

EDN: OETGXP

УДК 541.138: 547.484.451

Optimization of the Process of Electrochemical Conversion of Levulinic Acid to Valeric Acid on a Lead Electrode in Acetonitrile

Dmitriy V. Zimonin^{*a, b, d},

Nikolay D. Kuzin^b, Anna I. Lykova^b,

Diana A. Masharova^c, Galina V. Burmakina^a

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”*

^b*Siberian Federal University*

^c*Reshetnev Siberian State University of Science and Technology*

^d*Krasnoyarsk State Agrarian University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 10.07.2024, received in revised form 04.08.2024, accepted 05.08.2024

Abstract. Electrocatalytic hydrogenation of levulinic acid (LA) was a promising strategy for the synthesis of valuable chemicals and high-energy liquid fuels under ambient conditions. The influence of the conditions for the electrochemical conversion of LA into valeric acid (VA) on a lead electrode were studied. Using the method of mathematical optimization using PFE type 3*2*2 and the Statgraphics Centurion XVI software package, optimal conditions were established that ensure a VC yield of 50 % with a levulinic acid conversion of 70 %: electrolysis duration – 3 hours, C(HBF₄) = 4 mM at an electrolysis potential of 1.09 V. The products of electrochemical conversion of LA were confirmed by HPLC on a Shimadzu LC/MS-2020 quadrupole chromatograph.

Keywords: electrochemistry, optimization, levulinic acid, reduction, lead electrode, acetonitrile, valeric acid.

Acknowledgment. This work was conducted within the framework of the budget project FWES-2021–0012 for Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: zimonind89@mail.ru

Citation: Zimonin D. V., Kuzin N. D., Lykova A. I., Masharova D. A., Burmakina G. V. Optimization of the process of electrochemical conversion of levulinic acid to valeric acid on a lead electrode in acetonitrile. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(3), 429–437. EDN: OETGXP



Оптимизация процесса электрохимической конверсии левулиновой кислоты в валериановую кислоту на свинцовом электроде

Д. В. Зимонин^{а, б, г}, Н. Д. Кузин^б,
А. И. Лыкова^б, Д. А. Машарова^в, Г. В. Бурмакина^а
^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
^бСибирский федеральный университет
^вСибГУ им. М. Ф. Решетнева
^гКрасноярский государственный аграрный университет
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Электрокаталитическое гидрирование левулиновой кислоты (ЛК), полученной из биомассы, является многообещающей стратегией синтеза ценных химических веществ и высокоэнергетических жидких топлив в условиях окружающей среды. В работе изучено влияние условий проведения электрохимической конверсии ЛК в валериановую кислоту (ВК) на свинцовом электроде. Методом математической оптимизации с использованием ПФЭ типа 3*2*2 и пакета программ Statgraphics Centurion XVI установлены оптимальные условия, обеспечивающие выход ВК 50 % с конверсией левулиновой кислоты 70 %: продолжительность электролиза – 3 ч, концентрация HBF_4 – 4 ммоль/л при потенциале электролиза 1.09 В. Продукты электрохимической конверсии ЛК подтверждены методом ВЭЖХ на квадрупольном хроматографе Shimadzu LC/MS-2020.

Ключевые слова: электрохимия, оптимизация, левулиновая кислота, восстановление, свинцовый электрод, ацетонитрил, валериановая кислота.

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES-2021–0012).

Цитирование: Зимонин Д. В., Кузин Н. Д., Лыкова А. И., Машарова Д. А., Бурмакина Г. В. Оптимизация процесса электрохимической конверсии левулиновой кислоты в валериановую кислоту на свинцовом электроде. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(3). С. 429–437. EDN: OETGXP

Введение

В последнее время в связи с истощением запасов ископаемого топлива и обострением загрязнения окружающей среды все большее внимание уделяется возобновляемому сырью [1]. Особый интерес представляет лигноцеллюлозная биомасса, полученная из растительного сырья, благодаря наличию большого количества его в природе и относительно низкой стоимости. Одним из основных продуктов кислотного каталитического гидролиза лигноцеллюлозной биомассы является леулиновая кислота (ЛК). Дальнейшие превращения ЛК позволяют получать ценные химические вещества и высокоэнергетические жидкие топлива [2–5], в том числе и валериановую кислоту (ВК) [6]. Производные валериановой кислоты используются для приготовления ароматизаторов, хладагентов, синтеза валератов, *n*-октана, валерианового ангидрида и других продуктов переработки (ВК) [7].

