

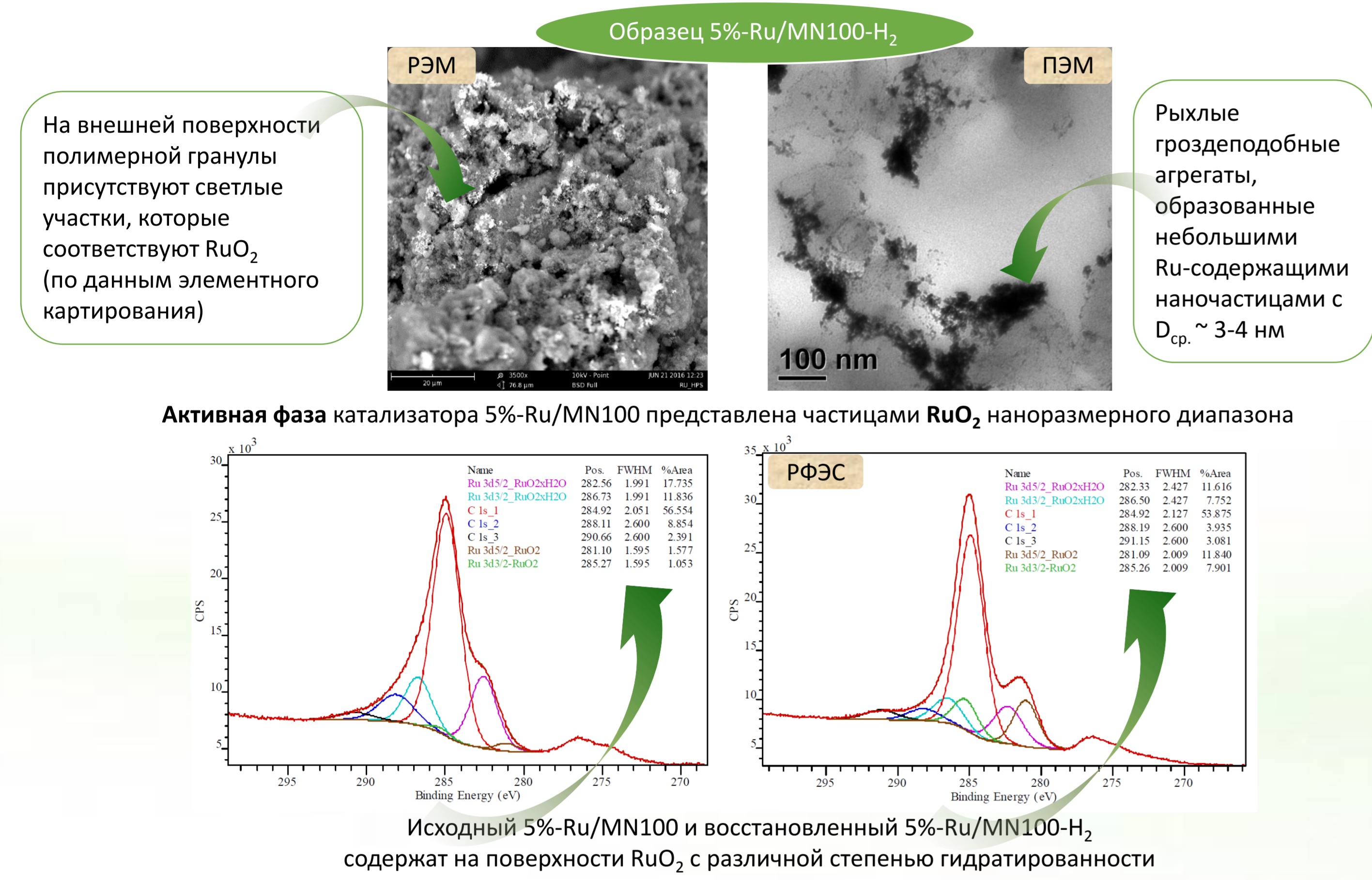


КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ RU-СОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРНОГО КАТАЛИЗАТОРА

