол, время реакции 160 мин. В выбранных условиях достигалась 99% селективность по ГВЛ при степени конверсии ЛК, равной 92% [6].

Учеными Manzer L.E. [17] и Bourne R.A. с соавт. [18] проводилось гидрирование ЛК с использованием гетерогенных катализаторов, в том числе и на основе рутения, при различных условиях реакции (температура варьировалась от 140 до 160 °С, а давление водорода – от 3 до 6 МПа, 1,4-диоксан служил растворителем). Была также исследована возможность замены растворителя (вместо токсичного 1,4-диоксана предлагалось использовать воду) в условиях сверхкритического CO<sub>2</sub>, которая оказалась весьма успешной (не отмечалось снижения выхода ГВЛ) [18].

Было показано, что наиболее высокий выход ГВЛ (95.9%) достигается с использованием катализатора 5%-Ru/C при 100 °С и 1.2 МПа с помощью 1,4-диоксана в качестве растворителя (время реакции 160 мин), тогда как в спиртах в аналогичных условиях выход ГВЛ составляет не более 85%. При использовании воды в качестве растворителя выход ГВЛ составил 86.2% [5].

Высокий выход ГВЛ может быть легко получен путем гидрирования водного раствора ЛК с использованием нанесенных рутениевых катализаторов в сочетании с гетерогенными кислотными со-катализаторами, такими, как ионообменные смолы Amberlyst A70 или A15, фосфат ниобия или оксид ниобия [7]. Гидрирование проводилось при 50-70 °С и относительно низком давлении водорода (0.5–3 МПа). При этом использовались два типа рутениевых катализаторов 5%-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 5%-Ru/C. При исследовании действия рутениевых катализаторов (без добавления каких-либо со-катализаторов) в мягких условиях (3 МПа, 70 °С) было выявлено, что после трехчасовой конверсии ЛК в случае катализатора 5%-Ru/C достигается выход, равный 46.7%(мольн.), тогда как в случае 5%-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в идентичных условиях выход ГВЛ составляет всего 23.0%(мольн.). Полученные результаты авторы объясняют высокой площадью поверхности катализатора 5%-Ru/C, которая приблизительно в десять раз выше, чем у катализатора 5%-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Следует отметить, что в выбранных условиях селективность по ГВЛ для катализатора 5%-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет около 96%(мольн.), тогда как для 5%-Ru/C – 97.5%. Существенно улучшить выход ГВЛ позволяет использование со-катализаторов [7]. Было обнаружено, что наиболее эффективным кислотным со-катализатором является ионообменная смола Amberlyst A70, при добавлении которой к катализатору 5%-Ru/C достигается

высокий выход ГВЛ (97.5%(мольн.)) после 3 ч реакции при давлении 0.5 МПа и температуре 70 °С.

Таким образом, в случае использования рутений-содержащих катализаторов гидрирования при проведении реакции в мягких условиях и в экологически чистых растворителях (воде) для увеличения производительности требуется добавление со-катализаторов либо повышение температуры. При этом далеко не последнюю роль в повышении выхода ГВЛ играет размер частиц и степень дисперсности каталитически активной фазы. Кроме того, производительность рутениевого катализатора определяется такими факторами, как размер пор, степень кристалличности, механическая прочность, присутствие модификаторов и т.д. [19].

В настоящее время существуют исследования, посвященные гидрированию ЛК и других соединений, полученных из растительной биомассы, с использованием частиц металлов наноразмерного диапазона [9; 20–24]. Некоторые из таких процессов требуют применения высоких температур [23; 24]. Отмечалось, что в процессе селективного гидрирования ЛК до ГВЛ большим потенциалом обладают частицы рутения, нанесенные на диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ). Частицы Ru наноразмерного диапазона проявляют гораздо более высокую активность по сравнению с традиционным катализатором (Ru/C) [21] в связи с высокой площадью поверхности металла-катализатора и ее доступностью для молекул-реагентов.

