

УДК 544.476.2

ГИДРИРОВАНИЕ D-МАЛЬТОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ RU-СОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРНОГО КАТАЛИЗАТОРА. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА

**М.Е. Григорьев, У.Р. Ахметзянова, Д.Ю. Мурзин,
М.Б. Лебедева, М.Г. Сульман, В.Ю. Долуда**

Тверской государственной технической университет
кафедра биотехнологии и химии

Проведено математическое моделирование кинетики процесса гидрирования D-мальтозы с использованием Ru-содержащего полимерного катализатора. В результате выполнения кинетических экспериментов был проведен анализ превращения исходных компонентов в продукты, установлен механизм протекания реакции гидрирования, подобрана модель, оптимально удовлетворяющая результатам кинетических исследований.

Ключевые слова: катализ, гидрирование, D-мальтоза, математическое моделирование, механизм Ленгмюра – Хиншельвуда.

Немаловажным этапом разработки и изучения химических систем является их математическое описание. Возможность моделирования, прогнозирования и управления химической реакцией позволяет полностью контролировать ход химического превращения.

Анализ процесса превращения исходных компонентов в продукты осуществляется методами химической кинетики. Формально-кинетический анализ, с помощью которого осуществляется решение прямой и обратной кинетической задачи, в конечном итоге ведет к построению математической модели и установке механизма реакции [1].

Установление механизма сложного химического процесса (в формально-кинетическом смысле), то есть расчет кинетических параметров реакционной системы, таких, как порядок реакции, константа скорости, энергия активации, является целью решения обратной кинетической задачи, рассчитывающейся по экспериментальным данным.

Для математического моделирования был выбран процесс каталитического гидрирования D-мальтозы до D-мальтита с использованием Ru-содержащего полимерного катализатора. D-мальтит является ценным продуктом, получаемым в большом масштабе. Он широко используется в пищевой, косметической и фармацевтической

промышленности. Это делает актуальным математическое моделирование реакции гидрирования D-мальтозы. На основании ранее полученных кинетических данных [2] и использовав для описания реакции механизм Лэнгмюра-Хиншельвуда [3; 4], была выдвинута гипотеза о возможном механизме протекания каталитического гидрирования D-мальтозы (рис. 1).

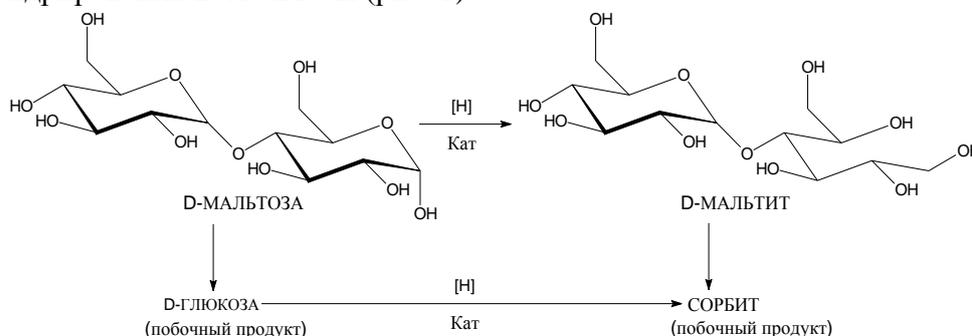


Рис. 1. Схема процесса гидрирования D-мальтозы до D-мальтита

Существуют различные мнения касательно методов адсорбции водорода (молекулярная или атомарная адсорбция), а также в отношении занимаемых активных сайтов (активных центров) водородом и молекулами сахара на поверхности катализатора:

- молекулы сахара и водорода конкурируют за адсорбцию на том же типе сайтов;
- молекулы сахара и водорода адсорбируются на различных участках из-за структурных различий активных центров.

Количество сайтов, необходимых каждой молекуле для адсорбции и взаимодействия на активном металлическом кластере, можно определить путем сочетания квантовых вычислений и классических кинетических исследований [5].

На основании вышеуказанных аргументов были сформулированы и сравнены конкурирующие гипотезы при выводе уравнения скорости гидрирования D-мальтозы. Представлены модели по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда с неконкурентной, конкурентной и полуэмпирической адсорбцией реагентов (уравнения (1), (3) и (6) соответственно). Во всех моделях предполагалась молекулярная адсорбция водорода.

$$r_1 = \frac{k_1 P_{H_2} C_A}{D_{H_2} D} \quad (1)$$

$$D = 1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C, \quad D_{H_2} = 1 + K_{H_2} P_{H_2} \quad (2)$$

где r_1 – скорость гидрирования D-мальтозы до D-мальтита, C_A – концентрация D-мальтозы, C_B – концентрация D-мальтита, C_C – концентрация D-сорбита, P_{H_2} – давление водорода.

