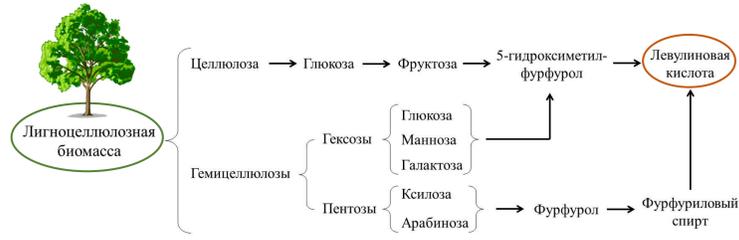




Исследование кинетики реакции гидрирования левулиновой кислоты с использованием катализатора 5%-Ru/СПС-MN100

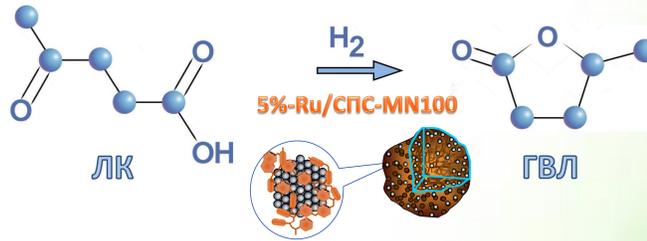
Проценко И.И., Никошвили Л.Ж., Сульман Э.М.

Кафедра биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22, e-mail: igorprosenko@inbox.ru

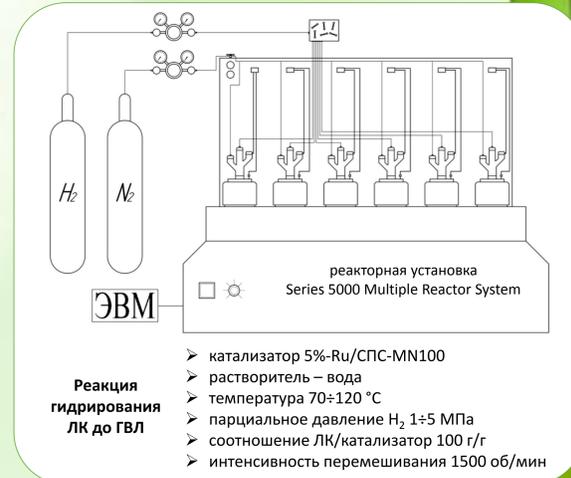


Левулиновая кислота (ЛК), получаемая в результате гидролиза лигноцеллюлозной биомассы, признана одним из перспективных универсальных «строительных блоков» для устойчивого производства высокоэнергетических топлив и ценных химических веществ при замещении ископаемых ресурсов.

ЛК может быть преобразована в ряд производных с высоким потенциалом применения, в частности, в **гамма-валеролактон (ГВЛ)**, эффективное производство которого в настоящее время является предметом интенсивных исследований.



Рутенийсодержащие наночастицы, стабилизированные сверхсшитым полистиролом (СПС), являются активными и селективными катализаторами гидрирования ЛК до ГВЛ.



Реакция гидрирования ЛК до ГВЛ

- катализатор 5%-Ru/СПС-MN100
- растворитель – вода
- температура 70÷120 °С
- парциальное давление H₂ 1÷5 МПа
- соотношение ЛК/катализатор 100 г/г
- интенсивность перемешивания 1500 об/мин

Кинетические модели реакции гидрирования ЛК до ГВЛ и средние значения критериев оценки предложенных моделей

