

乙酰丙酸加氢生成 γ -戊内酯的反应动力学

张建伟 樊金龙 吴卫泽*

(北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 以 Pd/C 为催化剂(Pd 质量分数为 5%), 在消除内、外扩散影响条件下, 研究了乙酰丙酸非均相催化加氢制备 γ -戊内酯反应动力学。考察了反应温度(100 ~ 160 °C)和氢气压力(1.0 ~ 3.0 MPa)对反应速率的影响, 以及氢气在乙酰丙酸液体中的溶解度(温度 80 ~ 160 °C、氢气压力 0 ~ 5.25 MPa)。结果表明: 乙酰丙酸非均相催化加氢反应对乙酰丙酸浓度的反应级数为零级, 对氢气压力的反应级数为一级, 反应活化能为 33.0 kJ/mol; 提出了加氢反应可能的机理, 并简化氢解离吸附 Langmuir 等温吸附式, 获得了与实验结果一致的加氢反应动力学模型表达式。

关键词: 加氢反应; 乙酰丙酸; γ -戊内酯; 动力学

中图分类号: TQ352.2

引 言

γ -戊内酯(GVL)是一种便于储存和运输的源自生物质的能源及碳资源平台的基础化合物^[1], 具有较好的物理化学特性, 如较高的沸点(207 °C)、较低的熔点(-31 °C)、闪点温度高(96 °C)、无毒, 泄漏易于识别、易溶于水、对环境友好等。GVL 可以进一步转化为 2-甲基-四氢呋喃等液体燃料^[2-4]。GVL 还是合成可生物降解材料的原料^[5-6]。

生物质转化的关键步骤之一是由乙酰丙酸(LA)加氢脱水生产 γ -戊内酯。国内外对催化加氢反应已有一些报道, 主要涉及催化剂和载体的选择。其中催化剂主要有: 金属氧化物催化剂, 如氧化铂^[7-8], Raney 镍^[9-10], CuO-Cr₂O₃ 复合催化剂^[11]; 负载型贵金属催化剂^[6], 如铈、铈、钨、钨和负载型双金属复合催化剂^[12], 如 Pd-Re/C 等。文献中该催化加氢反应一般在有机介质中进行, 如乙醚^[7-8]、甲醇^[13]等。反应动力学和机理对乙酰丙酸催化加氢反应非常重要, 但该加氢反应动力学和反应机理的系统报道较少。

本文采用 Pd 质量分数为 5% 的 Pd/C 催化剂,

通过计算 Thiele 模数说明内扩散影响可以忽略; 通过提高搅拌转速的方法消除外扩散的影响。在消除内外扩散的条件下, 研究了乙酰丙酸加氢反应动力学, 并提出了可能的反应机理。

1 实验部分

1.1 实验原料

乙酰丙酸, 分析纯, 上海晶纯化学试剂公司; γ -戊内酯, 质量分数 99%, 山东招远林海化工厂, 使用前蒸馏纯化; 乙醇, 分析纯, 北京化工厂; 氢气, 质量分数 99.99%, 北京海谱气体公司; Pd 质量分数为 5% 的 Pd/C 催化剂, 中石化石油科学研究院。

1.2 催化剂参数

Pd/C 催化剂的 Pd 质量分数为 5%; 催化剂颗粒的粒径为 20 ~ 60 μm , 平均 37.9 μm ; BET 比表面积为 995 m^2/g ; 孔体积为 0.605 cm^3/g ; 透射电子显微镜(TEM)测得活性炭上 Pd 的颗粒大小为 5 ~ 20 nm, 主要分布在 5 ~ 6 nm。

1.3 加氢反应实验

按比例称取一定量的催化剂、乙酰丙酸加入到装有电磁搅拌、容积为 25 mL 的不锈钢高压反应釜中, 密封。用氢气以 50 ~ 100 m^3/min 的速率吹扫反应釜, 排出反应釜中的空气, 然后充入一定压力的氢气。等反应炉加热到设定温度后, 将反应釜置于加热炉中加热, 等重新达到设定温度后计时, 同时观察压力的变化。反应一定时间后, 将反应釜浸入冷水中骤冷, 终止反应。当温度达到室温后, 缓慢卸压, 反应混合物用乙醇溶出, 小心操作, 减少物料损失。

收稿日期: 2010-04-26

基金项目: 北京市自然科学基金(2082017); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-08-0710)

第一作者: 男, 1984 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: wzwu@mail.buct.edu.cn