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: igorprocenko@inbox.ru

Физико-химическое исследование синтезированного Ru-содержащего катализатора на основе СПС



Синтез катализатора на основе СПС проводили методом импрегнации

Был синтезирован 5(масс.%)Ru/MN100 (содержание Ru подтверждено данными элементного анализа)



Влияние парциального давления водорода и температуры на активность катализатора 5%-Ru/MN100-H₂ (соотношение ЛК/катализатор 100 г/г)

№	Парциальное давление H ₂ , МПа	Температура, °С	Конверсия ЛК, %		R, мин ⁻¹
			за время реакции 20 мин	за время реакции 120 мин	
1	1	100	26,3	97,3	23
2	2	70	10,6	68,4	10
3	2	80	25,3	98,2	21
4	2	90	32,1	99,7	28
5	2	100	40,6	100	35
6	2	110	50,6	100	44
7	2	120	55,4	100	48
8	3	100	50,8	100	44
9	4	100	67,7	100	59
10	5	100	75,2	100	76

Анализ проб проводили методом ВЭЖХ с использованием рефрактометрического детектора

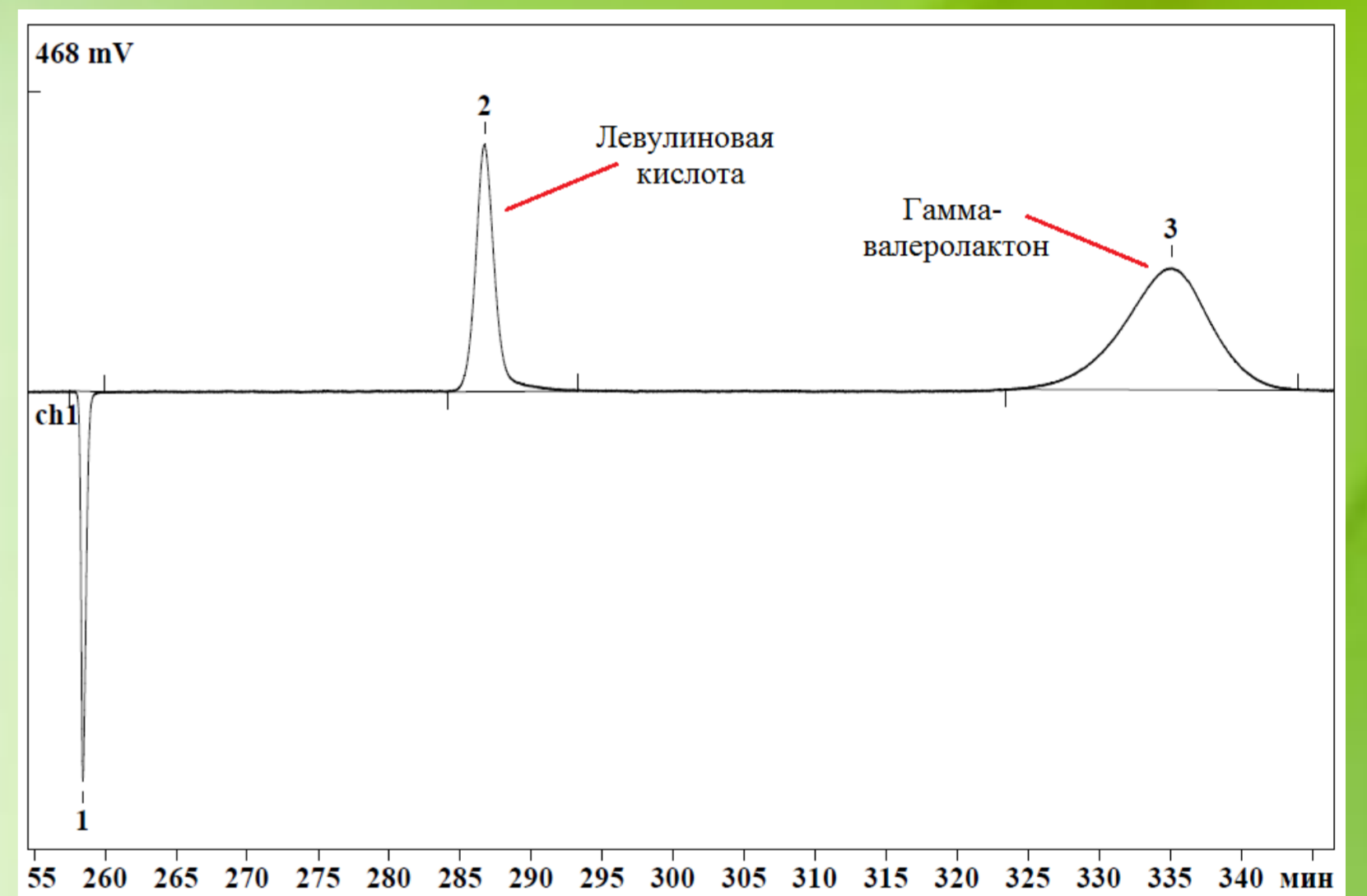
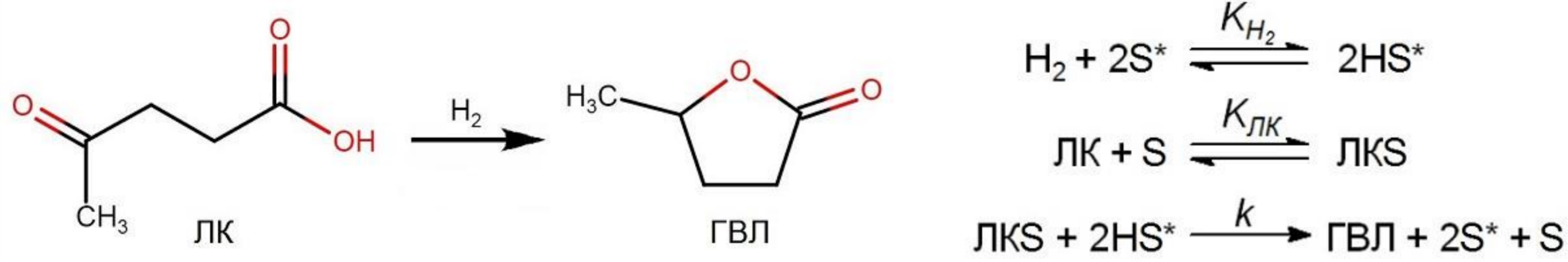
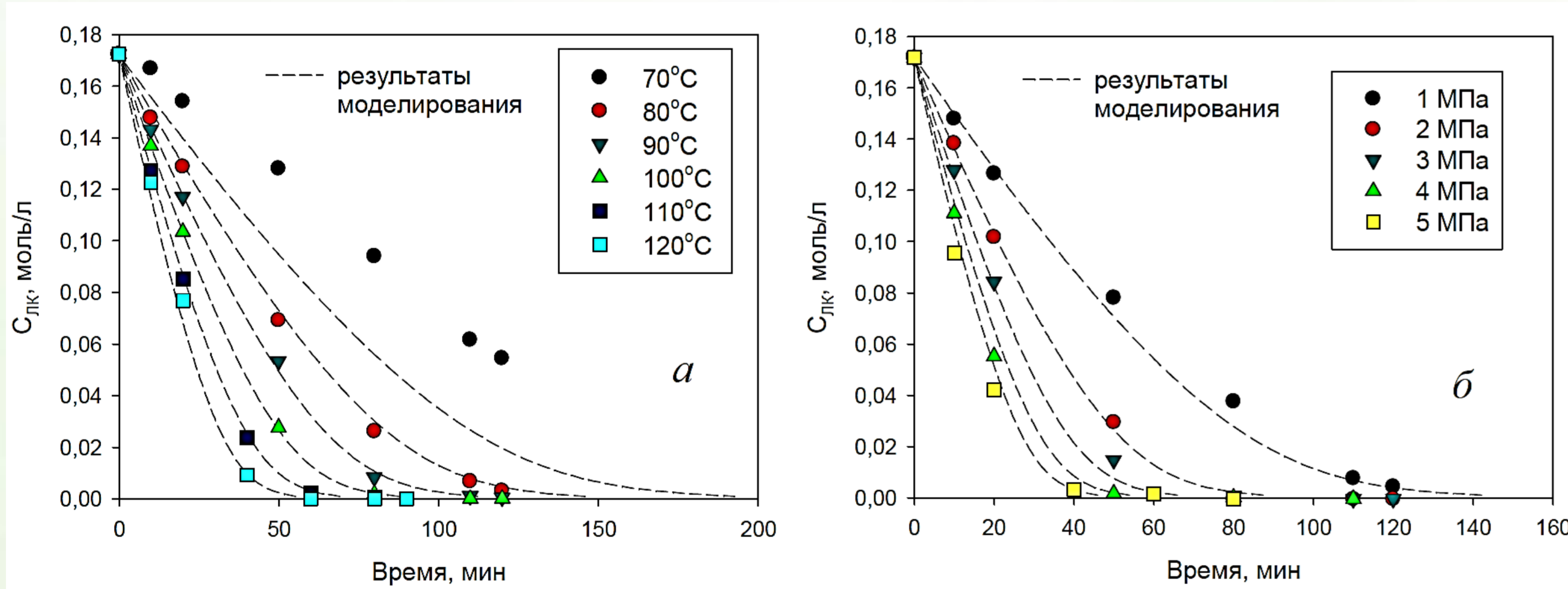


