



论文

氢气在乙酰丙酸+水+ γ -戊内酯中的溶解度樊金龙^①, 侯玉翠^②, 吴卫泽^{*①}, 张建伟^①^① 化工资源有效利用国家重点实验室; 北京化工大学, 北京 100029^② 太原师范学院化学系, 太原 030012

*通讯作者, E-mail: wzwu@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2010-4-30; 接受日期: 2010-05-31

摘要 在温度 353.2~453.2 K、压力 0.75~5.25 MPa 的条件下, 采用平衡取样的方法, 测定了氢气在不同组成(x_i 为摩尔分数)的四种液体乙酰丙酸、乙酰丙酸($x_1 = 0.37$)+水($x_2 = 0.63$)、 γ -戊内酯、乙酰丙酸($x_1 = 0.33$)+水($x_2 = 0.33$)+ γ -戊内酯($x_3 = 0.34$)中的溶解度. 根据亨利定律对实验数据进行关联, 得出不同温度下氢气在液体中的亨利系数, 通过亨利系数和温度的关系, 计算出氢气在液体中的摩尔溶解焓和摩尔溶解熵. 结果表明: 在实验温度、压力范围内, 提高温度、增加压力, 氢气在四种不同液体中的溶解度皆增大; 在温度和压力相同时, 氢气在四种液体乙酰丙酸($x_1 = 0.37$)+水($x_2 = 0.63$)、乙酰丙酸、乙酰丙酸($x_1 = 0.33$)+水($x_2 = 0.33$)+ γ -戊内酯($x_3 = 0.34$)和 γ -戊内酯中的溶解度依次增大; 氢气在四种液体中的亨利系数均随着温度的升高而减小; 氢气在四种液体中的摩尔溶解焓为正值, 摩尔溶解熵为负值.

关键词氢气
溶解度
乙酰丙酸
 γ -戊内酯
水

1 引言

乙酰丙酸(LA), 又名 4-氧化戊酸、左旋糖酸, 分子式为 $C_5H_8O_3$, 其分子中含一个羰基和一个羧基, 具有良好的反应特性, 是一种可由生物质转化得到的性质优良的新型绿色平台化合物^[1-3]. 目前, 乙酰丙酸及其衍生物在各个领域的应用已引起国内外研究者的广泛关注. 其中引人注目的是: 在钨、镍、铂等金属催化剂的作用下, 乙酰丙酸催化加氢制备 γ -戊内酯(GVL)^[4]. γ -戊内酯具有优良的化学物理性质, 被公认为是一种优良的用于全球储运的液体燃料和具有广泛用途的化学品^[5, 6]. 因此, 已有许多研究者对乙酰丙酸加氢转化为 γ -戊内酯反应进行了研究^[7-11].

加氢反应通常是在固体催化剂表面上进行的气-液-固非均相催化反应^[12]. 氢气从气相到液相, 再传递到催化剂表面, 这一传质过程对非均相催化加氢

反应非常关键. 氢气在液相中的溶解度大小对氢气在液相中的传递作用影响重大. 当氢气在液相主体中的浓度小到某一极限值时, 氢气的传质过程会成为整个加氢反应的速控步骤^[13]. Yan 等^[14]研究了乙酰丙酸催化加氢制 γ -戊内酯的反应, 结果表明: 当氢气压力增加时, 反应速率会显著加快. 因此, 模拟乙酰丙酸加氢制备 γ -戊内酯反应过程的不同阶段, 研究温度、氢气压力对氢气在不同比例的乙酰丙酸、 γ -戊内酯和水的混合液体中的溶解度的影响, 对深入研究该非均相催化加氢反应具有重要的意义.

本文针对该反应过程中不同阶段代表性的液相组成, 测定了氢气在乙酰丙酸、乙酰丙酸+水、乙酰丙酸+水+ γ -戊内酯以及 γ -戊内酯四种不同组成液体中的溶解度. 根据亨利定律对实验数据进行关联, 得到了氢气在不同温度下的亨利系数, 依据亨利系数和温度的关系, 获得了氢气在不同组成液体中的摩尔

溶解焓和摩尔溶解熵等热力学数据.

2 实验部分

2.1 原料

氢气(99.99%), 购自北京海谱气体公司. 乙酰丙酸(>99%), 购自上海晶纯化学试剂公司. 工业级 γ -戊内酯, 购自山东招远林海化工厂, 蒸馏后备用(99.95%). 超纯水, 自制.

2.2 实验装置

本文采用液相平衡取样法测定了氢气在液体中的溶解度, 实验装置示意图见图 1.