溶出物经 $5 \sim 7 \mu\text{m}$ 的烧结漏斗过滤, 滤液定容后用气相色谱分析。

1.4 氢气在乙酰丙酸中的溶解度测定

采用文献[14]的方法。在高压变体积可视釜中加入一定量的乙酰丙酸后快速密封, 并对液体进行脱气。然后向可视釜中充入氢气, 开始搅拌加热。待体系的温度、压力在 1 h 内不发生变化, 认为体系达到溶解平衡, 然后在恒温、恒压下缓慢取出一定质量的溶解了氢气的饱和液体。在取样过程中调节可视釜的活塞, 维持体系压力不变, 保障实验数据的准确性。通过排水集气法获得取出液体中氢气的量, 然后计算氢气在液体中的溶解度。

2 结果与讨论

2.1 内外扩散的消除

乙酰丙酸在 Pd/C 催化剂 (Pd 质量分数为 5%) 上的加氢反应是气-液-固非均相催化反应。通过 Mears 判据来判断是否存在内扩散^[15]。改进后的 Mears 判据的 Thiele 模数如式(1)所示

$$\Phi = (r_A^{\text{obs}} L^2 / D_e c_A^S) \ll 1 / |q| \quad (1)$$

其中, Φ 是改进后的 Thiele 模数。 r_A^{obs} 是表观反应速率, $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$; L 是催化剂的特征长度, cm ; D_e 是催化剂上的有效扩散速率, cm^2/min ; c_A^S 是反应物在催化剂外表面的浓度, mol/L ; q 为反应级数。在本

文中 r_A^{obs} 为 $0.001 \sim 0.01 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$, 取最大值。 L 取 $37.9 \mu\text{m}$ 。 D_e 取 $10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$, 是从文献[16]中得到的。 c_A^S 为 $0.01 \sim 0.1 \text{ mol}/\text{L}$ 。由此可得, Φ 为 $10^{-3} \sim 10^{-5}$, 远远小于 1。表明本文中内扩散是可以忽略的。

外扩散的消除可以通过增加搅拌转速来实现。由图 1 可见, 当搅拌转速大于 $200 \text{ r}/\text{min}$ 时, 搅拌转速的提高对反应速率几乎没有影响, 说明转速大于 $200 \text{ r}/\text{min}$ 时, 外扩散已经被消除。