В таблице приведено сравнение результатов гидрирования ЛК, полученных с использованием Ru-содержащих гетерогенных катализаторов.

Ortiz-Cervantes С. с соавт. [9] были изучены каталитические свойства частиц Ru, синтезированных *in situ* разложением  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  с применением триэтиламина в качестве стабилизатора, в реакции гидрирования ЛК при следующих условиях: температура 130 °С; давление водорода 0.5-2.5 Мпа. Дополнительно в качестве источника водорода применялась муравьиная кислота, растворителями служили тетрагидрофуран, метанол, изопропанол и вода. Необходимо отметить, что средний диаметр частиц рутения составлял от 1 до 3 нм в зависимости от используемого растворителя и концентрации стабилизатора. Было показано, что при использовании спиртов в качестве растворителей основным продуктом на выходе является сложный эфир ЛК. Высокий выход ГВЛ (99%(масс.)) был получен при относительно низком давлении  $\text{H}_2$  (2.5 МПа) в случае, когда в качестве растворителя выступала вода (время реакции 24 ч).

## Сравнение результатов гидрирования ЛК, полученных с использованием Ru-содержащих гетерогенных катализаторов

Катализатор	Растворитель	T, °C	P <sub>H<sub>2</sub></sub> , МПа	Время реакции, мин	Конверсия, %	Селективность, %	Ссылки
5%-Ru/C	метанол-вода	130	1.2	160	96.2	87.7	[5]
	этанол-вода				99.2	89.8	
	бутанол-вода				98.8	76.0	
	вода				99.5	86.6	
	метанол				99.0	85.3	
	этанол				75.5	81.0	
	бутанол				48.6	81.7	
	1,4-диоксан				98.8	97.7	
5%-Ru/C	метанол	130	1.2	160	92.0	99.0	[6]
5%-Ru/C	вода	50	3.0	180	23.0	98.8	[7]
		70	0.5		13.0	99.8	
		70	3.0		48.0	97.5	
5%-Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		70	3.0		24.0	96.0	
1%-Ru/TiO <sub>2</sub>	1,4-диоксан, 2-этилгексановая кислота	200	4.0	не указано	100	97.5	[8]
Ru-NPs	тетрагидрофуран	130	1.2	1440	98.5	98.0	[9]
5%-Ru/C	вода	150	3.5	960	77.0	100	[15]
5%-Ru/C	1,4-диоксан	265	0.1	3000	100	98.6	[16]

После проведения реакции частицы Ru были выделены из реакционной смеси центрифугированием и протестированы повторно. Первые два рецикла прошли успешно (не наблюдалось падения активности). Однако после третьего цикла конверсия ЛК снизилась с 99 до 40%, а затем и до нуля в следующем цикле [9].

Таким образом, на основании данных современных научных исследований, посвященных процессу селективного гидрирования ЛК до ГВЛ с применением рутениевых катализаторов, можно сделать вывод, что для обеспечения высоких степеней конверсии важно использование частиц рутения наноразмерного диапазона, обладающих высокой площадью поверхности и позволяющих составить конкуренцию традиционным промышленным катализаторам, таким, как Ru/C. Однако последнее возможно лишь при условии стабилизации работы катализаторов.

Успешно решать проблему обеспечения контроля над размером каталитически активных частиц металлов и их монодисперсностью позволяет использование стабилизирующих агентов, наиболее перспективными среди которых являются полимеры, благодаря многообразию их свойств (наличие функциональных групп, молекулярная масса, степень сшивки, гидрофильность или гидрофобность и т.п.), варьируя которые можно эффективно воздействовать на процессы формирования частиц [25].