2.3 实验方法和步骤

在高压变体积可视釜中加入一定质量已知组成的乙酰丙酸(x_1)+水(x_2)+ γ -戊内酯(x_3)混合液体后快速密封, 并使用氢气吹扫高压变体积可视釜内残留的空气. 然后向高压变体积可视釜中缓慢充入氢气, 达到一定压力后关闭氢气钢瓶阀门, 启动搅拌并开始加热. 当体系的温度和压力维持恒定, 且稳定 1 h 以上, 则认为体系达到气液平衡, 记录温度和压力; 然后缓慢打开高压变体积可视釜(4)的出口阀和高压取样器(7)的入口阀, 用高压取样器取出一定质量的溶解了氢气的饱和液体, 关闭阀门. 在取样过程中首先要密切观察气液界面的移动, 确保取样结果准确, 同

时缓慢上下移动高压变体积可视釜上方的活塞杆, 以维持体系的压力恒定(波动在 ± 0.03 MPa 以内). 取出液体的质量通过感量为 1 mg 的分析天平对高压取样器(7)差重获得, 溶解氢气的量采用排水集气法测量, 即缓慢释放高压取样器(7)中的气体, 并收集在气体收集管(8)中, 读出气体收集管(8)在排气前后的体积即可得到高压取样器(7)中氢气的体积. 在常温常压下, 采用理想气体状态方程计算氢气的量, 即由式(1)计算取出的液体中所溶解的氢气摩尔数.

$$n_1 = \frac{P_0 \cdot \Delta V \cdot 10^{-3}}{R \cdot T_1} \quad (1)$$

式中: P_0 为收集管中氢气的分压, 考虑到水槽中水的蒸汽压对排水体积的影响, 氢气的分压取值为大气压减去当时水的饱和蒸汽压, 例如水槽的温度 13 $^{\circ}\text{C}$ 时, 氢气的分压为: $101.325 \text{ kPa} - 1.498 \text{ kPa} = 99.827 \text{ kPa}$, 式中 101.325 kPa 为大气压力, 1.498 kPa 为 13 $^{\circ}\text{C}$ 时水的饱和蒸汽压; ΔV 为气体收集管在排气前后体积差, mL; T_1 为水槽(9)中水的温度, K.

本文采用氢气在混合物中的摩尔分数来表述氢气的溶解度, 计算公式见式(2).

$$y_1 = \frac{n_1 \cdot (M_{\text{LA}}x_1 + M_{\text{H}_2\text{O}}x_2 + M_{\text{GVL}}x_3)}{m} \quad (2)$$

式中: M_{LA} , 乙酰丙酸的摩尔质量, g mol^{-1} ; $M_{\text{H}_2\text{O}}$, 水的摩尔质量, g mol^{-1} ; M_{GVL} , γ -戊内酯的摩尔质量, g mol^{-1} ; m 为取样质量, g; x_1 、 x_2 、 x_3 分别为混合液体中乙酰丙酸、水、 γ -戊内酯的摩尔分数.

相同条件下的氢气溶解度至少重复测定两次, 直到两次得到的实验值相差小于 2%. 改变平衡温度和平衡压力, 重复上述步骤即可测得另一温度、压力下氢气在液体中的溶解度.

为验证实验装置和实验方法的可靠性, 在测定氢气在乙酰丙酸(x_1)+水(x_2)+ γ -戊内酯(x_3)混合物中溶解度之前测定了氢气在水中的溶解度并且和美国国家标准局(NIST)网上提供的数据进行了比较. 比较结果见图 2, 其中散点代表实验测定值, 直线表示相同温度下由 NIST 提供的亨利常数计算得到的氢气在水中的溶解度. 由图 2 可见, 实验测定值和 NIST 提供的值符合的较好, 即表明我们采用的实验装置和实验方法是可靠的.

对于所研究的混合液体, 在实验温度范围内, 会

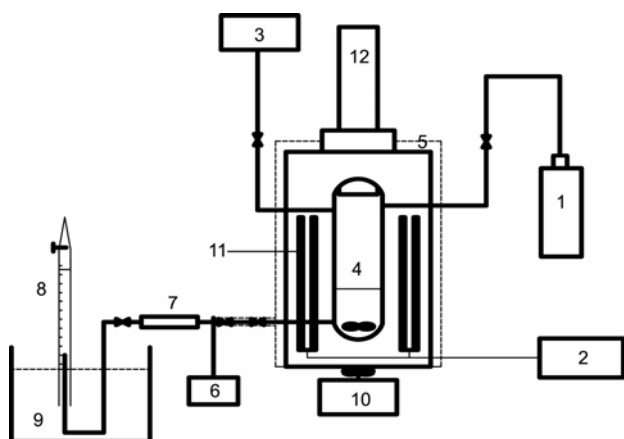


图 1 实验装置示意图. 1, 氢气钢瓶; 2, 控温装置; 3, 压力显示器; 4, 高压变体积可视釜; 5, 保温套; 6, 电加热带; 7, 高压取样器; 8, 气体收集管; 9, 水槽; 10, 磁力搅拌器; 11, 加热棒; 12, 活塞杆

