КИНЕТИКА ГИДРИРОВАНИЯ КСИЛОЗЫ, МАННОЗЫ, ЛАКТОЗЫ И ЦЕЛЛОБИОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Ru/СПС 100 КАТАЛИЗАТОРА

М.Е. Григорьев, *канд. хим. наук, доцент*
Р.В. Бровко, *магистр*
С.Д. Козлов, *студент*
А.И. Зорин, *студент*
Тверской государственный технический университет
(Россия, г. Тверь)

DOI: 10.24411/2500-1000-2019-11641

Работа была выполнена в рамках проекта финансируемого РФФИ №19-08-00419.

Аннотация. *В данной работе была проведена математическая обработка кинетических данных, полученных в процессе гидрирования ксилозы, маннозы, лактозы и целлобиозы до соответствующих полиолов. Приведены значения кажущихся порядков реакции по моно- и дисахаридам и водороду, а так же кажущихся энергий активации и значения предэкспоненциального множителя. С помощью явного интегрального метода подобрана формально-кинетическая модель процесса гидрирования моно- и дисахаридов. Даны значения параметров оптимальной кинетической модели.*

Ключевые слова: *ксилоза, манноза, лактоза, целлобиоза, гидрирование, катализатор, формально-кинетическая модель.*

Одним из промышленно значимых химических процессов является получение полиолов, которое на сегодняшний день осуществляется в основном каталитическим гидрированием различных углеводов [1-3]. Полиолы широко используются в химической и пищевой промышленности. Они входят в состав пищевых продуктов, зубных паст, косметических изделий, из них получают различные химические вещества (низкомолекулярные гликоли, нитросорбит, синтетические смолы и др.). В связи с этим, актуальным является изучение различных закономерностей данного процесса и подбора адекватной формально – кинетической модели.

В статье [4] авторы проводили математическое моделирование кинетики гидрирования сахарозы до сорбита и маннита с использованием никелевого и рутениевого катализатора. Был представлен маршрут реакции, на основание которого предложены дифференциальные уравнения расхода субстрата от времени. Используя метод R2 W-Random Restricted Window[5] были рассчитаны кинетические параметры (константы скорости).

При гидрирование под давлением D-мальтозы, D-галактозы, L-арабинозы и L-рамнозы проводимого с использованием промышленного рутениевого катализатора, авторами [6] были получены кинетические данные необходимые для математического моделирования процесса гидрирования. Предложена кинетическая модель процесса, которая хорошо описывает экспериментально результаты. Оценка параметров модели проводилась с помощью численногопрограммного обеспечения ModEst42.

Исследованию процесса каталитического гидрированию L-арабинозы, D-галактозы, D-мальтозы и L-рамнозы посвящен труд Víctor Alberto Sifontes Herrera [7]. В нем, кроме характеристики рутениевого катализатора, проведено математическое моделирование процесса. Предложена математическая модель процесса гидрирования и обоснован возможный механизм реакции гидрирования углеводов: при гидрировании смеси L-арабиноза: D-галактоза в молярном отношении 5:1 гидрирование происходит по механизму конкурентной адсорбции обеих молекул углеводов.

В данной статье приведена математическая обработка полученных ранее кинетических данных по процессукаталитического гидрирования ксилозы, маннозы, лактозы и целлобиозы до соответствующих полиолов (целлобиоза до сорбита) [8-11].

Результаты исследования. Исходя из кинетических данных, были построены графики (рис.) зависимости натурального логарифма приведенной скорости при 20% конверсии от lnP (P – парциальное давление водорода, атм).По приведенным графикам был рассчитан кажущийся порядок по водороду как тангенс угла наклона прямой. Аналогично был рассчитан кажущийся порядок по субстрату (ксилозы, маннозы, лактозы и целлобиозы), который обеспечил сходимость кинетических кривых, полученных при варьировании концентрации моно- и дисахаридов (табл. 1), что необходимо для нахождения формально-кинетической модели.

