

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.478

DOI 10.26456/vtchem2026.2.1

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ, В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ

А.М. Богданова, А.В. Быков, Л.Ж. Никошвили

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь

В данной работе исследовано поведение Ru-содержащих полимерных катализаторов в реакции гидрирования левулиновой кислоты (ЛК) до гамма-валеролактона (ГВЛ) в мягких условиях (температура 120°C, парциальное давление водорода 2 МПа). Показано, что рутениевые катализаторы, нанесенные на аморфные ароматические полимеры, позволяют достичь полной конверсии ЛК при 100% селективности по ГВЛ за 120 мин реакции. Кроме того, в ходе исследования была проведена оценка стабильности рутениевых катализаторов при повторном использовании. Показано, что активность Ru-содержащих образцов постепенно снижается при повторном использовании.

Ключевые слова: левулиновая кислота, гамма-валеролактон, гидрирование, рутений, ароматические полимеры, катализаторы.

Введение

Левулиновая кислота (ЛК), получаемая из возобновляемого растительного сырья, представляет собой исходный материал для синтеза разнообразных веществ. Среди них – гамма-валеролактон (ГВЛ), аминолевулиновая кислота, душистые вещества, такие как этиллевулинат, и фармацевтические препараты, например, левулинат кальция. Особый интерес со стороны научного сообщества вызывает ГВЛ, который рассматривается как ключевое соединение для получения целого спектра ценных продуктов. Эти продукты находят применение в таких отраслях, как фармацевтика (производство антибиотиков и обезболивающих), косметология (создание шампуней и гелей), сельское хозяйство (использование в качестве растворителя для гербицидов и фунгицидов), нефтехимия (применение в качестве топливной добавки и растворителя), а также в производстве биотоплива и переработке пластмасс. Повышенный интерес к ГВЛ обусловлен его характеристиками, включая химическую стабильность и полную растворимость в воде без формирования азеотропных смесей [1].

Разработка моно- и биметаллических катализаторов на различных носителях позволила обеспечить высокие выходы ГВЛ (до 100%), причем рутениевые катализаторы, нанесенные на коммерческий сверхсшитый полистирол, продемонстрировали высокую активность и стабильность [2]. Таким образом, целью данной работы стало исследование поведения рутениевых катализаторов, нанесенных на аморфные сшитые ароматические полимеры, в процессе гидрирования ЛК.

Экспериментальная часть

Синтез полимерных рутениевых катализаторов

Для создания катализаторов был синтезирован ряд полимеров одностадийным сшиванием соответствующих мономеров (бензол, нафталин, фенантрен и т.д.) или их смесей по реакции Фриделя-Крафтса [3] в среде 1,2-дихлоэтана. В качестве сшивающего агента использовался метилаль, катализатором сшивки служил безводный FeCl_3 . Таким образом, были получены следующие полимеры: фенантен+бензол (ФЕН+БЗ), фенантрен+нафталин (ФЕН+НФ), фенантрен+антрацен (ФЕН+АНТ).

Катализаторы были синтезированы методом пропитки полимеров по «влагоемкости» раствором $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$. После пропитки Ru-содержащий полимер сушили, затем обрабатывали NaOH с добавлением H_2O_2 , что привело к формированию частиц оксида рутения [4].

Характеризация катализаторов физическими методами анализа

Содержание Ru в катализаторах определялось методом рентгенфлуоресцентного анализа (РФА) на аналитическом рентгеновском спектрометре VRA-30 (Carl Zeiss Jena, Германия).

Определение кажущейся удельной площади поверхности (УПП) и пористости Ru-содержащих полимерных катализаторов проводилось с помощью анализатора площади поверхности и распределения пор по размерам Beckman Coulter SA-3100 и прибора подготовки образцов Beckman Coulter SA-PREP (Beckman Coulter Inc., США). Подготовка образцов проводилась в течение 60 минут в токе азота при 120°C.

Для определения состава поверхности катализаторов и состояния элементов на поверхности были получены фотоэлектронные спектры с предварительно дегазированных в вакууме образцов с помощью электронного спектрометра ЭС-2403 СКБ АП РАН, оснащенного анализатором энергии PHOIBOS 100-5MCD (SpecsGmbH, Германия) и рентгеновским источником $\text{MgK}\alpha/\text{AlK}\alpha$ XR-50 (SpecsGmbH, Германия). Спектры высокого разрешения были получены с шагом по энергии 0.05 эВ; энергия пропускания анализатора составляла 10 эВ. Для анализа спектров был применен программный пакет CasaXPS.