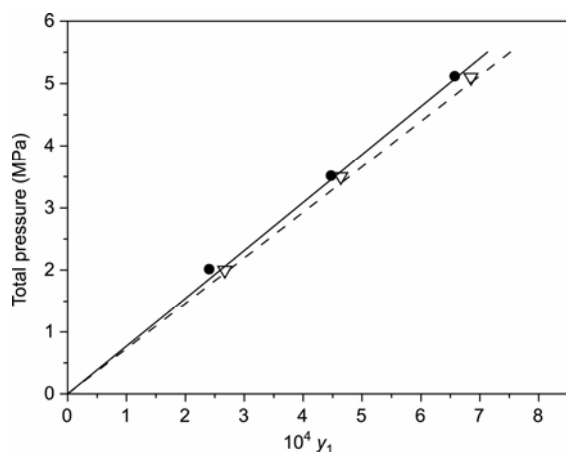


图2 实验测定氢气在水中溶解度和 NIST 提供的数据比较. ∇ , 303.3 K 实验测定值; $\bullet$, 313.3 K 实验测定值; ---, NIST 提供的 303.3 K 值; —, NIST 提供 313.3 K 值

产生一定的蒸汽压, 为了减少实验误差, 获得真实的氢气分压, 测定了乙酰丙酸(x_1)+水(x_2)+ γ -戊内酯(x_3)混合物在实验温度下的饱和蒸汽压. 方法是: 在变体积高压可视釜中加入约 5 g 已知组成的混合物, 在冰水浴中用真空泵快速抽取釜内残余的空气直至压力显示器显示为 0.00 MPa, 然后开启加热和搅拌, 待体系温度达到设定温度后, 压力显示器读数至少保持 1 h 不变, 认为体系达到气液平衡, 此时压力显示器的读数即为该混合物在平衡温度下的饱和蒸汽压. 改变温度, 待体系再次达到气液平衡后即可获得该混合物在另一平衡温度下的饱和蒸汽压.

3 结果与讨论

3.1 实验结果

不同温度、压力下氢气在乙酰丙酸(x_1)+水(x_2)+ γ -戊内酯(x_3)混合物中的溶解度见表 1. 由表 1 可见, 在温度一定时, 氢气在液体中的溶解度随着压力的升高而增大; 在压力一定时, 氢气在液体中的溶解度随着温度的升高而增加, 这与氢气在其他一些液体中的溶解度规律一致^[15-17].

根据 Vetere^[18] 提供的方法, 计算得到的乙酰丙酸和 γ -戊内酯在实验温度范围内的饱和蒸汽压均远小于 0.01 MPa, 本文中可以忽略, 所以我们只测定了乙酰丙酸($x_1 = 0.37$)+水($x_2 = 0.63$)和乙酰丙酸($x_1 = 0.33$)+水($x_2 = 0.33$)+ γ -戊内酯($x_3 = 0.34$)这两种混合液

体在实验温度下的饱和蒸汽压, 结果见表 2.

3.2 实验数据分析

3.2.1 氢气在四种不同液体中的溶解规律

许多研究结果表明^[16,17,19-22], 氢气在一些液体中的溶解度规律符合亨利定律, 即氢气在气相中的分逸度与其在液相中的浓度成正比:

$$f_{\text{H}_2}(T, P) = k_{\text{H,H}_2}(T, P) y_{\text{H}_2}(T, P) \quad (3)$$

其中, $f_{\text{H}_2}(T, P)$ 为氢气在气相中的逸度, $k_{\text{H,H}_2}(T, P)$ 为亨利系数, $y_{\text{H}_2}(T, P)$ 为氢气在液相中的摩尔分数. 在实验的温度和压力范围内, 氢气在气相中的逸度可以通过下式计算:

$$f_{\text{H}_2}(T, P) = P_{\text{H}_2} \Phi_{\text{H}_2}(T, P) \quad (4)$$

其中, 逸度系数 $\Phi_{\text{H}_2}(T, P)$ 采用 Peng-Robinson 状态方程计算. 计算结果表明所有的逸度系数都在 1.000 到 1.015 范围内, 因此本文采用氢气的分压来代替氢气逸度. 即氢气在气相中的分压与其在液相中的浓度成正比:

$$P_{\text{H}_2}(T, P) = k_{\text{H,H}_2}(T, P) y_{\text{H}_2}(T, P) \quad (5)$$

$P_{\text{H}_2}(T, P)$ 等于气相总压减去液体混合物在实验温度下的饱和蒸汽压. 对于纯的乙酰丙酸和 γ -戊内酯, 在实验温度范围内, 则忽略其饱和蒸汽压.

