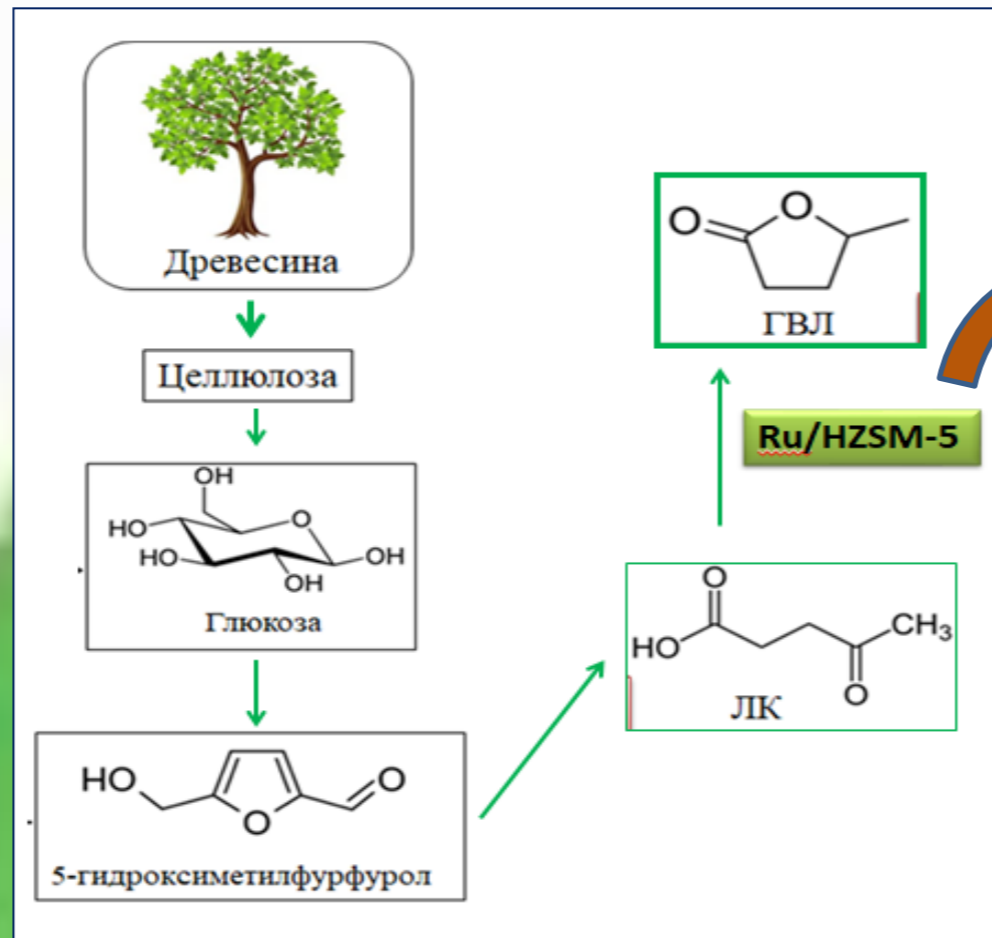


# Синтез гамма-валеролактона реакцией гидрирования левоулиновой кислоты с применением катализатора Ru/HZSM-5

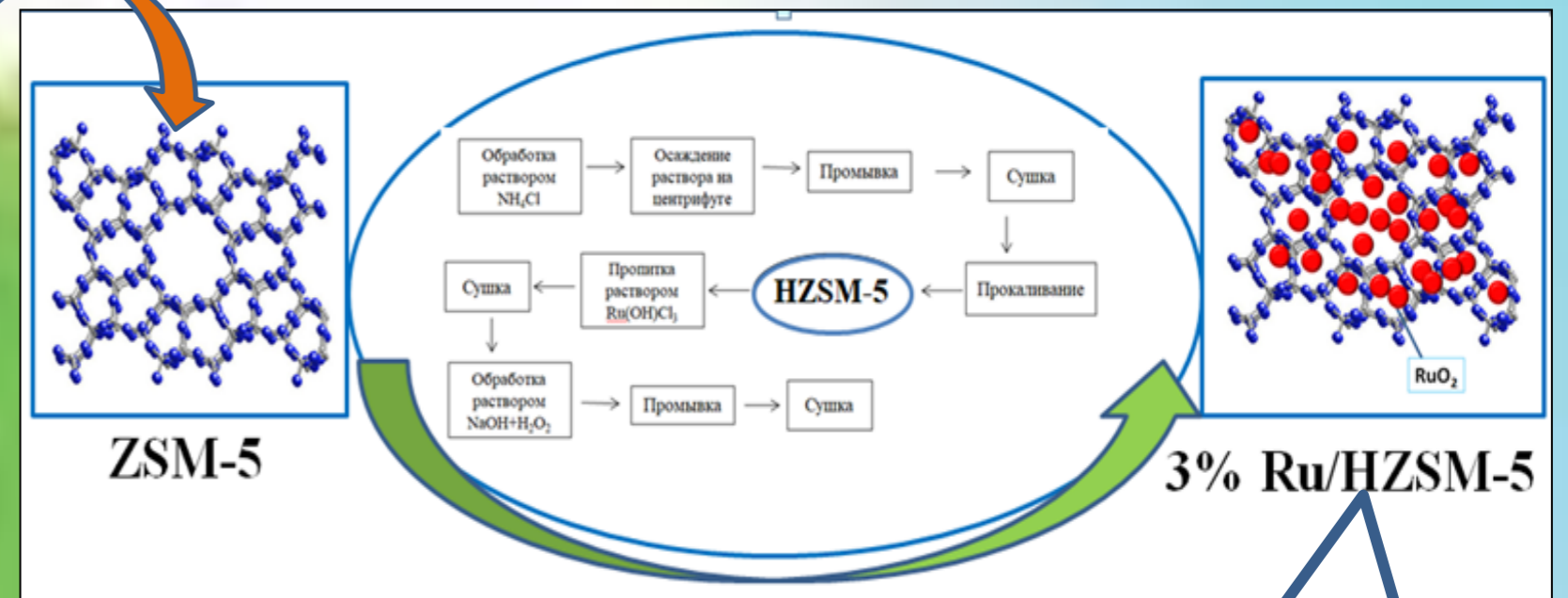
Абусук Д.А., Никошвили Л.Ж.

Кафедра биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственной технической университет, 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22, e-mail: Abusuek@rambler.ru

