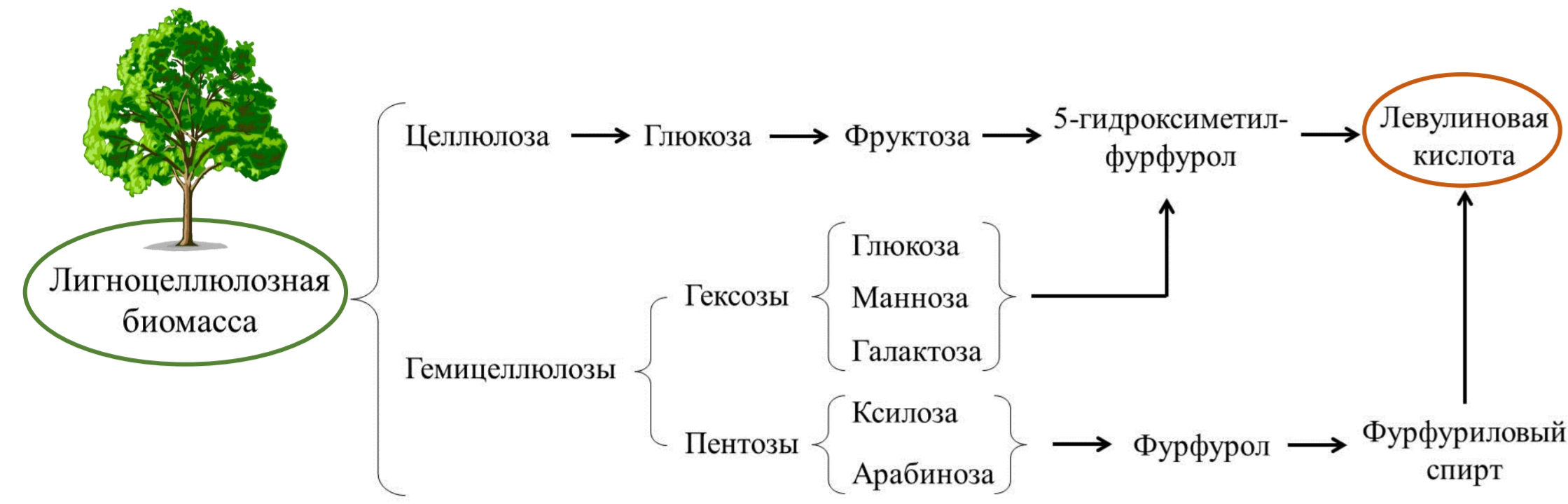




# Исследование кинетики реакции гидрирования левулиновой кислоты с использованием