将不同温度、压力条件下的 $P_{\text{H}_2}(T, P)$ 和 $y_{\text{H}_2}(T, P)$ 的实验数据进行关联, 其结果见图 3. 由图 3 可见, 当温度一定时, 氢气的溶解度随着压力的增加而呈线性关系. 符合亨利定律. 由图 2 中的拟合曲线可以得到不同温度下氢气在不同组成液体中的亨利系数, 结果见表 3. 由表 3 可见, 氢气在不同液体中的亨利系数随着温度的升高而减小, 说明氢气在液体中的溶解度随着温度的升高而增大. 这与 Kumelan 等人报道的氢气在离子液体中的溶解度随温度变化规律是一致的^[23].

一定温度、压力下, 氢气在乙酰丙酸($x_1 = 0.37$)+水($x_2 = 0.63$)、乙酰丙酸、乙酰丙酸($x_1 = 0.33$)+水($x_2 = 0.33$)+ γ -戊内酯($x_3 = 0.34$)、 γ -戊内酯四种不同组成的液体中的溶解度依次增加. 仅以 353.2 K 时氢气在不同液体中溶解度和压力的关系为例来说明, 结果见图 4.

表 1 不同温度和压力下氢气在不同组成液体[乙酰丙酸(1)+水(2)+ γ -戊内酯(3)]中的溶解度

T (K)	P (MPa)	$x_1=1.0, x_2=0, x_3=0$	$x_1=0.37, x_2=0.63, x_3=0$	$x_1=0, x_2=0, x_3=1.0$	$x_1=0.33, x_2=0.33, x_3=0.34$
		$10^3 y_1$	$10^3 y_1$	$10^3 y_1$	$10^3 y_1$
353.2	0.75	1.56	0.72	2.15	1.88
	1.50	3.09	1.29	4.24	3.86
	2.25	4.68	1.98	6.45	5.68
	3.00	6.21	2.58	8.67	7.83
	3.76	7.83	3.34	10.86	9.64
	4.52	9.53	4.00	13.03	11.35
	5.25	10.86	4.63	15.13	13.19
373.2	0.75	1.58	0.80	2.33	2.30
	1.50	3.53	1.39	4.70	4.19
	2.25	5.15	2.12	7.18	6.17
	3.00	6.69	2.89	9.66	8.14
	3.76	8.44	3.66	11.99	10.26
	4.52	10.22	4.15	14.45	12.33
	5.25	11.62	5.07	16.84	14.39
393.2	0.75	1.85	0.86	2.60	2.33
	1.50	3.67	1.57	5.21	4.58
	2.25	5.40	2.41	8.48	6.75
	3.00	7.28	3.00	11.43	9.05
	3.76	9.05	3.67	14.34	11.11
	4.52	11.04	4.50	17.00	13.54
	5.25	12.78	5.37	19.64	15.89
413.2	0.75	2.10	0.66	3.26	2.42
	1.50	3.87	1.40	6.45	5.01
	2.25	5.91	2.37	9.76	7.49
	3.00	7.95	3.31	13.15	9.91
	3.76	10.09	4.17	16.22	12.26
	4.52	11.84	5.03	19.50	14.99
	5.25	13.73	5.87	22.53	17.57
433.2	0.75	2.12	0.70	3.62	2.62
	1.50	4.23	1.52	7.06	5.49
	2.25	6.27	2.64	10.44	8.17
	3.00	8.23	3.58	14.09	11.01
	3.76	10.33	4.50	17.63	13.93
	4.52	12.53	5.47	21.29	16.54
	5.25	14.63	6.42	24.82	19.41
453.2	0.75	2.24	0.75	4.21	2.81
	1.50	4.45	1.74	8.20	5.92
	2.25	6.71	2.76	12.23	9.07
	3.00	8.84	3.77	15.99	12.07
	3.76	11.22	4.81	20.32	15.35
	4.52	13.49	5.76	24.19	18.26
	5.25	15.67	6.64	28.35	21.69