Конформационно-жесткие сверхсшитые полимерные материалы, родоначальником которых является сверхсшитый полистирол (СПС), в настоящее время представляют собой наиболее перспективные органические носители-стабилизаторы частиц металлов [26]. Уникальным свойством СПС является его способность к набуханию в различных растворителях, что способствует включению органо-металлических соединений в матрицу СПС [27]. В связи с его высокой степенью сверхсшивки, которая может превышать 100%, СПС состоит из жестких пустот («пор»), которые создают поверхности раздела между объемом пор и стенками полимера – наноструктуры, служащие реакторами для роста частиц [25; 28; 29].

Однако, несмотря на то, что за последние годы катализаторы на основе СПС проявили себя как перспективные в различных реакциях гидрирования [30–34] и окисления [35–37], в настоящее время отсутствуют какие-либо данные о тестировании полимер-стабилизированных частиц Ru в процессе селективного гидрирования ЛК до ГВЛ. Большинство научных статей посвящено исследованию традиционного 5%-Ru/C, показатели работы которого нуждаются в усовершенствовании, а существующие катализаторы, способные составить ему конкуренцию с точки зрения активности и селективности, не отличаются стабильностью и поэтому не могут быть рекомендованы.

Целью данной работы является исследование возможности использования катализаторов на основе СПС в реакции селективного гидрирования ЛК до ГВЛ.

Реакция гидрирования ЛК проводилась в реакторе Part Series 5000 Multiple Reactor System автоклавного типа. В качестве растворителя использовалась вода (объем жидкой фазы составил 50 мл). Кинетические исследования были проведены при варьировании содержания ЛК, температуры реакции и давления водорода. Пробы периодически отбирались и анализировались методом ВЭЖХ. В качестве катализатора использовали 5%-Ru/СПС, синтезированный методом импрегнации СПС марки MN-270 раствором  $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ . Катализатор был предварительно восстановлен в токе водорода при температуре  $300\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 ч.

Полученный катализатор 5%-Ru/СПС был охарактеризован методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием прибора JEOL JEM1010 при напряжении ускорения 80 кВ. Было обнаружено, что средний диаметр наночастиц Ru составляет  $4.4 \pm 0.7$  нм. На рис. 2 показана микрофотография образца 5%-Ru/СПС и гистограмма распределения наночастиц Ru по размерам.

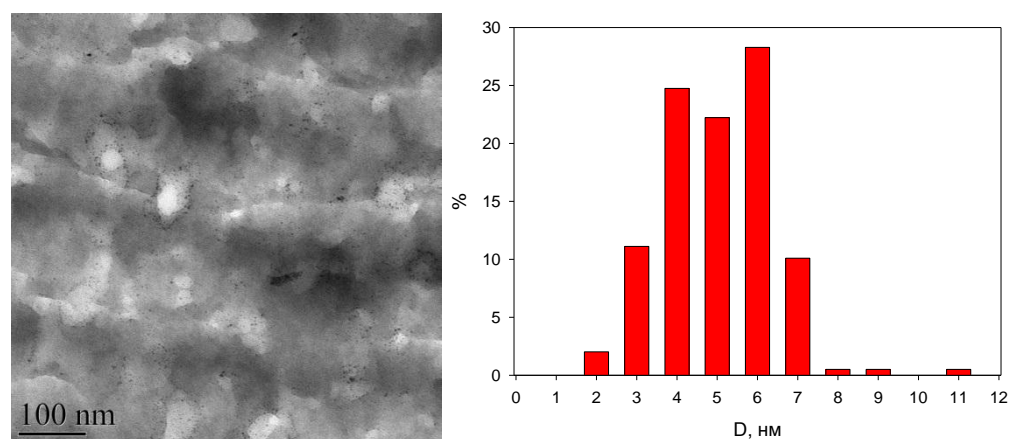


Рис. 2. ПЭМ микрофотография образца 5%-Ru/СПС и гистограмма распределения наночастиц Ru по размерам

Кроме того, методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) было показано, что наночастицы обладают смешанной структурой: рутений находится в форме каталитически активного диоксида ( $\text{Ru}(\text{IV})$ ) с разной степенью гидратированности, а также в виде  $\text{Ru}(0)$ .