катализатора 5%-Ru/СПС-MN100

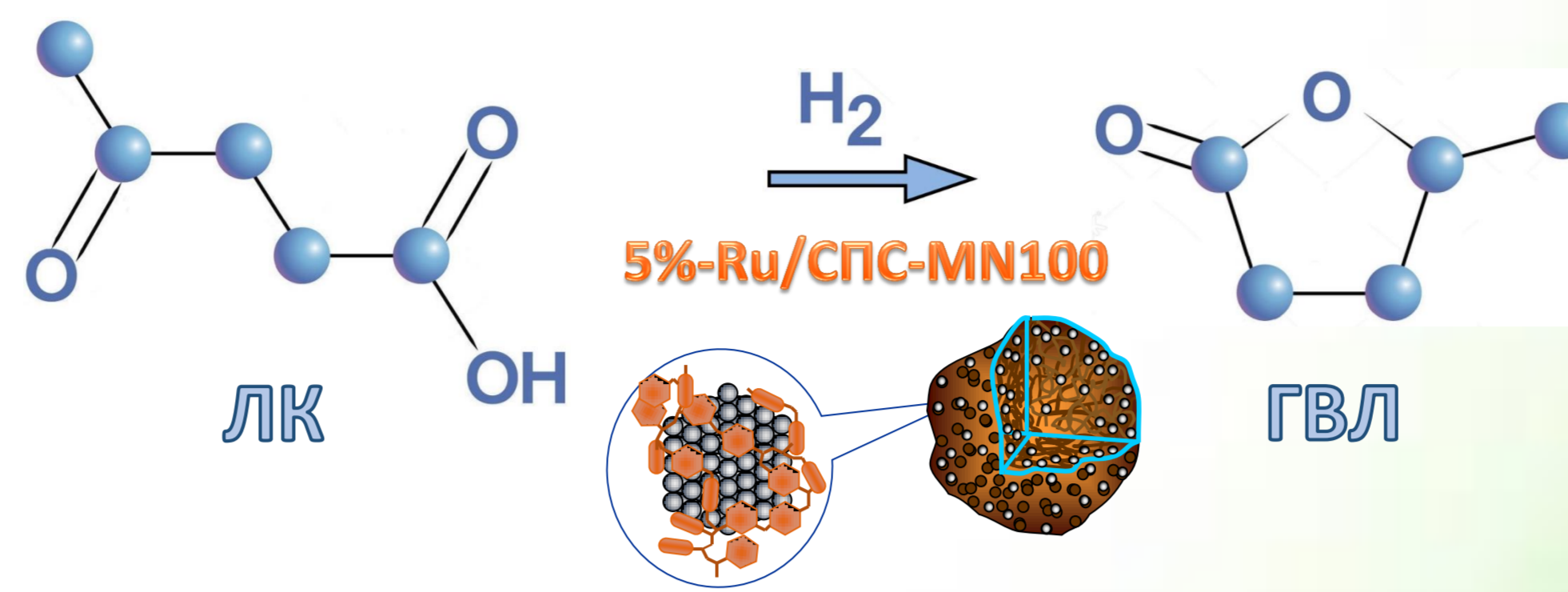
Проценко И.И., Никошвили Л.Ж., Сульман Э.М.