表 2 不同温度下混合液体[乙酰丙酸(1)+水(2)+ γ -戊内酯(3)]的饱和蒸汽压

液体组成 T (K)	$x_1 = 0.37, x_2 = 0.63, x_3 = 0$	$x_1 = 0.33, x_2 = 0.33, x_3 = 0.34$
	$P^\ominus$ (MPa)	$P^\ominus$ (MPa)
353.2	0.01	<0.01
373.2	0.02	0.01
393.2	0.04	0.02
413.2	0.07	0.03
433.2	0.14	0.04
453.2	0.19	0.07

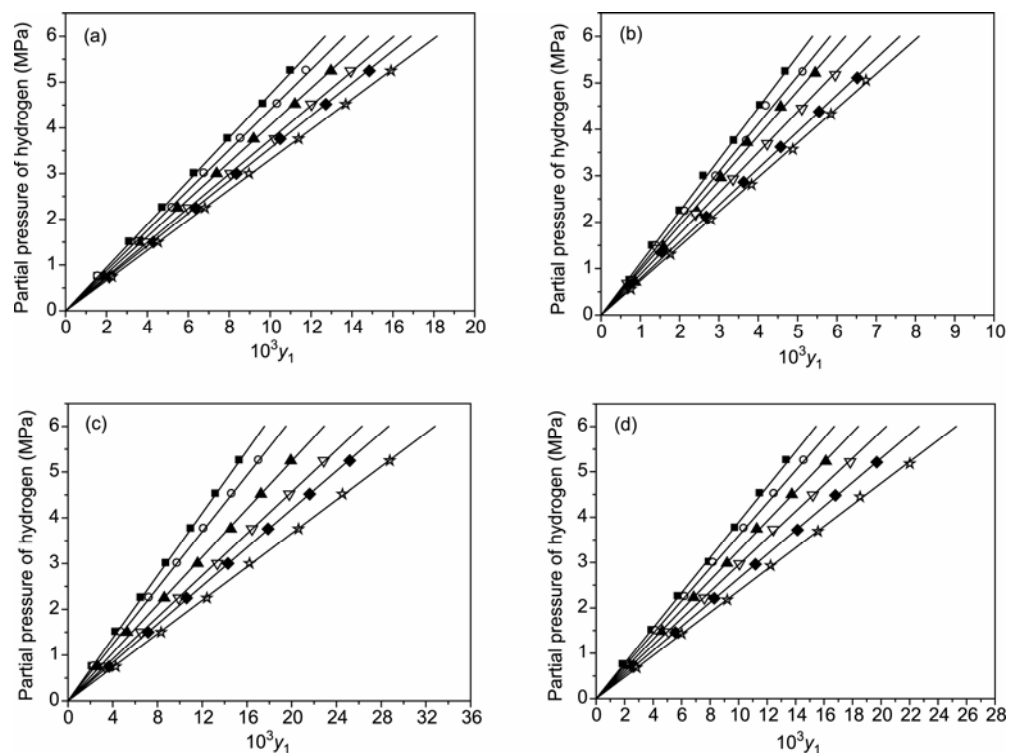


图 3 氢气在液体[乙酰丙酸(1)+水(2)+ γ -戊内酯(3)]中的溶解度与温度和压力关系. (a) 乙酰丙酸; (b) 乙酰丙酸($x_1 = 0.37$)+水($x_2 = 0.63$); (c) γ -戊内酯; (d) 乙酰丙酸($x_1 = 0.33$)+水($x_2 = 0.33$)+ γ -戊内酯($x_3 = 0.34$); 散点代表实验点: ■, 353.2 K; ○, 373.2 K; ▲, 393.2 K; ▽, 413.2 K; ◆, 433.2 K; ☆, 453.2 K. 实线表示对实验点采用亨利定律关联的结果

表 3 不同温度下氢气在不同组成液体[乙酰丙酸(1)+水(2)+ γ -戊内酯(3)]中的亨利系数

T (K)	$x_1 = 1.0, x_2 = 0, x_3 = 0$	$x_1 = 0.37, x_2 = 0.63, x_3 = 0$	$x_1 = 0, x_2 = 0, x_3 = 1.0$	$x_1 = 0.33, x_2 = 0.33, x_3 = 0.34$	$x_1 = 0, x_2 = 1.0, x_3 = 0$
	k_H (MPa)	k_H (MPa)	k_H (MPa)	k_H (MPa)	k_H (MPa)
353.2	473.1	1114.8	341.9	388.6	9237.3 ^{a)}
373.2	439.5	1028.4	307.9	359.1	9965.3 ^{a)}
393.2	405.5	964.7	262.0	326.1	10668.1 ^{a)}
413.2	374.0	876.0	228.3	294.7	11345.4 ^{a)}
433.2	355.4	789.7	209.3	264.9	11997.2 ^{a)}
453.2	330.6	741.3	182.9	237.4	12624.1 ^{a)}