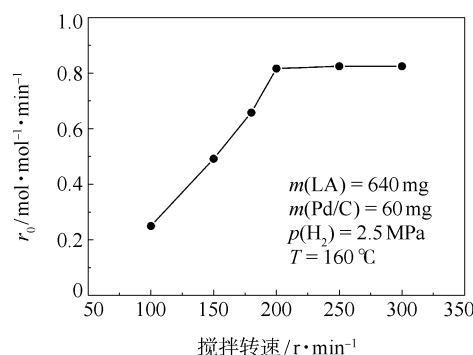


图 1 搅拌转速对反应速率的影响

Fig. 1 Influence of stirring speed on the reaction rate

为了考察反应动力学, 本文是在排除内外扩散的情况下进行的乙酰丙酸加氢反应。

2.2 动力学实验结果

乙酰丙酸加氢反应动力学的实验结果见图 2。

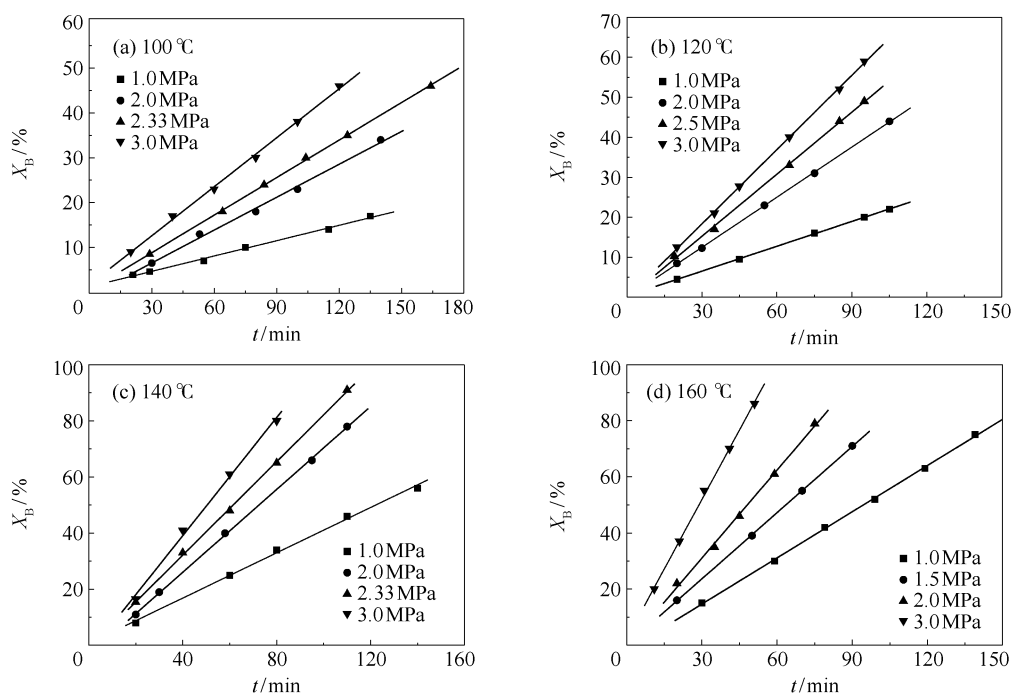


图 2 乙酰丙酸转化率(X_B)与反应时间(t)的关系

Fig. 2 Plots of levulinic acid conversion (X_B) vs. reaction time (t)

由图2中不同温度下反应时间和乙酰丙酸转化率的关系可知,当氢气压力和反应温度一定时,乙酰丙酸的转化率随反应时间的延长呈线性增加。而乙酰丙酸的浓度随着反应的进行逐渐降低,这说明反应速率与乙酰丙酸的浓度无关,该反应对乙酰丙酸浓度的反应级数为零级。

图3为氢气压力对化学反应速率的影响。在一定温度下,加氢反应速率与氢气压力呈线性关系,说明该反应对氢气压力的反应级数为一级。

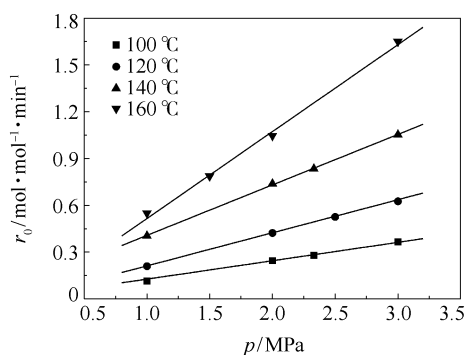


图3 氢气压力(p_{H_2})对加氢反应速率的影响

Fig. 3 Effect of hydrogen pressure (p_{H_2}) on reaction rate

加氢反应是在分散在液相中的催化剂表面进行的。图4为一定温度下氢气在乙酰丙酸中的溶解度。当温度一定时,氢气在乙酰丙酸中的溶解度满足亨利定律,即随着压力的增大,氢气在乙酰丙酸中的溶解度呈线性增加。因此,当反应体系的氢气压力增大时,与之对应的催化剂表面的氢气浓度也随之增加,进而加快反应速率提高反应的转化率。当氢气压力相同时,温度越高,氢气在乙酰丙酸中的溶解度越大。这是温度升高后对加氢反应速率影响的另一个因素。

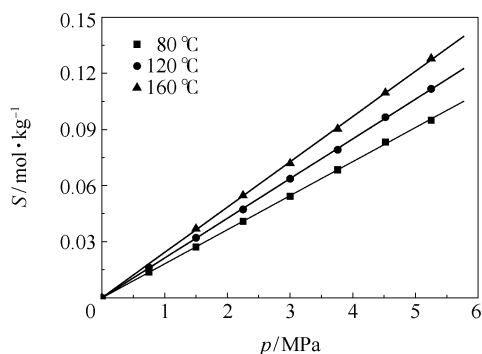


图4 氢气在乙酰丙酸中溶解度

Fig. 4 Plots of concentration of hydrogen in levulinic acid at different temperatures

2.3 动力学模型

动力学实验结果表明,在所选用的5% Pd/C催化体系中,乙酰丙酸加氢反应对乙酰丙酸浓度的反应级数为零级,对氢气压力的反应级数为一。速率方程可表示为:

$$r = -\frac{dc}{dt} = kp_{H_2} \quad (2)$$

式中, r 为反应速率, $\text{mol}/(\text{mol} \cdot \text{min})$; c 为乙酰丙酸的浓度, mol/L ; t 为反应时间, min ; p_{H_2} 为氢气压力, MPa ; k 为表观反应速率常数,表达式如式(3)所示

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

其中: R 为气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为反应温度, K ; E_a 为表观反应活化能, J/mol ; k_0 为表观反应指前因子。

根据式(2)以及图3中氢气压力与反应速率的数据,得到不同温度下的反应速率常数(见表1)。以 $\ln(k)$ 对 $1/T$ 作图,得到 $\ln(k) \sim 1/T$ 为一直线(图5),其线性相关系数为0.998。