Традиционные методы конверсии леулиновой кислоты основаны на каталитических процессах гидрирования, которые включают поступление водорода извне при высоких давлениях и температурах в реакторе периодического действия с использованием газообразного H_2 или органических растворителей в качестве источника водорода [8–15]. Альтернативным и перспективным методом конверсии ЛК является метод электрокаталитического гидрирования (ЭКГ), который позволяет проводить процессы в мягких условиях: низких рабочих температуре и давлении [6, 7, 16–18]. При этом селективность по целевым продуктам можно контролировать, регулируя потенциал/ток ячейки, плотность тока, температуру, pH электролита и т.д. [19].

Электрохимическое восстановление ЛК подробно изучено в водных растворах на различных электродных материалах [6, 16–23]. Показано, что наиболее эффективным из всех изученных в литературе электродов для электросинтеза валериановой кислоты является свинцовый электрод. Хорошая конверсия ЛК (93 %) и селективность по ВК (94 %) с эффективностью Фарадея 46 % могут быть достигнуты на Pb электроде в 0.5 М H_2SO_4 электролите, содержащем 0.2 М ЛК, при приложенном напряжении -1.8 В (относительно Ag/AgCl) в течение 4 часов [6]. Однако из-за конкуренции расщепления воды с образованием молекулярного водорода ЭКГ леулиновой кислоты в водном растворе часто приводит к низкой фарадеевской эффективности. При использовании органических растворителей электричество практически полностью расходуется на восстановление целевого продукта. Кроме того, более широкая рабочая область потенциалов в неводных средах позволяет определять электрохимические характеристики соединений [24, 25], необходимые для исследования механизмов электрохимической конверсии ЛК. С практической точки зрения использование органических растворителей позволяет получать биотопливо непосредственно в неводной среде [3, 16, 22, 23, 25, 26].

Ранее в работе [27] нами был изучен механизм восстановления ЛК в различных органических и водно-органических средах. Показано, что в водных растворах изучение механизма и определение оптимального значения потенциала электролиза затруднено, в отличие от органических сред. Кроме того, исследование механизма превращения ЛК на различных электродах в органической среде позволило объяснить: почему свинцовый электрод является наиболее эффективным электродом для конверсии ЛК в валериановую кислоту.

Целью настоящей работы являлась оптимизация процесса электрохимической конверсии леулиновой кислоты в валериановую кислоту на свинцовом электроде в органической среде.

Экспериментальная часть

Электрохимическое превращение леволиновой кислоты (Sigma Aldrich) в ацетонитриле проведено на потенциостате IPC PRO-M, используя трехэлектродную ячейку, включающую рабочий – свинцовый (Pb) ($S = 50 \text{ мм}^2$) электрод, вспомогательный – платиновую спираль, под аргоном. Электродом сравнения служила платиновая спираль, помещенная в стеклянную трубку с пористым фильтром. В качестве фонового электролита использовали 0.1 М тетраэтиламмоний тетрафторборат (Et_4NBF_4 [$\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$]). В качестве донора протона применяли раствор комплекса тетрафторборной кислоты с диэтиловым эфиром $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}^1$ (Sigma Aldrich) в ацетонитриле, который часто используется в органических растворителях с фоновым электролитом, содержащим анион $[\text{BF}_4]^-$. Мешающее влияние кислорода устраняли барботированием аргона через раствор пробы в течение 30 минут. Аргон использовали с целью постоянного перемешивания пробы при проведении электролиза при контролируемом потенциале (ЭКП) в течение 2–3 часов.

Продукты гидрирования ЛК после ЭКП анализировали методом ВЭЖХ на квадрупольном хроматографе Shimadzu LC/MS-2020 с колонкой RAPTOR ARC-18 100 (диаметр 2.1 мм, зернистость 0.1 мм, длина 100 мм) в изократическом режиме при температуре 40 °С термостата. Записывали при прямом вводе образца с концентрацией 2 ммоль/л в ацетонитриле и подвижной фазой ацетонитрил-вода (60:40), подаваемой хроматографом со скоростью 0,1 мл/мин.

Степень конверсии леволиновой кислоты и выход ВК рассчитывали согласно уравнениям (1), (2):

$$\chi_{\text{ЛК}} = \frac{c_{\text{ЛК},0} - c_{\text{ЛК}}}{c_{\text{ЛК},0}} \cdot 100\%; \quad (1)$$

$$Y_{\text{ВА}} = \frac{c_{\text{ВА}}}{c_{\text{ЛК},0}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где $\chi_{\text{ЛК}}$ – конверсия ЛК, мол.%; $c_{\text{ЛК},0}$ – начальная концентрация ЛК, ммоль/л; $c_{\text{ЛК}}$ – текущая концентрация ЛК, ммоль/л; $Y_{\text{ВА}}$ – выход ВК, мол.%; $S_{\text{ВК}}$ – селективность по отношению к ВК, %.