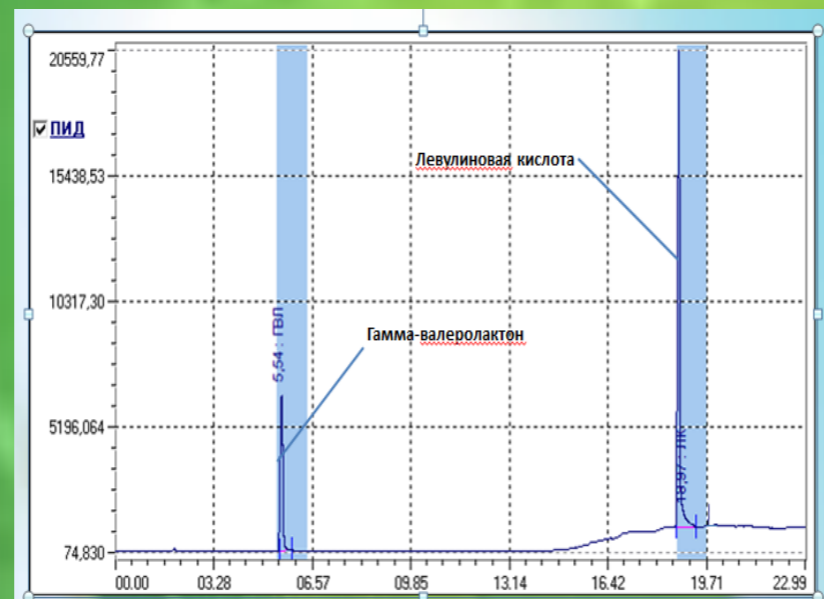
**Левоулиновая кислота (ЛК)** является недорогим и универсальным химическим соединением-платформой, получаемым в процессе кислотного гидролиза лигноцеллюлозы. ЛК используется в качестве исходного материала для синтеза множества важных органических соединений, таких как гамма-валеролактон, метилтетрагидрофуран и сложные эфиры ЛК.