表1 不同温度下的反应速率常数 k

Table 1 Reaction rate constants (k) at different temperatures

T/K	k	$T^{-1}/(10^{-3} \cdot \text{K}^{-1})$	$\ln(k)$
373.15	0.1247	2.6799	-2.0818
393.15	0.2085	2.5436	-1.5679
413.15	0.3239	2.4204	-1.1273
433.15	0.5542	2.3087	-0.5903

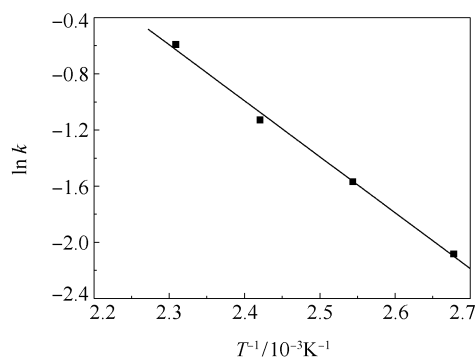


图5 乙酰丙酸加氢反应的 $\ln(k) \sim 1/T$ 曲线

Fig. 5 Plots of $\ln(k)$ against $1/T$ for levulinic acid hydrogenation

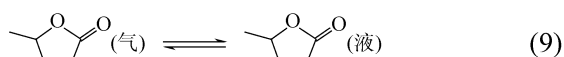
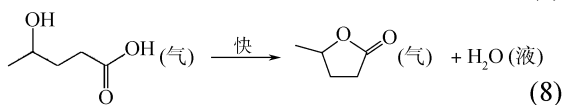
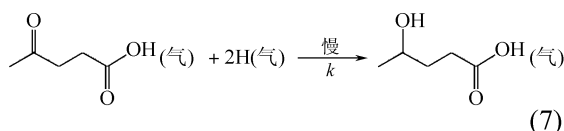
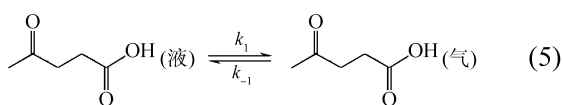
结合(2)式和(3)式,根据图5中直线的斜率和截距计算得到: $E_a = 33.0 \text{ kJ/mol}$, $k_0 = 5279$,故该反应的动力学方程为(4)式。

$$r = -\frac{dc}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) p_{H_2} = 5279 \exp\left(-\frac{33000}{RT}\right) p_{H_2} \quad (4)$$

2.4 加氢反应机理

上述实验结果表明,加氢反应对乙酰丙酸为零级反应,对氢气压力为一级反应。反应在气-液-固非均相体系中进行,催化剂表面同时吸附乙酰丙酸和氢气,但对乙酰丙酸的吸附更强。在催化剂表面很快达到饱和,因此改变浓度对其吸附量影响不大。

催化剂对氢气的吸附比较弱,其吸附量受氢气压力 p_{H_2} 控制,因此可以推测出这样的反应机理



根据上述机理,化学反应速率可表达为

$$r = k' \theta_L \theta_H^2 \quad (10)$$

式中 k' 为控速步骤速率常数, θ_L 为乙酰丙酸的覆盖度,由于催化剂对乙酰丙酸的吸收接近饱和,故 θ_L 可以认为是常数,与乙酰丙酸浓度无关, θ_H 为氢的覆盖度,由于氢吸附为双原子分子的解离吸附,根据 Langmuir 等温吸附式, θ_H 与 p_{H_2} 存在如下关系:

$$\theta_H = \frac{b_H^{0.5} p_{H_2}^{0.5}}{(1 + b_H^{0.5} p_{H_2}^{0.5})} \quad (11)$$

式中, $b_H = k_2/k_{-2}$, 为氢吸附常数,由于催化剂对 H 的吸附为弱吸附, $k_{-2} \gg k_2$ (即 $b_H p_{H_2} \ll 1$) 所以得到 Langmuir 等温吸附表达式可简化为

$$\theta_H = b_H^{0.5} p_{H_2}^{0.5} \quad (12)$$

将式(12)代入式(10),则有

$$r = k' \theta_L b_H p_{H_2} = k p_{H_2} \quad (13)$$

其中 $k = k' \theta_L b_H$ 。式(13)与式(2)的表达式一致。说明该机理能很好的描述乙酰丙酸加氢制 γ -戊内酯的反应。

3 结论

(1) 以 Pd/C 为催化剂(Pd 质量分数为 5%), 在消除内、外扩散影响的条件下,乙酰丙酸非均相催化加氢反应对乙酰丙酸浓度的反应级数为零级,对氢气压力的反应级数为一。