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

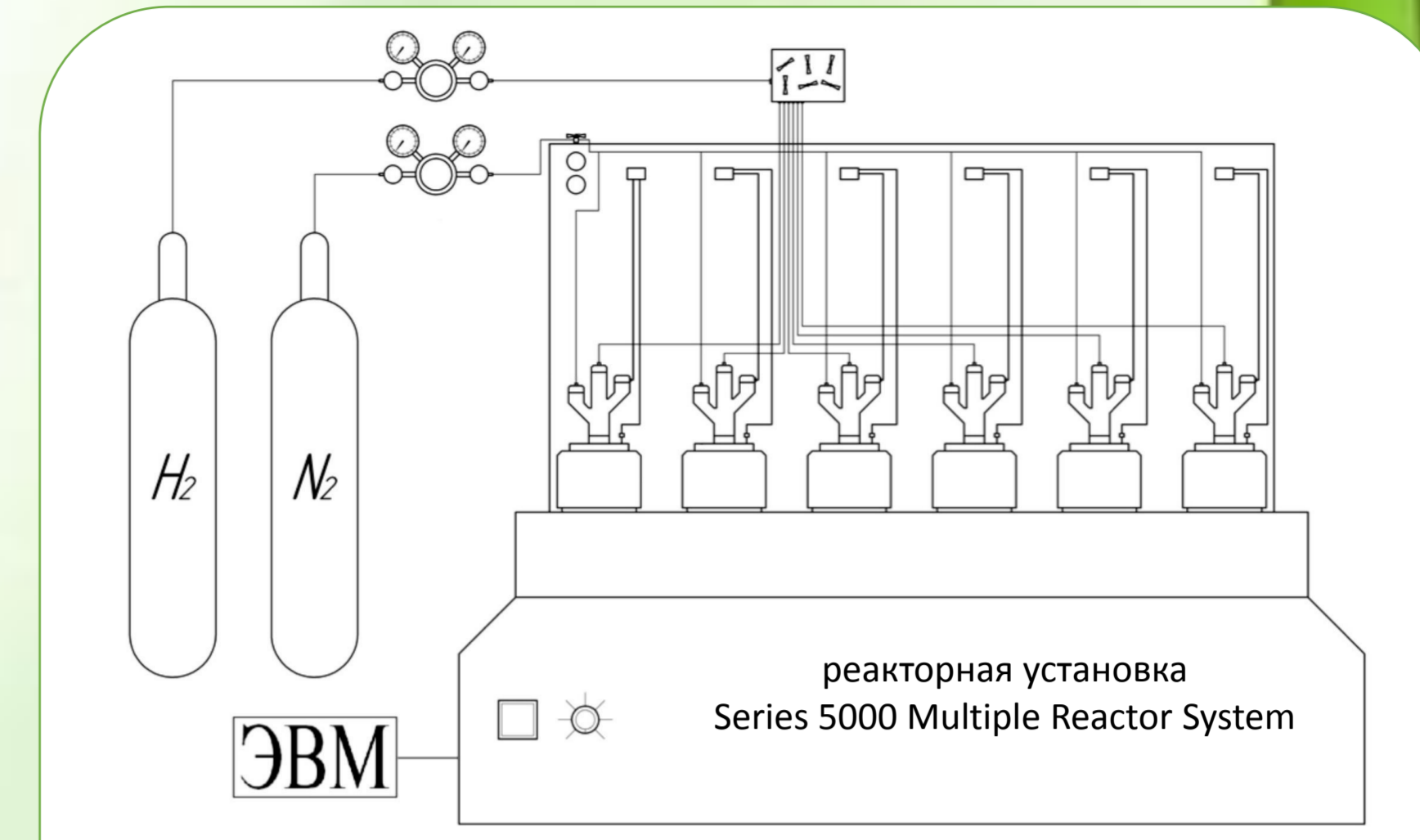


Левулиновая кислота (ЛК), получаемая в результате гидролиза лигноцеллюлозной биомассы, признана одним из перспективных универсальных «строительных блоков» для устойчивого производства высокоэнергетических топлив и ценных химических веществ при замещении ископаемых ресурсов.