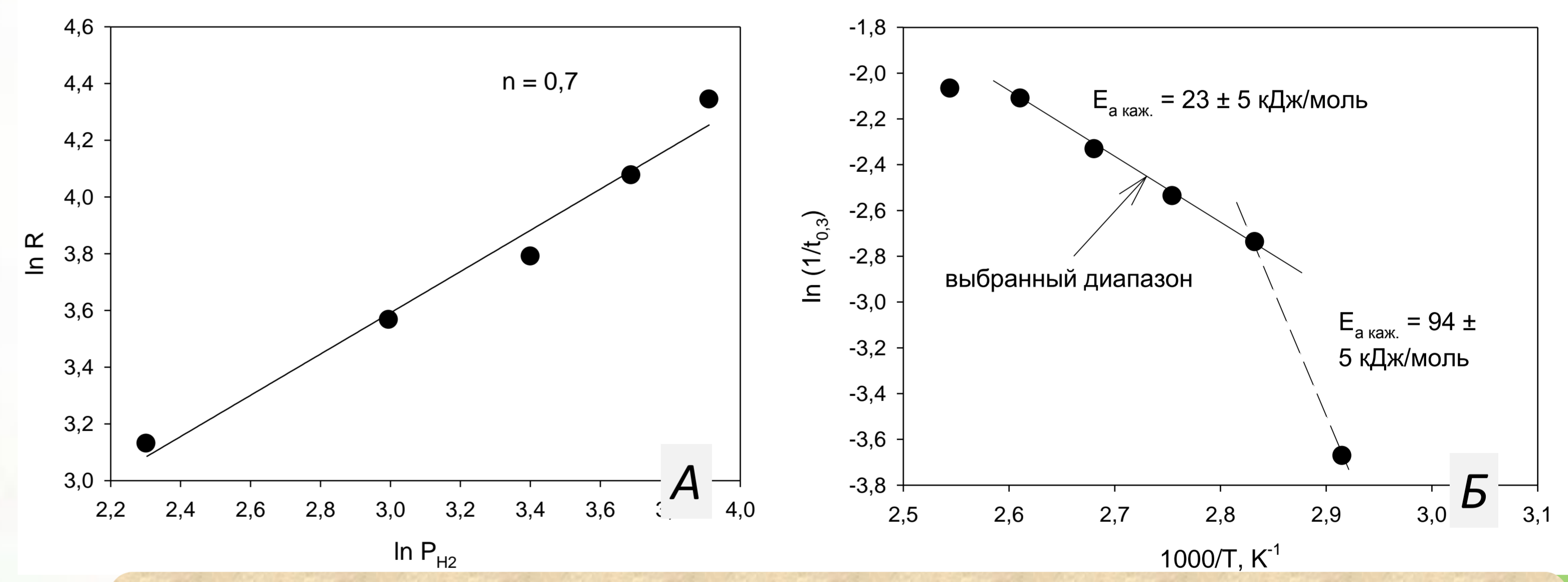
Схема элементарных стадий каталитического процесса, использованная для проведения расчетов:



Стадии синтеза и расщепления промежуточных соединений приняты квазиравновесными, как и стадии адсорбции ЛК и водорода. Использовано предположение о неконкурентной адсорбции H₂ (на центрах S*) и ЛК (на центрах S) на поверхности катализатора.



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



Конверсия ЛК определялась как $X_{ЛК} (\%) = (C_{ЛК,0} - C_{ЛК}) \times C_{ЛК,0}^{-1} \times 100$.

Каталитическая активность (R) определялась как скорость конверсии ЛК, рассчитанная в диапазоне значений X_{ЛК}, соответствующих линейной зависимости (начальный участок) на кинетических кривых.

$R (\text{моль}_{ЛК} \cdot \text{моль}_{Ru}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}) = (N_{ЛК,Х2} - N_{ЛК,Х1}) \times N_{Ru}^{-1} \times (\tau_2 - \tau_1)^{-1}$, где N_{ЛК,Х2} и N_{ЛК,Х1} – количество ЛК (моль), преобразованное за время реакции τ₂ и τ₁, соответственно; N_{Ru} – общее количество Ru (моль), участвующего в реакции.

Выводы:

- Для катализатора 5%-Ru/MN100-H₂ проведено исследование влияния температуры и парциального давления H₂ на конверсию ЛК и селективность продукта и подобраны оптимальные условия проведения процесса гидрирования ЛК до ГВЛ, позволяющие достичь почти 100% конверсии ЛК за 120 мин при 100% селективности по ГВЛ: скорость перемешивания 1500 об/мин; температура 90°C; парциальное давление водорода 2 МПа; соотношение ЛК/катализатор 100 г/г.
- Методом РФЭС было показано, что исходный 5%-Ru/MN100 и восстановленный 5%-Ru/MN100-H₂ содержат на поверхности диоксид рутения с различной степенью гидратированности: RuO₂ и RuO₂ × nH₂O. Причем обработка в токе водорода при 300°C в течение 2 ч приводит к снижению содержания гидратированного диоксида рутения с 29,6 ат.% до 19,4 ат.%. Восстановление RuO₂ молекулярным водородом происходит лишь при температуре выше 300°C. Однако, ввиду невозможности проведения восстановления катализатора на основе MN100 при температуре выше 300°C (без риска разрушения структуры полимера), можно утверждать, что единственной каталитически активной формой рутения является его диоксид (данные РЭМ, ТЭМ, РФЭС). Кроме того, в результате исследования показано, что высоких показателей конверсии ЛК можно достичь в случае, когда катализатор содержит в качестве активной фазы преимущественно RuO₂, что позволяет снизить температуру восстановления катализатора водородом с 450-500°C до 300°C, т.е. не требуется полное восстановление RuO₂ до металлического рутения.
- Влияние начальной концентрации субстрата на начальную скорость реакции можно описать классической кинетикой Ленгмюра-Хиншельвуда. Для описания кинетики процесса гидрирования была предложена модель с неконкурентной адсорбцией ЛК и H₂ с медленной поверхностной реакцией между диссоциативно хемосорбированным водородом и адсорбированной кислотой. По экспериментальным данным, полученным при варьировании температуры, рассчитана кажущаяся энергия активации процесса гидрирования ЛК, значение которой для катализатора 5%-Ru/MN100 -H₂ составило 23 ± 5 кДж/моль (в диапазоне температур 80-120°C).