Модель	Описание кинетической модели реакции гидрирования ЛК до ГВЛ	Элементарные стадии кинетических механизмов гидрирования ЛК до ГВЛ	Общее выражение скорости гидрирования ЛК, г	K _{H₂} × 10 ² , 1/МПа	K _{ЛК} , дм ³ /моль	Variance _(ср.) (дисперсия)		RSS _(ср.) (остаточная сумма квадратов)		CoD _(ср.) (коэффициент детерминации)		σ _(ср.) (среднеквадратичное отклонение)							
						(Т)	(Р)	(Т)	(Р)	(Т)	(Р)	(Т)	(Р)						
Механизм Ленгмюра–Хиншельвуда (Л–Х)																			
1	Конкурентная адсорбция ЛК и H ₂	Диссоциативная адсорбция H ₂ H ₂ + 2S ↔ 2H ₂ S ЛК + S ↔ ЛКС ЛКС + 2H ₂ S → ГВЛ + 3S	$\frac{k \cdot K_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} \cdot P_{H_2}} + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})^3}$	6.98	2.89	4.6 × 10 ⁻⁶	4.8 × 10 ⁻⁵	1.3 × 10 ⁻⁴	1.6 × 10 ⁻³	0.989	0.996	2.2 × 10 ⁻³	6.9 × 10 ⁻³						
1'			$\frac{k \cdot (K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{(1 + \sqrt{(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7} + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}})^3}$	8.06										1.7 × 10 ⁻⁵	5.5 × 10 ⁻⁴	4.2 × 10 ⁻³			
2	Конкурентная адсорбция ЛК и H ₂	Ассоциативная адсорбция H ₂ H ₂ + S ↔ H ₂ S ЛК + S ↔ ЛКС ЛКС + H ₂ S → ГВЛ + 2S	$\frac{k \cdot K_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{(1 + K_{H_2} \cdot P_{H_2} + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})^2}$	4.16	5.27	4.0 × 10 ⁻⁶	4.8 × 10 ⁻⁵	1.1 × 10 ⁻⁴	1.6 × 10 ⁻³	0.989	0.996	2.0 × 10 ⁻³	6.9 × 10 ⁻³						
2'			$\frac{k \cdot (K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{(1 + (K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7} + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})^2}$	3.85										1.7 × 10 ⁻⁵	5.5 × 10 ⁻⁴	4.2 × 10 ⁻³			
3	Неконкурентная адсорбция ЛК и H ₂	Диссоциативная адсорбция H ₂ H ₂ + 2S* ↔ 2H ₂ S* ЛК + S ↔ ЛКС ЛКС + 2H ₂ S* → ГВЛ + 2S* + S	$\frac{k \cdot K_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} \cdot P_{H_2}})^2 \cdot (1 + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})}$	1.28	22.60	2.9 × 10 ⁻⁶	4.1 × 10 ⁻⁵	8.0 × 10 ⁻⁵	1.3 × 10 ⁻³	0.999	0.991	0.996	1.7 × 10 ⁻³	6.4 × 10 ⁻³					
3'			$\frac{k \cdot (K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{[1 + \sqrt{(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7}}]^2 \cdot (1 + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})}$	0.72											1.7 × 10 ⁻⁵	5.5 × 10 ⁻⁴	4.2 × 10 ⁻³		
4			Ассоциативная адсорбция H ₂ H ₂ + S* ↔ H ₂ S* ЛК + S ↔ ЛКС ЛКС + H ₂ S* → ГВЛ + S* + S	$\frac{k \cdot K_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{(1 + K_{H_2} \cdot P_{H_2}) \cdot (1 + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})}$											1.28	4.1 × 10 ⁻⁵	1.3 × 10 ⁻³	0.991	6.4 × 10 ⁻³
4'				$\frac{k \cdot (K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{[1 + (K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7}] \cdot (1 + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})}$											0.72				
Механизм Или–Ридила (И–Р)																			
1	ЛК хемосорбируется, H ₂ реагирует из раствора (без адсорбции)	ЛК + S ↔ ЛКС ЛКС + H ₂ → ГВЛ + S	$\frac{k \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК} \cdot P_{H_2}}{1 + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}$	–	7.07 × 10 ⁻²	2.2 × 10 ⁻⁴	1.5 × 10 ⁻⁴	6.3 × 10 ⁻³	5.0 × 10 ⁻³	0.950	0.965	1.5 × 10 ⁻²	1.2 × 10 ⁻²						
1'			$\frac{k \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК} \cdot (P_{H_2})^{0.7}}{1 + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}$	–	17.62 × 10 ⁻²														
2	H ₂ хемосорбируется, ЛК реагирует из раствора (без адсорбции)	Диссоциативная адсорбция H ₂ H ₂ + 2S ↔ 2H ₂ S 2H ₂ S + ЛК → ГВЛ + 2S	$\frac{k \cdot K_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot C_{ЛК}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} \cdot P_{H_2}})^2}$	6.99	–	2.3 × 10 ⁻⁴	1.6 × 10 ⁻⁴	6.5 × 10 ⁻³	5.1 × 10 ⁻³	0.948	0.964	1.5 × 10 ⁻²	1.3 × 10 ⁻²						
2'			$\frac{k \cdot (K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7} \cdot C_{ЛК}}{[1 + \sqrt{(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7}}]^2}$	8.08	–														
3			Ассоциативная адсорбция H ₂ H ₂ + S ↔ H ₂ S H ₂ S + ЛК → ГВЛ + S	$\frac{k \cdot K_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot C_{ЛК}}{1 + K_{H_2} \cdot P_{H_2}}$	6.99									–					
3'				$\frac{k \cdot (K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7} \cdot C_{ЛК}}{1 + (K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.7}}$	8.08									–					

В случае механизма Ленгмюра–Хиншельвуда:

а) конкурентная адсорбция: S – свободные активные центры для ЛК либо H₂;

б) неконкурентная адсорбция: S и S* – свободные активные центры для ЛК и H₂, соответственно.