a) 代表 NIST 网上提供的氢气在水中的亨利系数

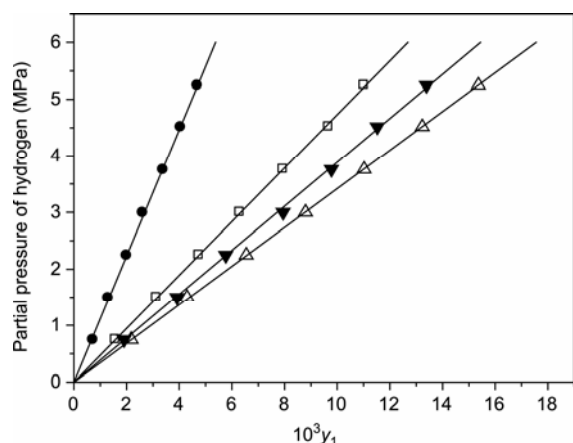


图4 353.2 K时氢气在不同液体中的溶解度与压力的关系。●, 乙酰丙酸($x_1 = 0.37$)+水($x_2 = 0.63$); □, 乙酰丙酸; ▼, 乙酰丙酸($x_1 = 0.33$)+水($x_2 = 0.33$)+ γ -戊内酯($x_3 = 0.34$); ▲, γ -戊内酯

依据美国国家标准局(NIST)网上提供的氢气在水中的亨利系数(见表3), 估算出氢气在水中的溶解度, 该值小于相同条件下氢气在乙酰丙酸中的溶解度的十分之一, 因此相同条件下氢气在乙酰丙酸($x_1 = 0.37$)+水($x_2 = 0.63$)混合物中的溶解度小于氢气在乙酰丙酸中的溶解度是不难理解的。相同条件下氢气在 γ -戊内酯中的溶解度大于氢气在乙酰丙酸中的溶解度, 可能是由于氢气与极性较弱的 γ -戊内酯分子之间的作用力大于氢气与极性较强的乙酰丙酸分子之间的作用力的缘故。

另外, 依据氢气在这四种不同组成的液体中的溶解度的变化顺序, 可知在乙酰丙酸加氢生成 γ -戊内酯反应过程中氢气在液相中的溶解度是逐渐增大的。

3.2.2 氢气溶解过程的热力学焓变和熵变

表示气体在液体中溶解能力的热力学性质——亨利系数只与温度有关^[23, 24]。亨利系数与温度的关系可以用式(6)表示:

$$\ln k_H = \frac{\Delta H_s}{RT} - \frac{\Delta S_s}{R} \quad (6)$$

式中 k_H 是亨利系数, MPa; R 是气体常数, 取 $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; T 为温度, K; ΔH_s 是氢气在液体中摩尔溶解焓, J mol^{-1} ; ΔS_s 是氢气在液体中的摩尔溶解熵, $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。以 $\ln k_H$ 对 $1/T$ 作图, 结果见图5。由图5可见, 在实验温度范围内, 氢气在不同液体中的亨利系数和温度的关系与式(6)吻合得很好。由斜率和外

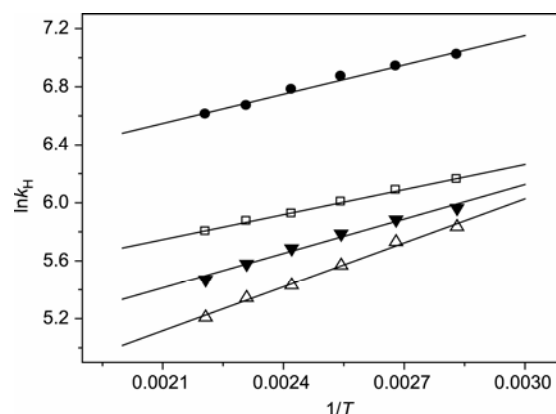


图5 氢气在不同液体中的亨利系数和温度之间的关系。●, 乙酰丙酸($x_1 = 0.37$)+水($x_2 = 0.63$); □, 乙酰丙酸; ▼, 乙酰丙酸($x_1 = 0.33$)+水($x_2 = 0.33$)+ γ -戊内酯($x_3 = 0.34$); ▲, γ -戊内酯。

延截距可计算出 ΔH_s 和 ΔS_s , 计算结果列于表4。由表4可见, 氢气在这些液体中的 ΔH_s 为正值, 即在等压条件下, 氢气在液体中的溶解过程为吸热过程, 体系的温度升高对溶解过程是有利的, 这与氢气在这些液体中的溶解度随着温度的升高而增大是一致的; 氢气在这些液体中的 ΔS_s 为负值, 即氢气在液体中的溶解过程是一个熵减小的过程。