(2) 乙酰丙酸加氢反应的活化能为 33.0 kJ/mol, 动力学模型为

$$r = -\frac{dc}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) p_{H_2} = 5279 \exp\left(-\frac{33000}{RT}\right) p_{H_2}$$

(3) 乙酰丙酸催化加氢反应机理可能由乙酰丙酸吸附、 H_2 解离、加氢催化、2-羟基戊酸的脱水、产物脱附等一系列过程组成。

参考文献:

- [1] Horvath I T, Mehdi H, Fabos V, et al. γ -Valerolactone, a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals[J]. Green Chemistry, 2008, 10: 238-242.
- [2] Behr A, Brehme V A. Bimetallic-catalyzed reduction of carboxylic acids and lactones to alcohols and diols[J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2002, 344: 525-532.
- [3] Bond J Q, Alonso D M, Wang D, et al. Integrated catalytic conversion of γ -valerolactone to liquid alkenes for transportation fuels[J]. Science, 2010, 327 (5969): 1110-1114.
- [4] Serrano-Ruiz J C, Braden D J. Production of diesel and gasoline hydrocarbon fuels from cellulose via catalytic upgrading of γ -valerolactone[J]. Division of Petroleum Chemistry, 2010, 55(1): 134-137.
- [5] Lange J P, Vestering J Z, Haan R J. Towards 'bio-based' Nylon: Conversion of γ -valerolactone to methyl pentenoate under catalytic distillation conditions[J]. Chem Commun, 2007, 33: 3488-3490.
- [6] Manzer L E. Catalytic Synthesis of Alpha - Methylene-Gamma-Valerolactone: A Biomass-Derived Acrylic Monomer[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 272: 249-256.
- [7] Schuette H A, Sah P P T. Normal valerolactone[J]. Journal of the American Chemical Society, 1926, 48: 3163-3165.
- [8] Schuette H A, Thomas R W. Normal valerolactone III. Its preparation by the catalytic reduction of levulinic acid with hydrogen in the presence of platinum oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1930, 52:

- 3010–3012.
- [9] Kyrides L P, Graver J K. Process for the production of lactones; US, 2368366[P]. 1945–01–30.
- [10] Christian R V, Brown H D, Hixon R M. Derivatives of γ -Valerolactone, 1,4-Pentanediol and 1,4-Di-(β -cyanooethoxy)-Pentane[J]. Journal of the American Chemical Society, 1947, 69: 1961–1963.
- [11] Dunlop A P, Madden J W. Process of Preparing Gamma-valerolactone; US, 2786852[P]. 1957–03–26.
- [12] Elliott D C, Feye J G. Hydrogenated 5-carbon Compound and Method of Making; US, 5883266[P]. 1999–03–16.
- [13] Chaikin S W, Brown W G. Reduction of Aldehydes, Ketones and Acid Chlorides by Sodium Borohydride[J]. Journal of the American Chemical Society, 1949, 71: 122–125.
- [14] Phiong H S, Lucien F P. Solubility of Hydrogen in α -Methylstyrene and Cumene at Elevated Pressure[J]. J Chem Eng Data, 2002, 47(3): 474–477.
- [15] Froment G F, Bischoff K B. Chemical reactor analysis and design[M]. 2nd Ed. New York: John Wiley & Sons, 1990.
- [16] Grau R J, Zgolicz P D, Gutierrez C, et al. Liquid phase hydrogenation, isomerization and dehydrogenation of limonene and derivatives with supported palladium catalysts[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999, 148(1/2): 203–214.

Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone: reaction kinetics

ZHANG JianWei FAN JinLong WU WeiZe

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Hydrogenation of levulinic acid (LA) to γ -valerolactone (GVL) has been performed in a batch reactor over a 5% Pd/C catalyst. In order to study the intrinsic kinetics of the hydrogenation reaction, the experiments were carried out under no effects of intraparticle and external diffusions. The effects of reaction temperature and hydrogen pressure on the reaction rate were investigated at temperatures from 100 to 160 °C and pressures from 1.0 to 3.0 MPa. The concentration of hydrogen in LA has been measured at pressures from 0 to 5.25 MPa and temperatures from 80 to 160 °C. It was shown that the temperature and hydrogen pressure both influence the hydrogenation reaction greatly, and the overall hydrogenation reaction rate is zero-order in levulinic acid and first-order in hydrogen. The apparent activation energy of the hydrogenation reaction is 33.0 kJ/mol. A possible mechanism and a kinetic model for the reaction have been proposed. Using the Langmuir isotherm adsorption equation with dissociative adsorption of hydrogen, we introduce a hydrogenation kinetics model, which is consistent with the experimental results.

Key words: hydrogenation; levulinic acid; γ -valerolactone; kinetics