В случае механизма Или–Ридила: S – свободные активные центры для ЛК (при хемосорбции ЛК) либо H₂ (при хемосорбции H₂).

P_{H₂} – парциальное давление H₂, МПа; C_{ЛК} – концентрация ЛК в жидкой фазе, моль/дм³; k – константа скорости (поверхностной) реакции; K_{H₂} – константа адсорбционного равновесия для H₂, 1/МПа; K_{ЛК} – константа адсорбционного равновесия для ЛК, дм³/моль.

Значения критериев оценки: (Т) – для диапазона температур 80–110 °С (при P_{H₂} = 2 МПа); (Р) – для диапазона давлений 1–5 МПа (при Т = 100 °С).

В случае использования механизма Ленгмюра–Хиншельвуда предполагалось, что элементарные стадии адсорбции и десорбции ЛК и водорода находятся в равновесии (квазиравновесное приближение), а поверхностная реакция является скоростьюопределяющей.

В случае исследования влияния парциального давления водорода важно учитывать дробный порядок по H₂ (только для механизма Л–Х), т.е. в уравнении скорости необходимо произведение K_{H₂} · P_{H₂} возвести в степень 0.7. Если же принять порядок по H₂ равным 1, то будет наблюдаться заметное отклонение результатов моделирования от экспериментальных данных. Введение дробной степени в уравнение скорости для произведения K_{H₂} · P_{H₂} никак не сказывается на результатах описания зависимости концентрации ЛК от температуры.

Все модели были упрощены до уравнений начальной скорости. Чтобы провести различие между предложенными моделями использовалась методика, учитывающая остаточную сумму квадратов (RSS) и коэффициент детерминации (CoD). Для оценки параметров моделей использовалась оптимизационная программа POLYMATH 6.10 (алгоритм Simplex-Levenberg-Marquardt).

Остаточная сумма квадратов (residual sum of squares, RSS):

$$RSS = \sum (C_{\text{эксп.}} - C_{\text{расч.}})^2,$$

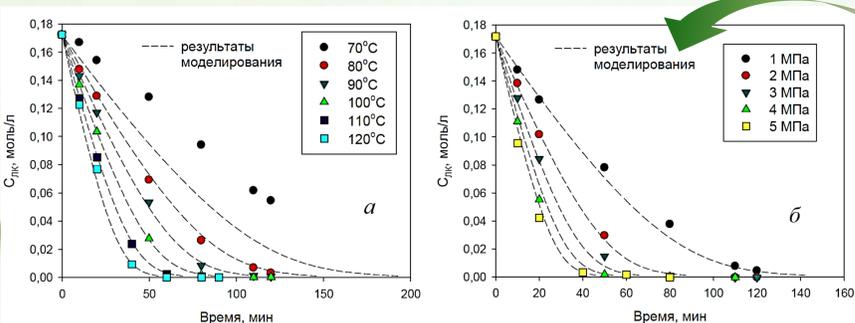
где C_{эксп.} и C_{расч.} – экспериментальные и расчетные концентрации ЛК.

Коэффициент детерминации (coefficient of determination, CoD):

$$CoD = 1 - \frac{\sum (C_{\text{эксп.}} - C_{\text{расч.}})^2}{\sum (C_{\text{эксп.}} - C_{\text{средн.}})^2},$$

где C_{средн.} – среднее экспериментальное значение концентрации ЛК, используемое для кинетического анализа данных.

Наиболее подходящей считается модель, показывающая минимальные значения RSS и самые высокие значения CoD (как можно ближе к 1).



Результаты кинетического моделирования влияния температуры (а) и парциального давления водорода (б) на зависимость концентрации ЛК от времени

Модель 3' (Л–Х) обеспечила наилучшее соответствие экспериментальных и расчетных кинетических данных как для 80–110 °С, так и для 1–5 МПа. Модели 1' и 2' (Л–Х, основанные на конкурентной адсорбции реагентов), для которых значения критериев оценки практически равны, хуже описывают экспериментальные данные. Модели И–Р показали более высокие значения RSS и низкие значения CoD, и были отклонены.

Вывод: В случае применения упрощенного механизма Ленгмюра–Хиншельвуда с неконкурентной адсорбцией ЛК и водорода (диссоциативная адсорбция H₂) для реакции гидрирования ЛК до ГВЛ на 5%-Ru/СПС-MN100 выявлено хорошее соответствие с экспериментальными результатами.

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