由表4可知在实验温度、压力范围内氢气溶解在液体中的摩尔溶解焓和摩尔溶解熵是与温度和压力无关的常数。结合亨利定律表达式(5)和亨利定律与温度与之间的关系式(6)可以得到在本实验温度、压力范围内氢气在液体中的溶解度与温度和气相中氢气的分压的关系式为:

$$y_{H_2}(T, P) = \frac{P_{H_2}}{\exp\left(\frac{\Delta H_s}{RT} - \frac{\Delta S_s}{R}\right)} \quad (7)$$

式中, $y_{H_2}(T, P)$ 是氢气在液体中的溶解度(摩尔分数); P_{H_2} 是气相氢气分压, MPa; ΔH_s 是氢气在液体中摩尔

表4 氢气在液体[乙酰丙酸(1)+水(2)+ γ -戊内酯(3)]中的摩尔溶解焓和摩尔溶解熵

	$\Delta H_s (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S_s (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$
$x_1 = 1.0, x_2 = 0, x_3 = 0$	4.78	-37.74
$x_1 = 0.37, x_2 = 0.63, x_3 = 0$	5.59	-42.70
$x_1 = 0, x_2 = 0, x_3 = 1.0$	8.41	-24.89
$x_1 = 0.33, x_2 = 0.33, x_3 = 0.34$	6.57	-31.21

溶解焓, J mol^{-1} ; ΔS_s 是氢气在液体中的摩尔溶解熵, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$. 本文中, 氢气溶解在不同液体中的摩尔溶解焓和摩尔溶解熵见表 4.

4 结论

采用平衡液相取样的方法, 在温度为 353.2 ~ 453.2 K, 压力为 0.75 ~ 5.25 MPa 范围内测定了氢气在乙酰丙酸、乙酰丙酸($x_1 = 0.37$)+水($x_2 = 0.63$)、 γ -戊

内酯、乙酰丙酸($x_1 = 0.33$)+水($x_2 = 0.33$)+ γ -戊内酯($x_3 = 0.34$)中的溶解度. 实验发现: 氢气在这些液体中的溶解度随着温度和压力的升高而增大; 温度、压力相同时, 氢气在乙酰丙酸($x_1 = 0.37$)+水($x_2 = 0.63$)、乙酰丙酸、乙酰丙酸($x_1 = 0.33$)+水($x_2 = 0.33$)+ γ -戊内酯($x_3 = 0.34$)和 γ -戊内酯中的溶解度是依次增大的. 氢气在这些混合液体中的溶解规律亦符合亨利定律. 计算得到氢气在不同液体溶解过程的摩尔溶解焓为正值, 摩尔溶解熵为负值.