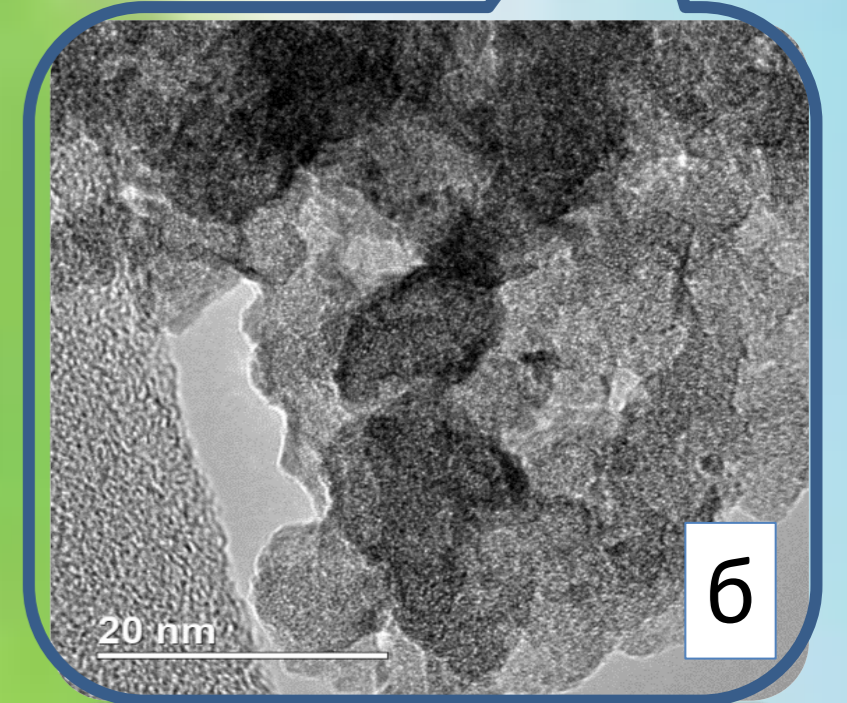
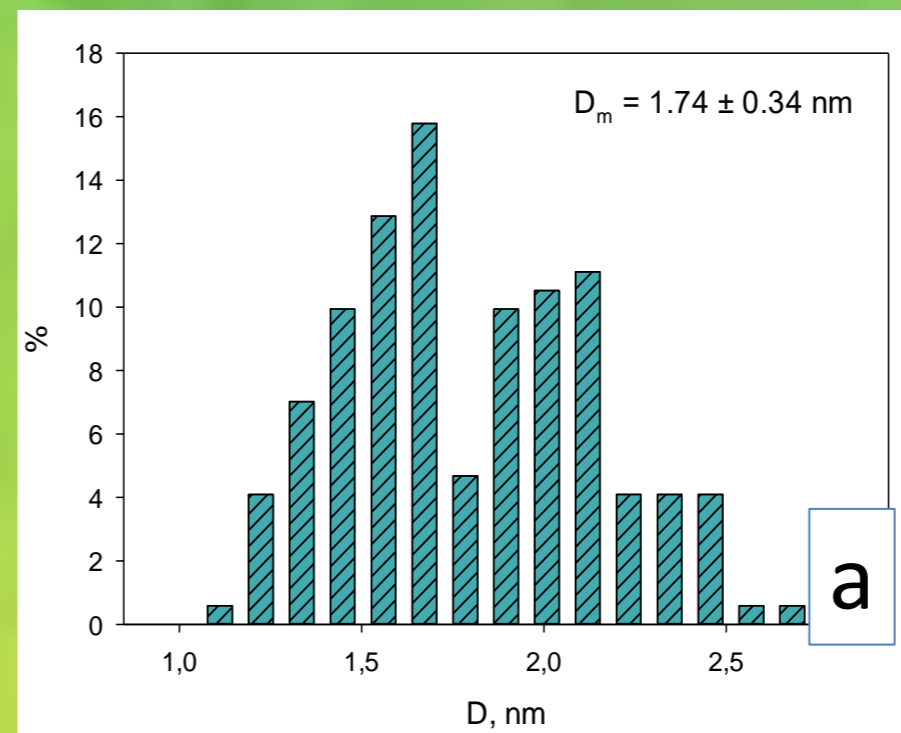
Гамма-валеролактон (ГВЛ) получил распространение в качестве «зеленого» растворителя и компонента в составе жидких транспортных топлив