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 H<sub>2</sub> 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 <sub>H<sub>2</sub></sub> × 10 <sup>2</sup> , 1/МПа	K <sub>ЛК</sub> , дм <sup>3</sup> /моль	Variance <sub>(ср.)</sub> (дисперсия)		RSS <sub>(ср.)</sub> (остаточная сумма квадратов)		CoD <sub>(ср.)</sub> (коэффициент детерминации)		σ <sub>(ср.)</sub> (среднеквадратичное отклонение)							
						(Т)	(Р)	(Т)	(Р)	(Т)	(Р)	(Т)	(Р)						
<b>Механизм Ленгмюра–Хиншельвуда (Л–Х)</b>																			
1	Конкурентная адсорбция ЛК и H <sub>2</sub>	Диссоциативная адсорбция H <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + 2S ↔ 2H <sub>2</sub> S ЛК + S ↔ ЛКС ЛКС + 2H <sub>2</sub> 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 <sup>-6</sup>	4.8 × 10 <sup>-5</sup>	1.3 × 10 <sup>-4</sup>	1.6 × 10 <sup>-3</sup>	0.989	2.2 × 10 <sup>-3</sup>	6.9 × 10 <sup>-3</sup>	6.9 × 10 <sup>-3</sup>						
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 <sup>-5</sup>	5.5 × 10 <sup>-4</sup>	0.996	4.2 × 10 <sup>-3</sup>		
2	Конкурентная адсорбция ЛК и H <sub>2</sub>	Ассоциативная адсорбция H <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + S ↔ H <sub>2</sub> S ЛК + S ↔ ЛКС ЛКС + H <sub>2</sub> 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 <sup>-6</sup>	4.8 × 10 <sup>-5</sup>	1.1 × 10 <sup>-4</sup>	1.6 × 10 <sup>-3</sup>	0.989	2.0 × 10 <sup>-3</sup>	6.9 × 10 <sup>-3</sup>	6.9 × 10 <sup>-3</sup>						
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 <sup>-5</sup>	5.5 × 10 <sup>-4</sup>	0.996	4.2 × 10 <sup>-3</sup>		
3	Неконкурентная адсорбция ЛК и H <sub>2</sub>	Диссоциативная адсорбция H <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + 2S* ↔ 2H <sub>2</sub> S* ЛК + S ↔ ЛКС ЛКС + 2H <sub>2</sub> 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 <sup>-6</sup>	4.1 × 10 <sup>-5</sup>	8.0 × 10 <sup>-5</sup>	1.3 × 10 <sup>-3</sup>	0.999	0.991	1.7 × 10 <sup>-3</sup>	6.4 × 10 <sup>-3</sup>	6.4 × 10 <sup>-3</sup>					
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 <sup>-5</sup>	5.5 × 10 <sup>-4</sup>	0.996	4.2 × 10 <sup>-3</sup>	
4			Ассоциативная адсорбция H <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + S* ↔ H <sub>2</sub> S* ЛК + S ↔ ЛКС ЛКС + H <sub>2</sub> 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 <sup>-5</sup>	1.3 × 10 <sup>-3</sup>	0.991	6.4 × 10 <sup>-3</sup>
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				
<b>Механизм Или–Ридила (И–Р)</b>																			
1	ЛК хемосорбируется, H <sub>2</sub> реагирует из раствора (без адсорбции)	ЛК + S ↔ ЛКС ЛКС + H <sub>2</sub> → ГВЛ + S	$\frac{k \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК} \cdot P_{H_2}}{1 + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}$	–	7.07 × 10 <sup>-2</sup>	2.2 × 10 <sup>-4</sup>	1.5 × 10 <sup>-4</sup>	6.3 × 10 <sup>-3</sup>	5.0 × 10 <sup>-3</sup>	0.950	0.965	1.5 × 10 <sup>-2</sup>	1.2 × 10 <sup>-2</sup>						
1'			$\frac{k \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК} \cdot (P_{H_2})^{0.7}}{1 + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}$	–	17.62 × 10 <sup>-2</sup>														
2	H <sub>2</sub> хемосорбируется, ЛК реагирует из раствора (без адсорбции)	Диссоциативная адсорбция H <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + 2S ↔ 2H <sub>2</sub> S 2H <sub>2</sub> 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 <sup>-4</sup>	1.6 × 10 <sup>-4</sup>	6.5 × 10 <sup>-3</sup>	5.1 × 10 <sup>-3</sup>	0.948	0.964	1.5 × 10 <sup>-2</sup>	1.3 × 10 <sup>-2</sup>						
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 <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + S ↔ H <sub>2</sub> S H <sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>;

б) неконкурентная адсорбция: S и S\* – свободные активные центры для ЛК и H<sub>2</sub>, соответственно.