В ходе исследований было обнаружено, что 5%-Ru/СПС позволяет обеспечить высокие выходы ГВЛ (при температуре  $120\text{ }^\circ\text{C}$  и

давлении водорода 3 МПа достигалась селективность 99.4% и конверсия 99.6%) и может составить конкуренцию традиционному катализатору 5%-Ru/C.

Необходимо отметить, что для промышленного катализатора 5%-Ru/C при 130 °С и 1.2 МПа конверсия ЛК составила 99.5%, а селективность – 86.6% [5]. При этом каталитическая активность исследованного образца (синтезированного) 5%-Ru/СПС (3.9 моль(ЛК)/(моль(Ru)·мин)) практически в два раза превышает активность 5%-Ru/C (2.2 моль(ЛК)/(моль(Ru)·мин)), что, вероятно, обусловлено образованием мелких Ru-содержащих наночастиц со средним диаметром  $4.4 \pm 0.7$  нм, стабилизированных в полимерной матрице СПС.

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

### Список литературы

1. Carvalheiro F., Duarte L.C., Girio F.M. // *J. Sci. Ind. Res.* 2008. V. 67. P. 849–864.
2. Huber G.W., Corma A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 7184–7201.
3. Mehdi H., Fábos V., Tuba R., Bodor A. et. al. // *Top. Catal.* 2008. V. 48. P. 49–54.
4. Wright R.H., Palkovits R. // *ChemSusChem.* 2012. V. 5, Iss. 9. P. 1657–1667.
5. Al-Shaal M.G., Wright W.R.H., Palkovits R. // *Green Chem.* 2012. V. 14. Iss. 5. P. 1260–1263.
6. Yan Z.-P., Lin L., Liu S. // *Energy & Fuels.* 2009. V. 23, Iss. 8. P. 3853–3858.
7. Galletti A.M.R., Antonetti C., De Luise V., Martinelli M. // *Green Chem.* 2012. V. 14, Iss. 3. P. 688–694.
8. Luo W., Deka U., Beale A.M., van Eck E.R.H. et al. // *J. Catal.* 2013. V. 301. P. 175–186.
9. Ortiz-Cervantes C., Garcia J.J. // *Inorg. Chim. Acta.* 2013. V. 397. P. 124–128.
10. Zhang L., Lu X., Wang W., Liu Y. // *Gongye Cuihua.* 2013. V. 21. Iss. 7. P. 68–71.
11. Yan K., Chen A. // *Fuel.* 2014. V. 115. P. 101–108.
12. Yan K., Chen A. // *Energy.* 2013. V. 58. P. 357–363.
13. Yan K., Liao J., Wu X., Xie X. // *RSC Advances.* 2013. V. 3, Iss. 12. P. 3853–3856.
14. Gong Y., Lin L., Yan Z. // *BioResources.* 2011. V. 6, Iss. 1. P. 686–699.
15. Selva M., Gottardo M., Perosa A. // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2013. V. 1. Iss. 1. P. 180–189.
16. Upare P.P. // *J. Ind. Eng. Chem.* 2011. V. 17, Iss. 2. P. 287–292.
17. Manzer L.E. // *Appl. Catal., A.* 2004. V. 272. Iss. 1-2. P. 249–256.