Результаты и обсуждение

Ранее в работе [27] для определения продуктов конверсии ЛК проводили электролиз при контролируемом потенциале на свинцовом электроде при потенциале от –0.80 до –1.30 В в течение 1.0–2.5 часов с варьированием концентрации донора протонов HBF_4 в соотношении 1:1 и 1:2 и дальнейшей идентификацией полученных соединений методом ВЭЖХ. Результаты конверсии ЛК ~ 70 % показали, что условия электролиза близки к оптимальным. В продолжение исследований в этой работе в качестве независимых переменных использовали три фактора: концентрация HBF_4 , продолжительность реакции, потенциал электролиза. Концентрацию HBF_4 и продолжительность реакции варьировали на двух уровнях (2 ммоль/л и 4 ммоль/л; 2 и 3 часа соответственно). Потенциал электролиза варьировали на 3 уровнях (–1.0, –1.1, –1.2 В). Результат процесса характеризовали выходным параметром: массовой долей выхода валериановой кислоты. Обозначения переменных приведены в табл. 1.

Для математической обработки и оптимизации процесса электрохимической конверсии ЛК использовали результаты экспериментов, приведенные в табл. 2.

¹ далее HBF_4

Таблица 1. Обозначения независимых переменных (факторов) и выходных параметров (результатов опытов)

Table 1. Designations of independent variables (factors) and output parameters (experimental results)

Факторы и параметры	Обозначения	
	в тексте и на рисунках	в уравнениях
Потенциал электролиза, В	C	X_1
C(HBF ₄), мМ	E ₀	X_2
Продолжительность электролиза, ч	t _e	X_3
Выход ВК, %	Y	Y

Таблица 2. Анализ продуктов электрохимической конверсии леволиновой кислоты до валериановой на свинцовом электроде (C(ЛК) = 2 мМ, n = 3, P = 0.95)

Table 2. Analysis of the products of electrochemical conversion of levulinic acid to valeric acid on a lead electrode (C(LA) = 2 mM, n = 3, P = 0.95)

№	Условия электролиза			Конверсия ЛК (%)	Выход ВК (%)
	E _c ^[a] , В	C(HBF ₄), мМ	t _e ^[б] , ч		
1	-1.0	2	2.0	46	36
2	-1.1	2	2.0	28	27
3	-1.2	2	2.0	41	20
4	-1.0	2	3.0	35	25
5	-1.1	2	3.0	27	26
6	-1.2	2	3.0	55	19
7	-1.0	4	2.0	59	32
8	-1.1	4	2.0	65	39
9	-1.2	4	2.0	51	22
10	-1.0	4	3.0	70	49
11	-1.1	4	3.0	69	48
12	-1.2	4	3.0	60	47

[a] E_c – потенциал электролиза, [б] t_e, h – время электролиза.

Математическую обработку выполнили с использованием пакета прикладных программ Statgraphics Centurion XVI, блок DOE (Design of Experiment). План эксперимента – комбинированный разноразмерный (Users Design). В качестве оценки эффективности соответствующих источников дисперсии использовали дисперсионные отношения F (средние квадраты соответствующих источников дисперсии к среднему квадрату остатка). Полученные статистические характеристики представлены в табл. 3.

Дисперсионный анализ выявил существенное влияние на выход ЛК всех трех главных эффектов X_1 , X_2 и X_3 а также их функций X_1X_3 , X_2X_3 и X_1^2 (табл. 3). Об этом свидетельствуют высокие значения дисперсионных отношений F и низкие уровни значимости P (в данном исследовании принят критический уровень $P = 0.15$, соответствующий доверительной вероятности 85 %). Вклад дисперсии, вносимой квадратичной функцией X_1X_2 в полную дисперсию выходного параметра Y, сравнительно невелик. Однако его удаление приводит к значительным отклонениям в результатах, предсказанных моделью.