Методика проведения реакции гидрирования

Реакцию гидрирования ЛК проводили в реакторе Parr Series 5000 Multiple Reactor System автоклавного типа. В реактор загружали катализатор, ЛК и дистиллированную воду. Затем его плотно герметизировали, продували 3-4 раза азотом и устанавливали необходимые параметры процесса (температура 120°C, парциальное давление водорода 2 МПа). По достижении заданной температуры реактор продували 3-4 раза водородом и проводили реакцию в течение 120 минут при постоянном перемешивании (1000 об./мин).

Методика анализа катализатора

Образцы реакционной смеси анализировали с помощью газового хроматографа «Кристаллюкс-4000М». Хроматограф оснащен ПИД и капиллярной колонкой ZB-WAX (60 м × 0.53 мм внутренний диаметр, толщина пленки 1 мкм). Температура детектора и испарителя составляла 250°C и 300°C, соответственно. Температура колонки была запрограммирована следующим образом: 150°C (13 мин), затем нагрев до 230°C (30°C/мин), а затем 230°C в течение 7 мин. В качестве газ-носителя использовался гелий (30 мл/мин). Концентрации компонентов реакционной смеси рассчитывались методом абсолютной калибровки с использованием химически чистых компонентов реакционной смеси.

Конверсия ЛК определялась в соответствии с формулой 1:

$$X_{\text{ЛК}} (\%) = (C_{\text{ЛК},0} - C_{\text{ЛК}}) \times 100 / C_{\text{ЛК},0}, \quad (1)$$

где $C_{\text{ЛК},0}$ и $C_{\text{ЛК}}$ – исходная и текущая концентрации ЛК (моль/л).

Каталитическая активность рассчитывалась как приведенная скорость W [$\text{г}_{\text{ЛК}} \cdot \text{г}_{\text{Ru}}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$]:

$$W = (m_{\text{ЛК},0} - m_{\text{ЛК},\tau}) / (m_{\text{Ru}} \times \tau), \quad (2)$$

где $m_{\text{ЛК},0}$ и $m_{\text{ЛК},\tau}$ – масса ЛК (г) в катализаторе в начале реакции и на момент времени τ , соответственно; m_{Ru} – общая масса Ru (г), участвующего в реакции; τ – время реакции (мин).

Методика выделения катализатора из реакционной массы для повторного использования

По окончании реакции реактор охлаждали, а затем отделяли катализатор путем фильтрации на вакуумном насосе, используя мембранный фильтр с размером пор 0,22 мкм. Твердый остаток промывали несколько раз дистиллированной водой и небольшим количеством изопропилового спирта и сушили при температуре 65°C в течение ночи.

Результаты и обсуждение

Основные характеристики синтезированных рутениевых полимерных катализаторов представлены в таблице 1. Из данных таблицы 1 видно, что с переходом от моноциклического мономера бензола к бициклическому нафталину, а затем к трициклическому антрацену происходит увеличение содержания рутения на поверхности по данным РФЭС. При этом валовое содержание рутения во всех образцах, рассчитанное по данным РФА, наоборот, снижается в ряду: Ru/ФЕН+БЗ > Ru/ФЕН+НФ > Ru/ФЕН+АНТ. Кроме того, катализатор Ru/ФЕН+АНТ, он имеет наиболее низкую кажущуюся УПП и небольшой объем микропор по сравнению с другими образцами.

Таблица 1.