18. Bourne R.A., Stevens J.G., Ke J., Poliakoff M. // *Chem. Commun.* 2007. V. 4. P. 4632–4634.
19. Kluson P., Cerveny L. // *Appl. Catal., A.* 1995. V. 128. P. 13–31.
20. Yan K., Jarvis C., Lafleur T., Qiao Y. et al. // *RSC Advances.* 2013. V. 3, Iss. 48. P. 25865–25871.
21. Primo A., Concepcion P., Corma A. // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. P. 3613–3615.
22. Roucoux A., Schulz J., Patin H. // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. P. 3757–3778.
23. Luque R., Clark J.H. // *Catal. Commun.* 2010. V. 11, Iss. 10. P. 928–931.
24. Du X.-L., He L., Zhao S., Liu Y.-M. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 7815–7819.
25. Бронштейн Л.М., Сидоров С.Н., Валецкий П.М. // *Успехи химии.* 2004. Т. 73. С. 542–557.
26. Никошвили Л.Ж., Демиденко Г.Н., Быков А.В., Гаврилова С.А. // *Вестник ТвГУ.* 2007. Вып. 11. С. 99–104.
27. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. // *React. Polym.* 1990. V. 13. P. 27–42.
28. Bronstein L.M., Matveeva V.G., Sulman E.M. Nanoparticulate catalysts based on nanostructured polymers // *Nanoparticles and Catalysis* (Ed.: D. Astruc). Wiley–VCH GmbH & Co. KgaA, Weinheim. 2007. P. 93–127.
29. Bronstein L.M. Nanoparticles in nanostructured polymers // *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (Ed.: H.S. Nalwa). American Scientific Publishers, Los Angeles, USA. 2004. V. 7. P. 193–206.
30. Doluda V.Yu., Wärna J., Aho A., Bykov A. et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. Iss. 39. P. 14066–14080.
31. Sapunov V.N., Grigoryev M.Ye., Sulman E.M., Konyaeva M.B. et al. // *J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 117. P. 4073–4083.
32. Матвеева В.Г., Сапунов В.Н., Григорьев М.Е., Лебедева М.Б. и др. // *Кинетика и катализ.* 2014. Т. 55, № 6. С. 1–11.
33. Манаенков О.В., Филатова А.Е., Макеева О.Ю., Кислица О.В. и др. // *Катализ в промышленности.* 2014. № 2. С. 65–72.
34. Manaenkov O.V., Matveeva V.G., Sulman E.M., Filatova A.E. et al. // *Top. Catal.* 2014. V. 57. Iss. 7–10. P. 1476–1482.
35. Doluda V.Yu., Sulman E.M., Matveeva V.G., M.G. Sulman et al. // *Top. Catal.* 2013. V. 56, № 9–10. P. 688–695.
36. Doluda V.Yu., Tsvetkova I.B., Bykov A.V., Matveeva V.G. et al. // *Green Process. Synth.* 2013. V. 2, Iss. 1. P. 25–34.
37. Никошвили Л.Ж., Долуда В.Ю., Сульман Э.М. // *Вестник МИТХТ.* 2009. Т. 4, № 2. С. 95–99.

## SELECTIVE HYDROGENATION OF LEVULINIC ACID USING RUTHENIUM-CONTAINING CATALYSTS ON THE BASIS OF HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE

I.I. Protsenko, A.O. Zaykovskaya, L.Zh. Nikoshvili, V.G. Matveeva,  
E.M. Sulman

Tver State Technical University  
*Chemistry and Technology Department*

This work is devoted to the investigation of the possibility of use of ruthenium-containing catalysts on the basis of polymeric matrix of hypercrosslinked polystyrene in hydrogenation of levulinic acid to gamma-valerolactone, which is semi-product of obtaining of components of liquid fuels. Catalyst 5%-Ru/HPS was shown to allow carrying out the hydrogenation of levulinic acid in aqueous medium with high yields of gamma-valerolactone (higher than 99%) and it can compete with traditional catalyst 5%-Ru/C. It is noteworthy that synthesized HPS-based catalyst has high activity, and thus the necessity of addition in reaction mixture of acidic co-catalysts is absent.

**Key words:** *gamma-valerolactone; levulinic acid; hypercrosslinked polystyrene; ruthenium.*

*Об авторах:*

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

ЗАЙКОВСКАЯ Анна Олеговна – студент четвертого курса по направлению 19.03.01 Биотехнология, Химико-технологический факультет Тверского государственного технического университета, e-mail: [Miss.Zaykovskaya@gmail.com](mailto:Miss.Zaykovskaya@gmail.com)

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)

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)