В случае данной модели с неконкурентной адсорбцией органических соединений В, С (D-мальтита и D-сорбита соответственно) и водорода селективность по D-мальтиту показывает несколько неожиданные значения. Как правило, для последовательных реакций селективность промежуточных продуктов снижается с конверсией, что, по-видимому, не характерно в данном случае, где селективность возрастает с конверсией. Присутствие D-сорбита было замечено уже с самого начала реакции, причем образование D-глюкозы в процессе гидрирования не наблюдалось.

Подобные модели с неконкурентной адсорбцией органических соединений и водорода предполагают также, что D-мальтоза адсорбируется на том же типе сайтов, реагирующих с D-мальтитом или D-сорбитом, что может, в принципе, объяснить зависимость селективности от давления водорода. В то же время такой подход не может объяснить увеличение селективности с конверсией.

Для того чтобы объяснить наблюдаемые кинетические зависимости, можно предложить гипотезу о существовании прямого гидролитического гидрирования D-мальтозы до D-сорбита с участием двух молей водорода и одного моля воды на моль D-мальтозы. Ориентировочно можно считать, что реакция описывается кинетическим уравнением с конкурентной адсорбцией реагентов на других типах сайтов. Используемый катализатор характеризуется присутствием рутения в двух состояниях Ru(IV) и Ru(0), что обеспечивает наличие двух типов активных центров. Таким образом, D-мальтоза адсорбируется на одном типе сайтов, где происходит гидрирование одного глюкозного кольца с образованием D-мальтита (уравнение (1)), а также она может адсорбироваться на других типах сайтов, образуя две молекулы сорбита. Выражение скорости в этом случае имеет вид

$$r_2 = \frac{k_2 P_{H_2}^2 C_A}{(D'_{H_2})^2 D'} \quad (3)$$

$$D' = 1 + K'_A C_A + K'_B C_B + K'_C C_C \text{ и } D'_{H_2} = 1 + K_{H_2} P_{H_2} \quad (4)$$

Реактор описывается моделью идеального реактора периодического действия (уравнение (5)):

$$-\frac{dC_A}{dt} = \rho_b(r_1 + r_2), \quad \frac{dC_B}{dt} = \rho_b(r_1 - r_3), \quad \frac{dC_C}{dt} = \rho_b(r_2 + r_3), \quad (5)$$

где ρ_b – насыпная плотность катализатора, r_i , и s_i – скорость образования и расходования компонентов соответственно.

Скорость образования D-сорбита, происходящего на том же типе сайтов, что и гидрирование D-мальтозы до D-мальтита, выражается уравнением (6):

$$r_3 = \frac{k_3 P_{H_2} C_A}{(D'_{H_2}) D'} \quad (6)$$

Влияние температуры на константу скорости k_i учитывалось модифицированным уравнением Аррениуса (уравнение (7):

$$k_i = k_{0i} e^{-\frac{E_{Ai}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (7)$$

Параметры оценивались с помощью программного обеспечения ModEst [6]. Наиболее распространенным показателем для критерия согласия является величина коэффициента распределения – R^2 . Значение R^2 задается выражением (8):

$$R^2 = 100 \frac{(y_{\text{модель}} - y_{\text{эксперимент}})^2}{(y_{\text{модель}} - \bar{y}_{\text{эксперимент}})^2} \quad (8)$$

Величина коэффициента распределения должна варьироваться в пределах 0 – 100%, а при описании кинетики – превышать 95–97% [5]. После обработки данных коэффициент распределения составил 97.13%.

Программное обеспечение использует метод обратных разниц, чтобы посчитать математический баланс реактора (система обыкновенных дифференциальных уравнений) и смешанный способ, включающий метод Simflex и алгоритм Левенберга–Марквардта для оценки кинетических параметров. Предварительные расчеты показали, что модель может быть упрощена, если предположить, что слагаемые адсорбции в D и D' меньше единицы. На рис. 2 приведен пример сравнения модельных данных с экспериментальными.