Таблица 3. Результаты дисперсионного анализа выходного параметра Y

Table 3. Results of the analysis of variance of the output parameter Y

Источники дисперсии	Выходные параметры	
	выход, % масс, Y	
	Статистические характеристики	
	дисперсионные отношения	уровни значимости
	F	P
X ₁ : E ₃	7.35	0.05
X ₂ : C(HBF ₄)	30.56	0.01
X ₃ : t _e	5.47	0.08
X ₁ ²	1.80	0.10
X ₁ X ₂	0.82	0.15
X ₁ X ₃	1.97	0.11
X ₂ X ₃	19.55	0.01
Число степеней свободы	3	
R ²	94.4	

Зависимость выхода ВК от переменных факторов процесса аппроксимирована уравнением регрессии второго порядка:

$$Y = -140.5 - 599.3 X_1 - 36.4 X_2 - 75.5 X_3 - 360.0 \times X_1^2 + 14.0 X_1 X_2 + 43.5 X_1 X_3 + 11.2 X_2 X_3 \quad (3)$$

О качестве аппроксимации можно сделать вывод на основании данных, приведенных на рис. 1, на котором прямая линия соответствует прогнозируемым по математической модели значениям выходного параметра Y, а точки – результатам эксперимента. Близость точек к прямой подтверждает удовлетворительные прогностические свойства математической модели.

Качество аппроксимации характеризуется также коэффициентом детерминации R^2_{adj} , близким по смыслу к коэффициенту множественной корреляции между выходным параметром

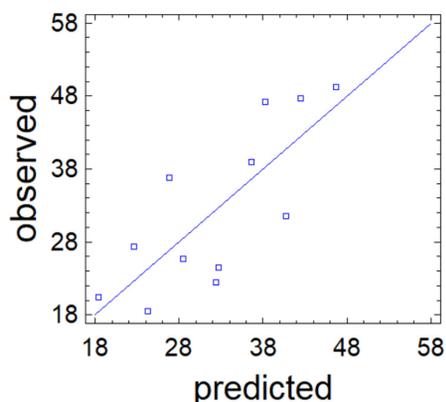


Рис. 1. Сравнение экспериментальных значений выхода ВК с прогнозом по математической модели

Fig. 1. Comparison of experimental values of the VA yield with the prediction from the mathematical model

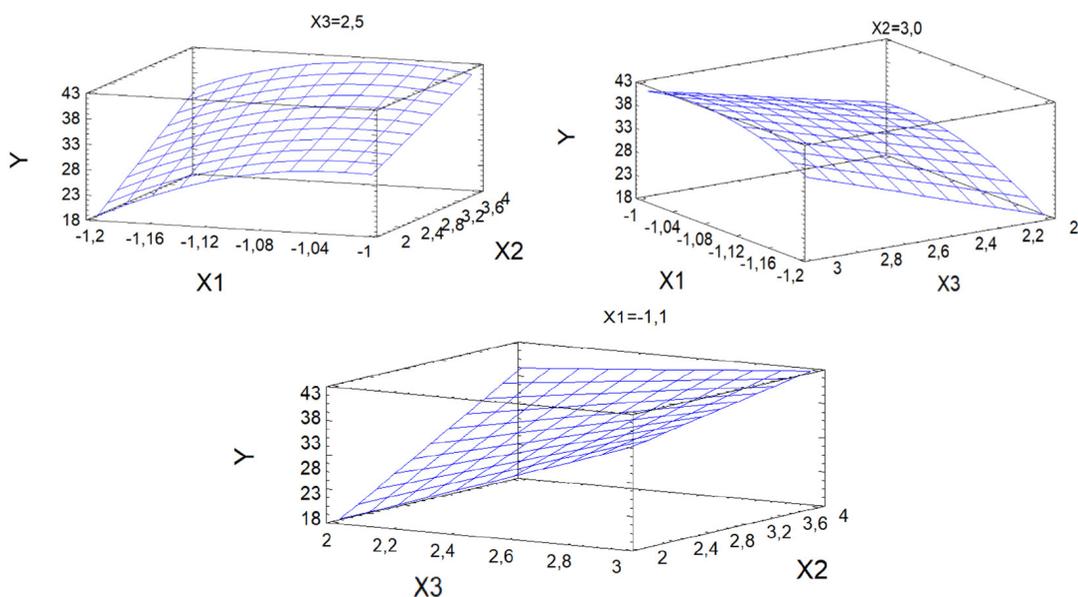


Рис. 2. Поверхность отклика выходного параметра – выхода ВК (Y) от переменных факторов процесса: потенциал электролиза (X1), $C(\text{HBF}_4)$ (X2) и продолжительности электролиза (X3)

Fig. 2. Response surface of the output parameter – output VA (Y) from variable process factors: electrolysis potential (X1), $C(\text{HBF}_4)$ (X2) and electrolysis duration (X3)

Y_1 и независимыми переменными. В рассматриваемой задаче R^2_{adj} имеет хорошее значение, равное 94.4 %, при достаточном числе степеней свободы, что также свидетельствует о хорошем качестве аппроксимации и подтверждает адекватность уравнения (1) результатам наблюдений.