Реактор, используемый для гидрирования ЛК (Parr Series 5000 Multiple Reactor System).



Анализ проб проводили на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М».

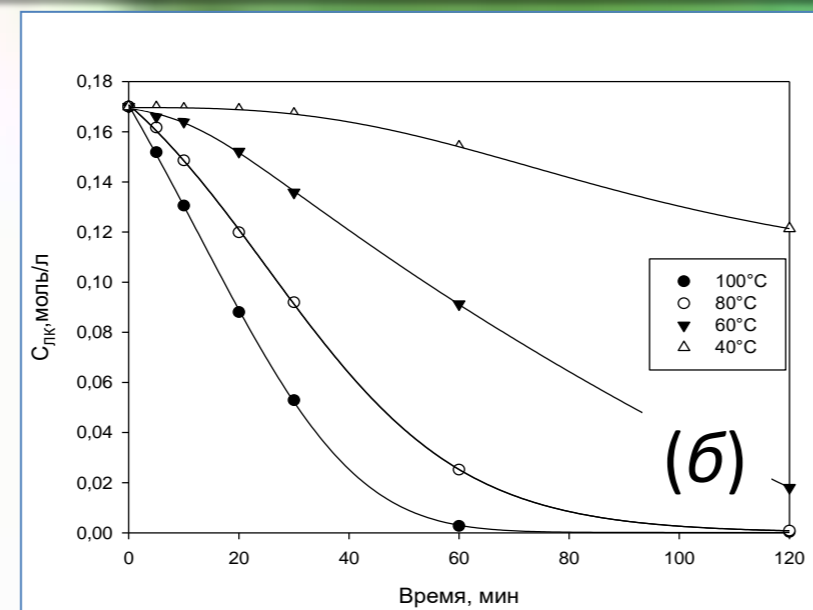
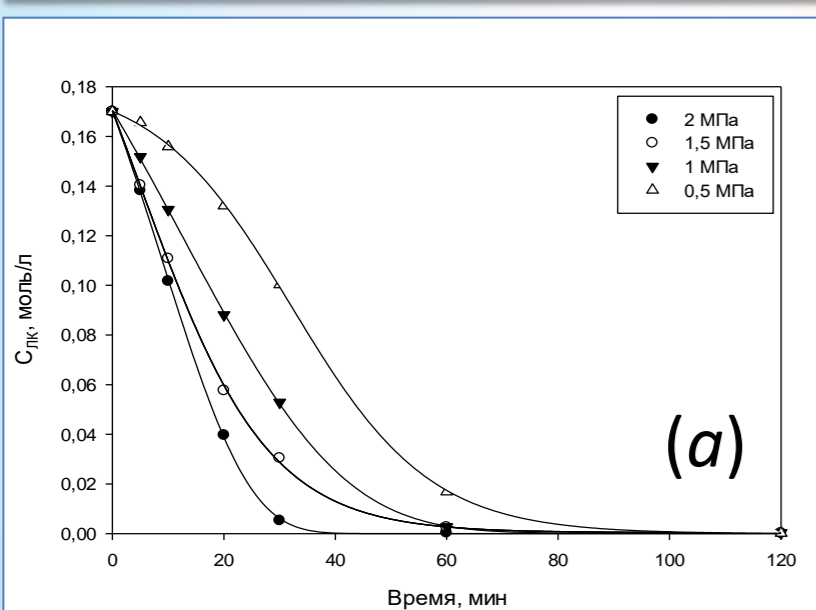