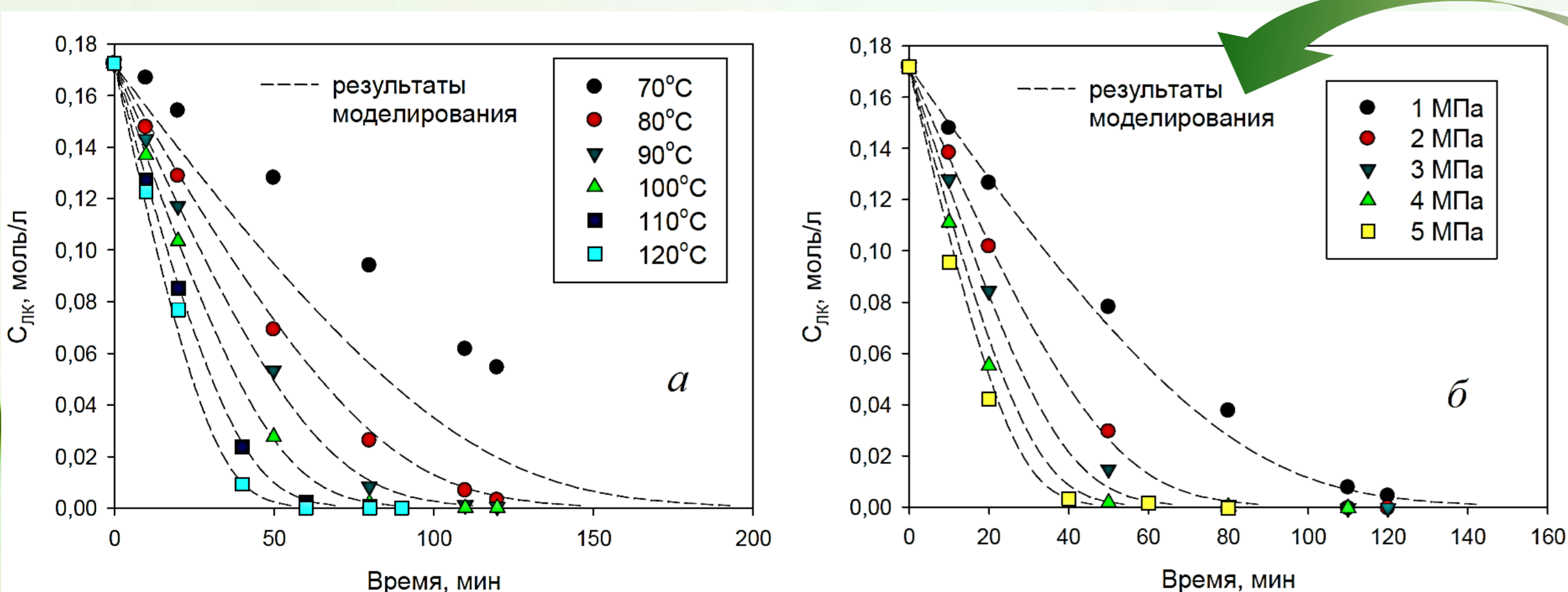
В случае механизма Или–Ридила: S – свободные активные центры для ЛК (при хемосорбции ЛК) либо H<sub>2</sub> (при хемосорбции H<sub>2</sub>).

P<sub>H<sub>2</sub></sub> – парциальное давление H<sub>2</sub>, МПа; C<sub>ЛК</sub> – концентрация ЛК в жидкой фазе, моль/дм<sup>3</sup>; k – константа скорости (поверхностной) реакции; K<sub>H<sub>2</sub></sub> – константа адсорбционного равновесия для H<sub>2</sub>, 1/МПа; K<sub>ЛК</sub> – константа адсорбционного равновесия для ЛК, дм<sup>3</sup>/моль.

Значения критериев оценки: (Т) – для диапазона температур 80–110 °С (при P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 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 H<sub>2</sub> (только для механизма Л–Х), т.е. в уравнении скорости необходимо произведение K<sub>H<sub>2</sub></sub> · P<sub>H<sub>2</sub></sub> возвести в степень 0.7. Если же принять порядок по H<sub>2</sub> равным 1, то будет наблюдаться заметное отклонение результатов моделирования от экспериментальных данных. Введение дробной степени в уравнение скорости для произведения K<sub>H<sub>2</sub></sub> · P<sub>H<sub>2</sub></sub> никак не сказывается на результатах описания зависимости концентрации ЛК от температуры.



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 CoD, и были отклонены.

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):

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

где C<sub>эксп.</sub> и C<sub>расч.</sub> – экспериментальные и расчетные концентрации ЛК.

Коэффициент детерминации (coefficient of determination, CoD):

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

где C<sub>ср.</sub> – 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).

**Вывод:** В случае применения упрощенного механизма Ленгмюра–Хиншельвуда с неконкурентной адсорбцией ЛК и водорода (диссоциативная адсорбция H<sub>2</sub>) 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).