Математическая модель использована для графического отображения зависимости выходного параметра Y от переменных факторов $C(\text{HBF}_4)$, t_s и E_s в виде поверхностей отклика (рис. 2).

Максимальное прогнозируемое значение 50.4 % в изученной области факторного пространства достигается, согласно вычислениям по математической модели (1), в точке, соответствующей следующим значениям переменных факторов: концентрация $\text{HBF}_4 = 4$ ммоль/л, продолжительность $t_s = 3$ часа, потенциал электролиза $E_s = -1.09$ В.

Заключение

Изучено влияние условий проведения электрохимической конверсии левоулиновой кислоты на выход валериановой кислоты в ацетонитриле на Pb электроде. В результате экспериментально-статистического анализа получены математические модели, описывающие влияние условий на изученный процесс. На основании математического моделирования установлено, что проведение электролиза при контролируемом потенциале ($E_s = -1.09$ В) при продолжительности 3 часа в присутствии донора протонов HBF_4 с концентрацией 4 ммоль/л является оптимальными условиями синтеза валериановой кислоты с выходом 50 % и конверсией левоулиновой кислоты в 70 %.

Список литературы / References

- [1] Serrano-Ruiz J.C., Dumesic J.A. Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels. *Energy Environ. Sci.* 2011, Vol. 4, P. 83–99.
- [2] Prabhu P., Wan Y., Lee J.-M. Electrochemical conversion of biomass derived products into high-value chemicals. *Matter* 2020, Vol. 3, P. 1162–1177.
- [3] Bozell J.J., Petersen G.R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates – the US Department of Energy’s “Top 10” revisited. *Green Chem.* 2010, Vol. 12, P. 539–554.
- [4] Luo W., Deka U., Beale A. M., van Eck E. R. H., Bruijninx P. C. A., Weckhuysen B. M. Ruthenium-catalyzed hydrogenation of levulinic acid: Influence of the support and solvent on catalyst selectivity and stability. *J. Catal.* 2013, Vol. 301, P. 175–186.
- [5] Serrano-Ruiz J.C., Wang D., Dumesic J. A. Catalytic upgrading of levulinic acid to 5-nonanone. *Green Chem.* 2010, Vol. 12, P. 574–577.
- [6] Bisselink R.J.M., Crockatt M., Zijlstra M., Bakker I.J., Goetheer E., Slaghek T.M., van Es D.S. Identification of more benign cathode materials for the electrochemical reduction of levulinic acid to valeric acid. *ChemElectroChem* 2019, Vol. 6(13), P. 3285–3290.
- [7] Du Y., Chen X., Qi J., Wang P., Liang C. Synthesis of valeric acid by selective electrocatalytic hydrogenation of biomass-derived levulinic acid. *Catalysts* 2020, Vol. 10, P. 692.
- [8] Sun P., Gao G., Zhao Z., Xia C., Li F. Stabilization of cobalt catalysts by embedment for efficient production of valeric biofuel. *ACS Catal.* 2014, Vol. 4, P. 4136–4142.
- [9] Hirayama J., Orłowski I., Iqbal S., Douthwaite M., Ishikawa S., Miedziak P.J., Bartley J.K., Edwards J., He Q., Jenkins R.L., Murayama T., Reece C., Ueda W., Willock D.J., Hutchings G.J. The effects of dopants on the Cu–ZrO₂ catalysed hydrogenation of levulinic acid. *J. Phys. Chem. C.* 2019, Vol. 123(13), P. 7879–7888.
- [10] Wang S., Huang H., Dorcet V., Roisnel T., Bruneau C., Fischmeister C. Efficient iridium catalysts for base-free hydrogenation of levulinic acid. *Organometallics* 2017, Vol. 36(16), P. 3152–3162.
- [11] Yun W.-C., Yang M.-T., Lin K.-Y.A. Water-born zirconium-based metal organic frameworks as green and effective catalysts for catalytic transfer hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone: critical roles of modulators. *J. Col. Int. Sci.* 2019, Vol. 543, P. 52–63.
- [12] Gundeboina R., Gadasandula S., Velisoju V.K., Gutta N., Kotha L.R., Aytam H.P. Ni-Al-Ti hydrotalcite based catalyst for the selective hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ -valerolactone. *Chem. Sel.* 2019, Vol. 4(1), P. 202–210.
- [13] Gundekari S., Srinivasan K. Hydrous ruthenium oxide: A new generation remarkable catalyst precursor for energy efficient and sustainable production of γ -valerolactone from levulinic acid in aqueous medium. *Appl. Cat. A: Gen.* 2019, Vol. 569, P. 117–125.
- [14] Li S., Wang Y., Yang Y., Chen B., Tai J., Liu H., Han B. Conversion of levulinic acid to γ -valerolactone over ultra-thin TiO₂ nanosheets decorated with ultrasmall Ru nanoparticle catalysts under mild condition. *Green Chem.* 2019, Vol. 21(4), P. 770–774.
- [15] Yi Y., Liu H., Xiao L.-P., Wang Bo, Song G. Highly efficient hydrogenation of levulinic acid into γ -valerolactone with an iron pincer complex. *ChemSusChem.* 2018, Vol. 11(9), P. 1474–1478.