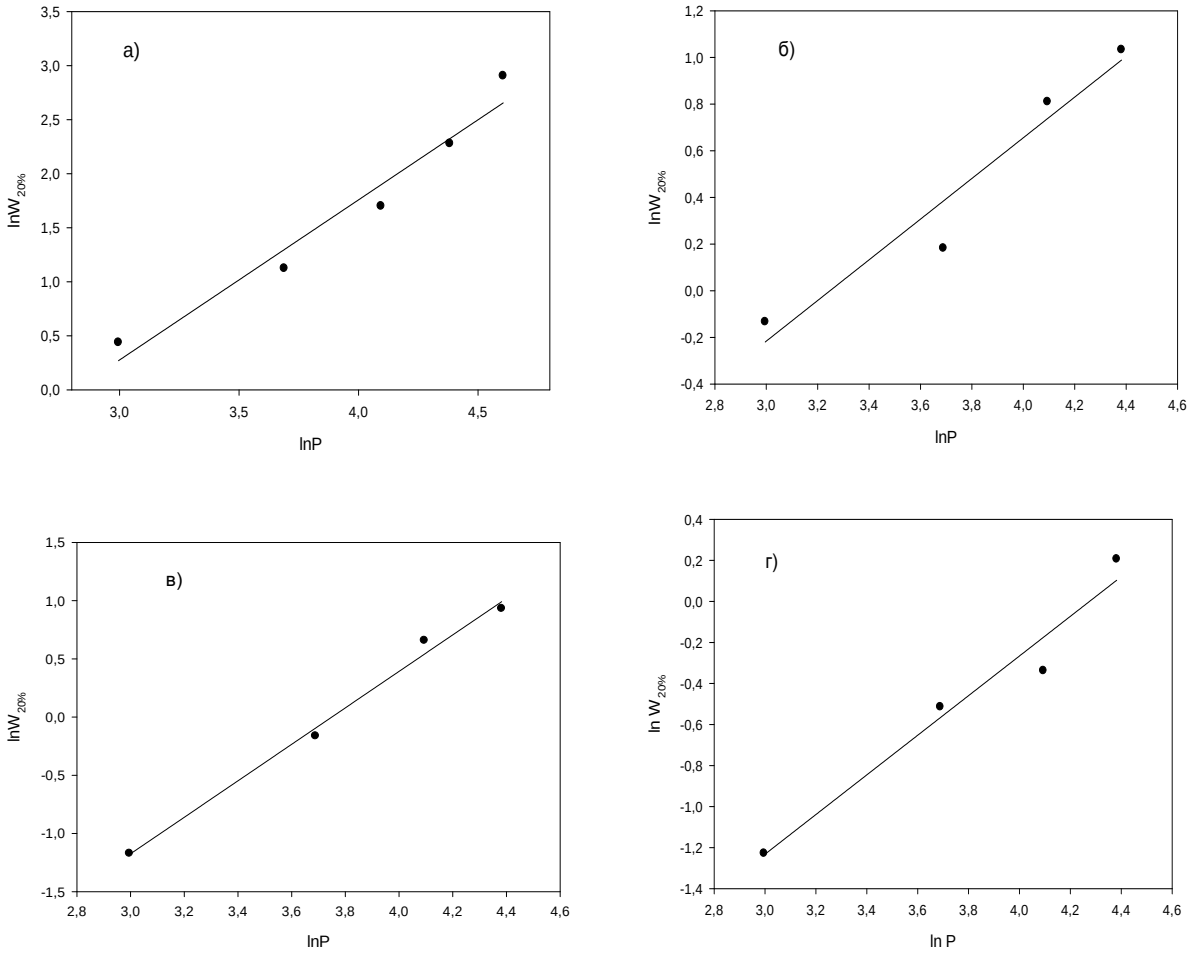

Рисунок. Зависимость натурального логарифма приведенной скорости при 20% субстрата от lnP для процесса гидрирования а) ксилозы, б) маннозы, в) лактозы и г) целлобиозы

Как видно из таблицы 1 кажущиеся порядки реакции по субстратам и по водороду имеют нецелочисленное значение. Это указывает на сложность механизма протекания реакции гидрирования моно- и дисахаридов. Возможно, это связано как с протеканием побочных реакций, так и с процессами взаимодействия субстратов, водорода и продуктов с гетерогенным катализатором–Ru/СПС 100 (рутениевые частицы импрегнированные в матрицу сверхсшитого полистирола (СПС) содержащего аминогруппы (марка 100)).

Таблица 1. Значения кажущихся порядков (n) по субстратам и водороду

Субстрат	n по субстрату	n по водороду
Ксилоза	0,9	1,5
Манноза	1,3	0,9
Лактоза	0,4	1,6
Целлобиоза	0,5	0,9

На основании температурных зависимостей для каждого моно- и дисахарида-была рассчитана кажущаяся энергия активации и значение предэкспоненциального множителя (k_0) (табл. 2).