Характеристики рутениевых катализаторов

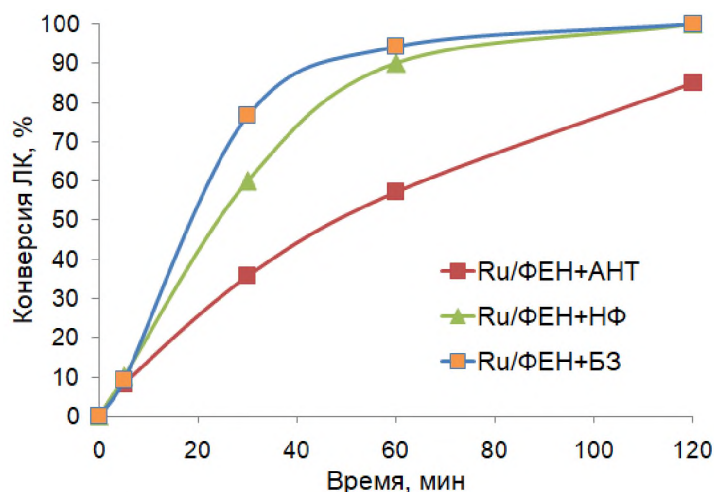
Катализатор	Содержание Ru (по данным РФА), масс. %	Содержание Ru на поверхности (по данным РФЭС), масс. %	УПП, м ² /г	Удельный объем микропор, см ³ /г
Ru/ФЕН+БЗ	4,35	5,79	601	0,179
Ru/ФЕН+НФ	4,00	6,90	656	0,191
Ru/ФЕН+АНТ	3,70	8,20	456	0,126

Результаты тестирования катализаторов в реакции гидрирования ЛК представлены в таблице 2 и на рисунке 1.

Таблица 2.

Результаты тестирования Ru-содержащих полимерных катализаторов в реакции гидрирования ЛК

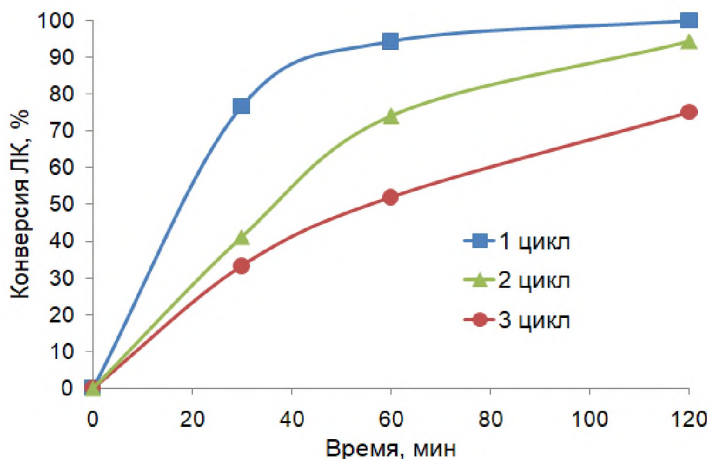
Катализатор	X, % (за 120 мин реакции)	W, мин ⁻¹
Ru/ФЕН+БЗ	100,0	29,35
Ru/ФЕН+НФ	100,0	24,96
Ru/ФЕН+АНТ	85,0	16,13



Р и с. 1 Влияние типа полимерного носителя на зависимость конверсии ЛК от времени.

Согласно результатам, представленным в таблице 2, наиболее высокую активность проявил образец Ru/ФЕН+БЗ, тогда как наименее активным был Ru/ФЕН+АНТ, что может быть отчасти объяснено различиями в значениях кажущейся УПП катализаторов. Однако в наибольшей степени активность катализаторов зависит от содержания рутения по данным РФА: наблюдается прямая пропорциональность. Также, можно заметить (рисунок 1), что в начале реакции конверсия растет быстро, а затем скорость превращения ЛК замедляется, что может быть обусловлено множеством факторов, включая диффузионные ограничения при высоких степенях конверсии, а также изменение степени окисления рутения и размеров частиц активной фазы в ходе реакции.

Для образца Ru/ФЕН+БЗ было проведено исследование стабильности в ходе повторного использования (рисунок 2).



Р и с. 2 Влияние повторного использования катализатора Ru/ФЕН+БЗ на зависимость конверсии ЛК от времени

Очевидно, что с каждым новым циклом активность катализатора постепенно снижается. Расчет приведенной скорости показал, что в первом цикле W составила $29,35 \text{ мин}^{-1}$, во втором – $15,17 \text{ мин}^{-1}$, а в третьем – $12,68 \text{ мин}^{-1}$. Снижение приведенной скорости реакции (примерно в 1,9 раза) наиболее заметно при втором использовании катализатора, тогда как при третьем использовании активность падает незначительно – в 1,2 раза. Такая тенденция, вероятно, обусловлена изменением степени окисления рутения и укрупнением частиц активной фазы, что требует проведения дополнительных исследований.