致谢 本工作得到北京市自然科学基金(2082017)和教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-08-0710)资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 Fitzpatrick SW. Production of levulinic acid from carbohydrate-containing materials. US Patent, 5 608 105, 1997-03-04
- 2 蔡磊, 吕秀阳, 何龙, 刘昕, 任其龙. 新平台化合物乙酰丙酸化学与应用. 化工时刊, 2004, 18: 1—4
- 3 Farnleitner L, Stückler H, Kaiser H, Kloimstein E. Process for the preparation of storage-stable Levulinic acid. US Patent, 5 189 215, 1993-02-23
- 4 Mehdi H, Fábos V, Tuba R, Bodor A, Mika LT, Horváth IT. Integration of homogeneous and heterogeneous catalytic processes for a multi-step conversion of biomass: From sucrose to levulinic acid, γ -valerolactone, 1,4-pentanediol, 2-methyl-tetrahydrofuran, and alkanes. *Top Catal*, 2008, 48: 49—54
- 5 Horváth IT, Mehdi H, Fábos V, Boda L, Mika LT. γ -Valerolactone—a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals. *Green Chem*, 2008, 20: 238—242
- 6 Lange JP, Vestering JZ, Haan RJ. Towards “bio-based” nylon: Conversion of γ -valerolactone to methyl pentenoate under catalytic distillation conditions. *Chem Commun*, 2007, 33: 3488—3490
- 7 Schuette HA, Sah PPT. Normal valerolactone. *J Am Chem Soc*, 1926, 48: 3163—3165
- 8 Schuette HA, Thomas RW. Normal valerolactone. III Its preparation by the catalytic reduction of levulinic acid with hydrogen in the presence of platinum oxide. *J Am Chem Soc*, 1930, 52: 3010—3012
- 9 Chaikin SW, Brown WG. Reduction of aldehydes, ketones and acid chlorides by sodium borohydride. *J Am Chem Soc*, 1949, 71: 122—125
- 10 Bourne RA, Stevens JG, Ke J, Poliakoff M. Maximising opportunities in supercritical chemistry: The continuous conversion of levulinic acid to γ -valerolactone in CO_2 . *Chem Commun*, 2007, 44: 4632—4634
- 11 Manzer LE, Hutchenson KW. Production of 5-methyl-dihydro-furan-2-one from levulinic acid in supercritical media. US Patent, 2 004 025 438 4, 2004-12-16
- 12 Gates BC, Katzer JR, Schuit GCA. *Chemistry of Catalytic Processes*. New York: McGraw-Hill, 1979
- 13 Ramachandran PA, Chaudhari RV. *Three-Phase Catalytic Reactor*. New York: Gordon and Breach, 1983
- 14 Yan ZP, Lin L, Liu SJ. Synthesis of γ -valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid over Ru/C catalyst. *Energy & Fuels*, 2009, 23: 3853—3858
- 15 赵亮富, 赵玉龙, 吕朝晖, 张碧江. 氢气和一氧化碳在混二甲苯中的溶解度. 化学反应工程与工艺, 2000, 16: 396—400
- 16 Kumelan J, Kamps APS, Tuma D, Maurer G. Solubility of H_2 in the ionic liquid [hmim][TF_2N]. *J Chem Eng Data*, 2006, 51: 1364—1367
- 17 Kumelan J, Tuma D, Verevkin SP, Maurer G. Solubility of hydrogen in the cyclic alkylene ester 1,2-butylene carbonate. *J Chem Eng Data*, 2008, 53: 2844—2850
- 18 Vetere A. An empirical correlation for the calculation of vapour pressures of pure compounds. *Chem Eng J*, 1986, 32: 77—86
- 19 Riazi MR, Roomi YA. A method to predict solubility of hydrogen in hydrocarbons and their mixtures. *Chem Engineering Sci*, 2007, 62: 6649—6658
- 20 Kim KJ, Way TR, Feldman KT, Razani A. Solubility of hydrogen in octane, 1-octanol, and squalane. *J Chem Eng Data*, 1997, 42: 214—215
- 21 Tsuji T, Hiaki T, Itoh N. Hydrogen solubility of mixed naphthenes and aromatics for a new hydrogen storage medium in fuel cell system. *Fluid Phase Equilib*, 2007, 261: 375—381
- 22 Safamirzaei M, Modarress H, Mohsen-Nia M. Modeling the hydrogen solubility in methanol, ethanol, 1-propanol and 1-butanol. *Fluid Phase Equilib*, 2010, 289: 32—39
- 23 Kumelan J, Kamps APS, Tuma D, Maurer G. Solubility of H_2 in the ionic liquid [bmim][PF_6]. *J Chem Eng Data*, 2006, 51: 11—14
- 24 Ronze D, Fongarland P, Pitault I, Forissier M. Hydrogen solubility in straight run gasoil. *Chem Engineering Sci*, 2002, 57: 547—553

Solubility of hydrogen in liquid mixtures of levulinic acid + water + γ -valerolactone

FAN JinLong¹, HOU YuCui², WU WeiZe¹ & ZHANG JianWei²

¹ State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering; Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

² Department of Chemistry, Taiyuan Normal University, Taiyuan 030012, China

Abstract: The solubility of hydrogen in the liquid phase of hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone is an important parameter that influences the rate of the hydrogenation reaction in three-phase catalytic hydrogenation. The solubility of hydrogen in the liquid mixtures of levulinic acid + water + γ -valerolactone has been measured at pressures from 0.75 to 5.25 MPa and temperatures from 353.2 to 453.2 K based on analytical method using a high-pressure variable volume view cell. The result shows that the solubility of hydrogen increases with the elevation of pressure and temperature. The solubility of hydrogen in different liquids increases in the following order: levulinic acid ($x_1 = 0.37$) + water ($x_2 = 0.63$) < levulinic acid < levulinic acid ($x_1 = 0.33$) + water ($x_2 = 0.33$) + γ -valerolactone ($x_3 = 0.34$) < γ -valerolactone. The solubility of hydrogen in the liquid of this three-phase catalytic hydrogenation reaction increases with the process of the chemical reaction. An extension of Henry's law was employed to correlate the hydrogen solubility data. The Henry's law constants were obtained, and they decrease with the increase of temperature. The molar enthalpy of hydrogen solution is positive from 4.78 to 8.41 kJ mol⁻¹ and the molar entropy of hydrogen solution is negative from -42.70 to -24.89 J mol⁻¹ K⁻¹.

Keywords: hydrogen, solubility, levulinic acid, γ -valerolactone, water, enthalpy of solution