а) Гистограмма распределения частиц по размерам б) ПЭМ микрофотография образца 3%Ru/HZSM(40)-5

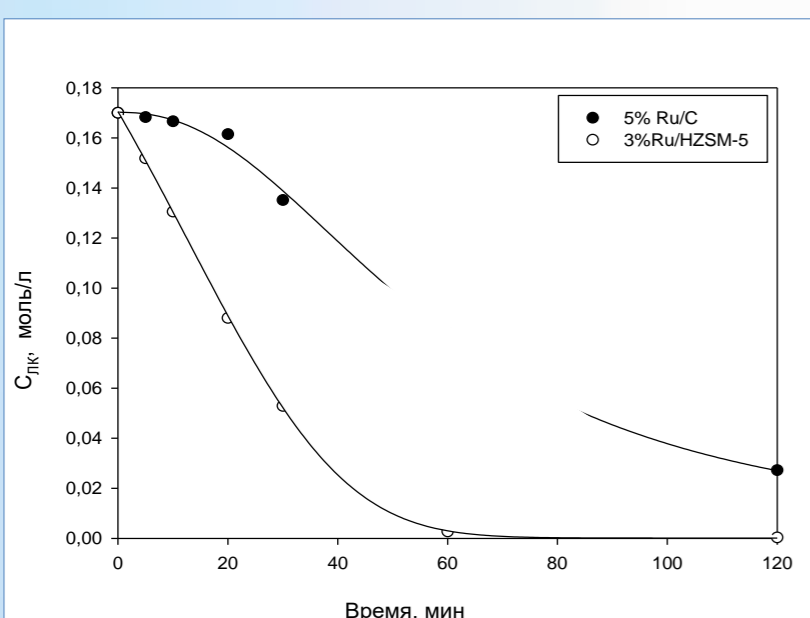
Влияние парциального давления водорода и температуры на активность катализатора 3%Ru/HZSM-5 (соотношение ЛК/катализатор 50 г/г, продолжительность реакции 60 мин)

T, °C	P, МПа	Конверсия ЛК, %	Начальная скорость, моль <sub>ЛК</sub> /(моль <sub>Ru</sub> · мин)
40	1.0	9.4	0.5
60	1.0	46.3	7.6
80	1.0	85.2	21.4
100	0.5	90.1	19.8
	1.0	98.4	33.6
	1.5	98.5	48.4
	2.0	99.8	56.0