Выводы

Таким образом, синтез ГВЛ из ЛК с использованием рутениевых катализаторов актуален ввиду широкого спектра применения ГВЛ в фармацевтике, косметологии, сельском хозяйстве и т.д., а также в контексте развития «зеленой» химии и использования возобновляемого сырья. В рамках данной работы исследована активность рутениевых катализаторов, нанесенных на аморфные ароматические полимеры, в реакции гидрирования ЛК до ГВЛ. Установлено, что рутениевые катализаторы проявляют достаточно высокую активность. В мягких условиях (при температуре 120°C и парциальном давлении водорода 2 МПа) за 120 минут достигается полная конверсия ЛК при 100% селективности по ГВЛ. Однако анализ стабильности рутениевых катализаторов (на примере образца Ru/ФЕН+БЗ) показал, что при повторном использовании происходит постепенное падение активности, что требует дальнейшего усовершенствования каталитических систем.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №25-73-20071).

Список литературы

1. Sychev V.V., Baryshnikov S.V., Ivanov I.P. Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone in the presence of Ru-containing catalysts based on carbon material «Sibunit» // Journal of Siberian Federal University: Chemistry. 2021. Vol. 14(1). P. 5-20.
2. Vacchiocch R., Maron J.D., Tabanelli T. Supported rhenium catalysts for the hydrogenation of levulinic acid derivatives: limits and potential // Sustainable Energy Fuels. 2023. Vol. 7. P. 671-681.
3. Куликов Л.А., Бахтин Д.С., Полевая В.Г., Балынин А.В., Максимов А.Л., Волков А.В. Синтез новых пористых ароматических каркасов по реакции Фриделя-Крафтса для стабилизации газотранспортных свойств высокопроницаемых стеклообразных полимеров // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. Вып. 2. С. 168-176.
4. Проценко И.И., Никошвили Л.Ж., Быков А.В., Матвеева В.Г., Сульман Э.М. Полимер-стабилизированные частицы диоксида рутения - катализаторы гидрирования левулиновой кислоты // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2016. № 4. С. 101-110.

Об авторах:

БОГДАНОВА Анна Михайловна – студент-магистрант 1-го года обучения ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Россия, Тверская область, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина д. 22). E-mail: bogdanova.set@mail.ru, SPIN-код: 2151-3768, РИНЦ AuthorID: 1329352.

БЫКОВ Алексей Владимирович – кандидат химических наук, доцент ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Россия, Тверская область, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина д. 22). E-mail: bykovav@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-4717-7746, SPIN-код: 6822-7219, РИНЦ AuthorID: 132692.

НИКОШВИЛИ Линда Жановна – кандидат химических наук, доцент ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Россия, Тверская область, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина д. 22). E-mail: nlinda@science.tver.ru, ORCID: 0000-0002-6348-3623, SPIN-код: 8956-8150, РИНЦ AuthorID: 160973.

**INVESTIGATION OF THE ACTIVITY OF RUTHENIUM
CATALYSTS DEPOSITED ON AROMATIC POLYMERS IN THE
REACTION OF LEVULINIC ACID HYDROGENATION**

A.M. Bogdanova, A.V. Bykov, L.Zh. Nikoshvili

Tver State Technical University, Tver

In this work, the behavior of Ru-containing polymeric catalysts in the hydrogenation reaction of levulinic acid (LA) to gamma-valerolactone (GVL) under mild conditions (temperature 120°C, hydrogen partial pressure 2 MPa) is investigated. It was shown that ruthenium catalysts deposited on amorphous aromatic polymers allow achieving complete LA conversion at 100% selectivity to GVL for 120 minutes of the reaction. In addition, the stability of ruthenium catalysts during reuse was studied. It was shown that the activity of Ru-containing samples decreases gradually with repeated use.

Keywords: *levulinic acid, gamma-valerolactone, hydrogenation, ruthenium, aromatic polymers, catalysts.*

Дата поступления в редакцию: 04.02.2026.
Дата принятия в печать: 11.02.2026.