- [16] Xin L., Zhang Z., Qi J., Chadderdon D.J., Qiu Y., Warsko K. M., Li W. Electricity storage in biofuels: selective electrocatalytic reduction of levulinic acid to valeric acid or γ -valerolactone. *ChemSusChem* 2013, Vol. 6, P. 674–686.
- [17] Qiu Y., Xin L., Chadderdon D.J., Qi J., Liang C., Li W. Integrated electrocatalytic processing of levulinic acid and formic acid to produce biofuel intermediate valeric acid. *Green Chem.* 2014, Vol. 16, P. 1305–1315.
- [18] Dos Santos T.R., Nilges P., Sauter W., Harnisch F., Schroder U. Electrochemistry for the generation of renewable chemicals: electrochemical conversion of levulinic acid. *RSC Adv.* 2015, Vol. 5, P. 26634–26643.
- [19] Li Z., Garedeew M., Lam C.H., Jackson J.E., Miller D.J., Saffron C.M. Mild electrocatalytic hydrogenation and hydrodeoxygenation of bio-oil derived phenolic compounds using ruthenium supported on activated carbon cloth. *Green Chem.* 2012, Vol. 14, P. 2540–2549.
- [20] Wu L., Mascal M., Farmer T.J., Arnaud S.P., Wong Chang M.-A. Electrochemical coupling of biomass-derived acids: new C₈ platforms for renewable polymers and fuels. *ChemSusChem* 2017, Vol. 10, P. 166–170.
- [21] Rehbein M.C., Guschakowski M., Sauter W., Kunz J., Schröder U., Scholl S. Liquid–liquid equilibrium data and continuous process concept for the electrosynthesis of valeric acid from levulinic acid. *Frontiers in Energy Research* 2020, Vol. 8, Article 565570.
- [22] Nilges P., Santos T.R., Harnisch F., Schroder U. Electrochemistry for biofuel generation: electrochemical conversion of levulinic acid to octane. *Energy Environ. Sci.* 2012, Vol. 5, P. 5231–5235.
- [23] Cabasso I., Li M., Yuan Y. Electrochemical synthesis of a novel compound, 5-acetyl-2,9-decanedione, and theoretical analysis of its lithium ion complex. *RSC Adv.* 2012, Vol. 2, 9998–10006.
- [24] Burmakina G. V., Zimonin D. V., Verpekin V. V., Rubaylo A. I. Electrochemical study of the reduction of levulinic acid in acetonitrile on various electrodes. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry.* 2021, Vol. 14(4), P. 552–560.
- [25] Malu T.J., Manikandan K., Cheralathan K.K. Chapter 6 – Levulinic acid – a potential keto acid for producing biofuels and chemicals. *Biomass, Biofuels, Biochemicals, Recent Advances in Development of Platform Chemicals* 2020, P. 171–197.
- [26] Qiu Y., Xin L., Chadderdon D.J., Qi J., Liang C., Li W. Integrated electrocatalytic processing of levulinic acid and formic acid to produce biofuel intermediate valeric acid. *Green Chem.* 2014, Vol. 16, P. 1305–1315.
- [27] Burmakina G. V., Zimonin D. V., Kenova T. A., Verpekin V. V., Sychev V. V., Zos'ko N.A., Taran O. P. Effect of cathode material on electrochemical reduction of levulinic acid to γ -valerolactone and valeric acid in aqueous and organic media. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* 2023, Vol. 7, Article 100379.