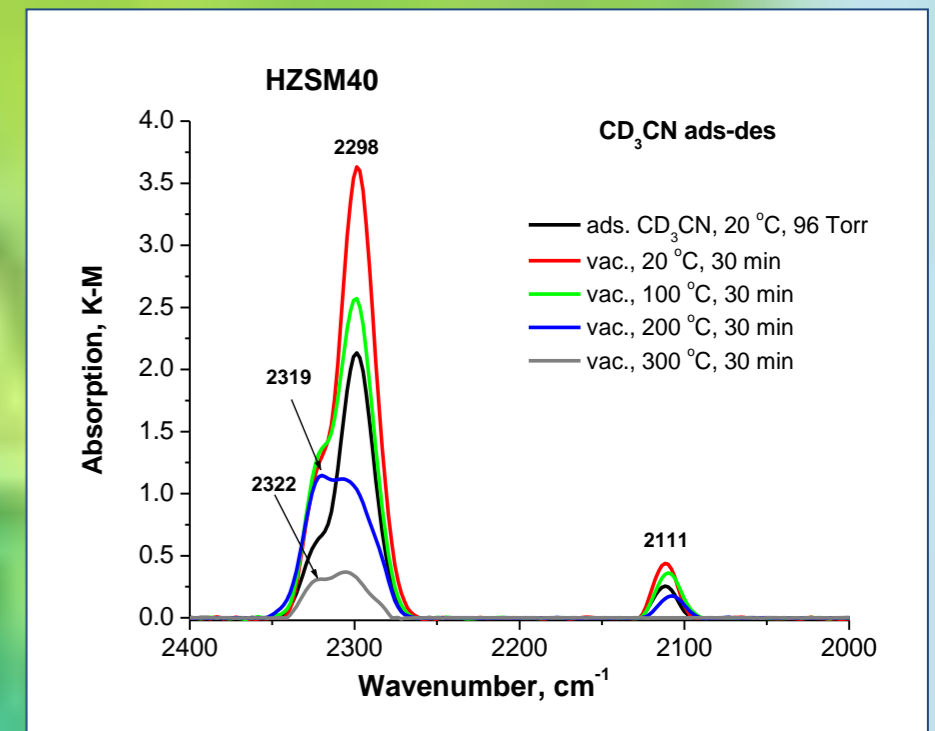
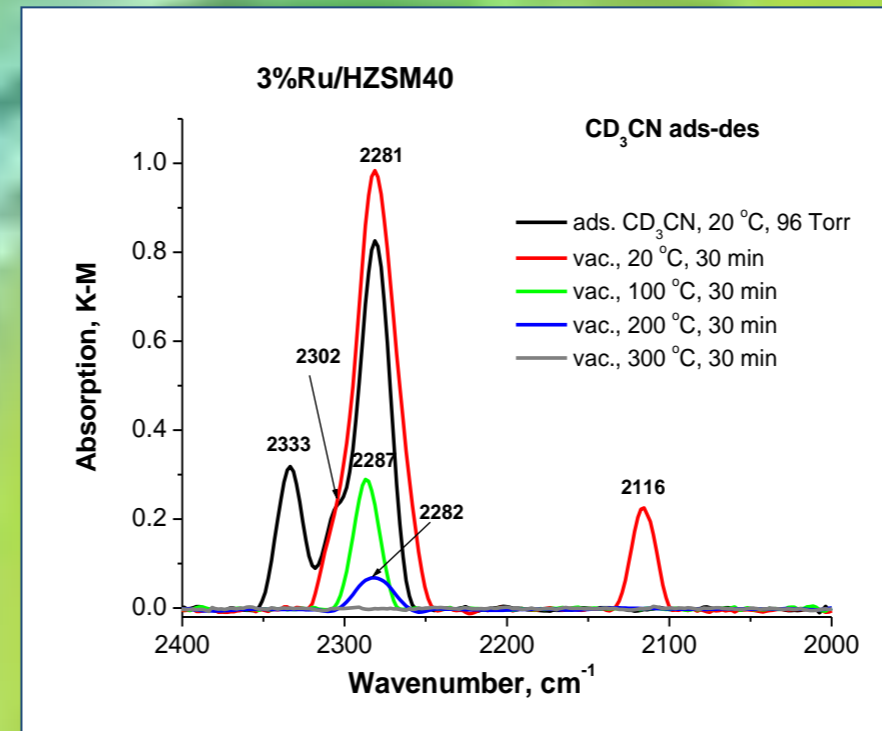
На основании данных, полученных в ходе исследования влияния температуры, для катализатора 3%Ru/HZSM-5 была рассчитана кажущееся энергия активации:  $E_a = 54$  КДж/моль