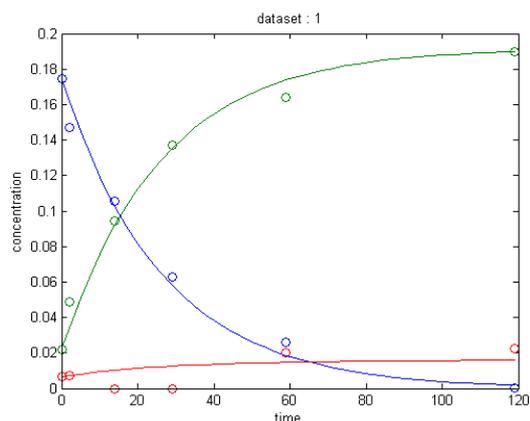


Рис. 2. Сравнение экспериментальных и модельных данных процесса гидрирования D-мальтозы (точки – экспериментальные данные, линия – данные по модели. Условия опыта: начальная концентрация D-мальтозы 0.2 моль/л, концентрация катализатора 0.018 моль Ru/л, давление водорода 40 бар, температура 383 К)

Как показано на рис. 2, математическая модель удовлетворительно описывает кинетические зависимости процесса гидрирования D-мальтозы до D-сорбита. На основании математической модели были также рассчитаны значения параметров модели, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Значения кинетических параметров

Параметр	Значение
k_1	$1.08 \text{ л} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$
k_2	$1.64 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{бар}^{-2}$
k_3	$4.7 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$
E_1	20 кДж/моль
E_2	47 кДж/моль
E_3	19 кДж/моль
K_{H_2}	0.013 бар^{-1}

Данная работа выполнена в рамках проектов РФФИ № 13-08-00663 и № 14-08-01218.

Список литературы

1. Коробов В.И., Очков В.Ф. Химическая кинетика: введение с Mathcad/Maple/MCS. М.: Горячая линия – Телеком, 2009. 384 с.
2. Григорьев М.Е., Никошвили Л.Ж., Манаенков О.В., Сульман М.Г. Selective hydrogenation of D-maltose to D-maltitol over nanostructured polymer-based Ru-containing catalyst 21st International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2014) and 17th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES 2014), 2014.
3. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004. 679 с.
4. Arnaut L. G., Formosinho S. J., Burrows H. D. Chemical Kinetics: From Molecular Structure to Chemical Reactivity. Elsevier: Amsterdam (Netherlands), 2007, 549 p.
5. Sifontes Herrera V.A., Oladele O., Kordás K., et. al. // J Chem Technol Biotechnol. 2011, V. 86, P. 658–668.
6. Haario H. ModEst 6.0 A User's Guide, ProfMath, Helsinki, 2001.

D-MALTOSE HYDROGENATION USING RU-CONTAINING POLYMER CATALYST. THE MATHEMATICAL MODELING OF THE PROCESS

**M.E. Grigor'ev, U.R. Akhmetzyanova, D.Yu. Murzin, M.B. Lebedeva,
M.G. Sulman, V.Yu. Doluda**

Tver State Technical University
Dept. of Biotechnology and chemistry

The aim of the work was the mathematical modeling of the kinetic of D-maltose hydrogenation process using Ru-containing polymer catalyst. In the result of the kinetic experiments the analysis of the conversion of initial components to products was done; the mechanism of hydrogenation reaction was established; the model of the process which meets the results of kinetic study was founded.

Ключевые слова: *catalysis, hydrogenation, D-maltose, mathematical modeling, mechanism of Langmuir-Hinshelwood.*

Об авторах:

ГРИГОРЬЕВ Максим Евгеньевич – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры биотехнологии и химии, ФГБОУВПО «Тверской государственный технический университет», e-mail: MAX-ur@yandex.ru.

АХМЕТЗЯНОВА Ульяна Роммельевна – аспирантка кафедры биотехнологии и химии, ФГБОУВПО «Тверской государственной технический университет», e-mail: u.akhmetzyanova@gmail.com.

ЛЕБЕДЕВА Мария Борисовна — аспирантка кафедры биотехнологии и химии, ФГБОУВПО «Тверской государственной технический университет», e-mail: bykov@science.tver.ru.

ДОЛУДА Валентин Юрьевич – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии, ФГБОУВПО «Тверской государственной технический университет», e-mail: doludav@yandex.ru.

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – профессор, доктор химических наук, зам. проректора по научной работе, ФГБОУВПО «Тверской государственной технический университет», e-mail: science@science.tver.ru.

МУРЗИН Дмитрий Юрьевич – доктор химических наук, профессор Або Академи, e-mail: dmitry.murzin@abo.fi.