Влияние температуры (а) и парциального давления водорода (б) на зависимость концентрации ЛК от времени

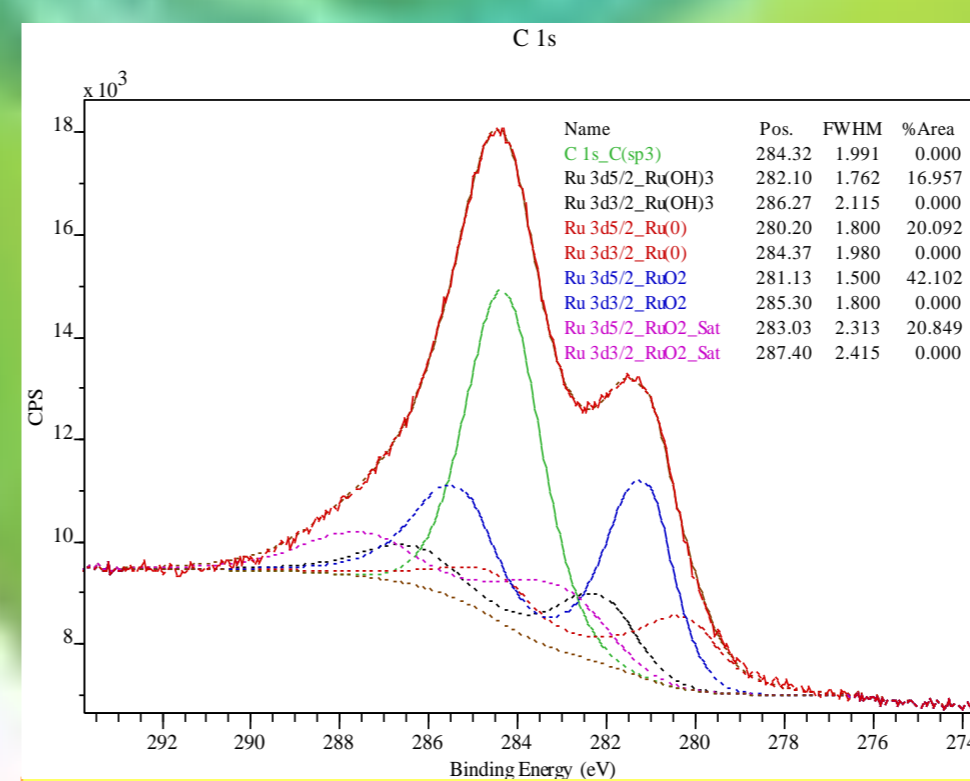


Сравнение катализатора на основе HZSM-5 с промышленным катализатором 5% Ru/C



Сравнение DRIFT-CD<sub>3</sub>CN спектров 3%Ru/HZSM-5 и HZSM-5

Анализ DRIFT-CD<sub>3</sub>CN спектров HZSM-5 и 3%Ru/HZSM-5 показал, что после нанесения рутения на цеолит наблюдается появление кислотных льюисовских центров нескольких типов, что, вероятно, связано с образованием частиц RuO<sub>2</sub>.



Модельное разложение Ru 3d и C 1s подуровней для образца 3%Ru/HZSM-5

Модельное разложение Ru 3d подуровней для образца 3%Ru/HZSM-5 показало следующие химические состояния рутения: оксид рутения (IV) и гидроксид рутения (III), которые в зависимости от их соотношения оказывают влияние на скорость протекания реакции гидрирования ЛК.

В ходе исследования, было установлено, что диоксид рутения, как каталитически активная фаза 3%Ru/HZSM-5, способствует повышению активности каталитической системы в реакции гидрирования ЛК, и при достаточно мягких условиях реакции позволяет получить более 98% конверсии ЛК за 60 мин реакции. Синтезированный катализатор на основе цеолита марки HZSM-5 в ходе тестирования показал более высокую каталитическую активность в сравнении с коммерческим 5%Ru/C.