Таблица 2. Значения кажущихся энергий активации процесса гидрирования моно- и дисахаридов, а также значение k_0

Моно- и дисахарид	$E_{каж.}$, кДж/моль	k_0
Ксилоза	51,0	26429728
Манноза	54,0	7275332
Лактоза	65,0	105055569
Целлобиоза	56,5	8886111

Как видно из таблицы 2, чем проще «вид» углевода, тем меньше кажущаяся энергия активации реакции его гидрирования. Легче всего подвергаться гидрированию будет ксилоза (представитель класса моносахаридов), медленнее идет процесс гидрирования дисахаридов (лактозы и целлобиозы). Высокое значение предэкспоненциального множителя для лактозы можно объяснить необходимостью определенной ориентации на активных центрах катализатора молекулы лактозы (стерический фактор), так и большим количеством активных центров катализатора участвующих в процессе гидрирования. Тем самым высокое значение k_0 указывает на значительные энергетические затраты, которые необходимы для осуществления превращения 1 моль субстрата в продукт (например, для каталитического гидрирования 1 моль лактозы необходимо затратить 65,0 кДж энергии).

Используя значения кажущегося порядка по субстрату, удалось свести все кинетические (и конверсионные) кривые в одно семейство кривых моно- и дисахарида, где в качестве значения по оси абсцисс было взято приведенное время. Математическая обработка полученных семейств кривых с помощью явного интегрального метода позволила подобрать формально – кинетическую модель, которая адекватно описывала бы кинетические данные процесса гидрирования субстрата. В табл. 3 приведены в качестве примераданные по разным формально – кинетическим моделям процесса гидрирования маннозы.

Таблица 3. Параметры формально – кинетической модели процесса гидрирования маннозы до маннита (*k* - кинетический параметр; *Q* – адсорбционно-координационный параметр, учитывающий координацию продукта и субстрата с катализатором, *W* – скорость гидрирования; X_1 – концентрация субстрата; X_2 – концентрация целевого продукта – полиола).

Формально – кинетическая модель	*k*, (моль/моль Ru)^n·с$^{-1}$	*Q*	Среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных от данных найденных по модели, $\sigma \cdot 10^{-2}$
$W = \frac{k}{X_1 + QX_2}$	4506,00	18,60	35,35
$W = \frac{kX_1}{X_1 + QX_2}$	35,87	0,29	10,28
$W = \frac{kX_1}{1 + QX_2}$	**2,86**	**8,26**	**5,73**

Как видно из таблицы 3 лучше всего описывает экспериментальные данные-формально – кинетическая модель с меньшим среднеквадратичным отклонением (в таблице 3 выделено полужирным шрифтом). Точно такая же математическая модель адекватно описывает кинетические данные, полученные при гидрировании ксилозы, лактозы и целлобиозы до соответствующих полиолов (целлобиоза до сорбита). Это может косвенным свидетельством однотипного механизма гидрирования моно- и дисахаридов с использованием Ru/СПС 100 в качестве катализатора.

Заключение. В приведенной работе были получены данные о кажущихся порядках реакции по субстрату и водороду, указано, что они имеют дробное значение, что указывает на сложные механизм гидрирования моно- и ди сахаридов. Приведены значения кажущихся энергий активации процессов гидрирования моно- и ди сахаридов и предэкспоненциальных множителей. Наибольшее значение $E_{каж}$ характерно для процессов гидрирования дисахаридов. С помощью явного интегрального метода подобрана формально – кинетическая модель, которая адекватно описывает экспериментальные кинетические данные [8-11]. Приведены значения кинетического и адсорбционно-координационногопараметра данной математической модели.

Библиографическийсписок

1. *Bär A.* Sugaralcohols: xylitol // Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry. – 2003. – 34 p.

2. *Mikkola J.,* Vainio H., Salmi T., Sjoholm R., Ollonqvist T., Vayrynen J. Deactivation kinetics of Mo-supported Raney Ni catalyst in thehydrogenation of xylose to xylitol // Applied Catalysis A: General. – 2000. - №196. – p.143-155.

3. *Zhang J.,* Wu S., Liu Y., Li B.Hydrogenation of glucose over reduced Ni/Cu/Al hydrotalcite precursors // Catalysis Communications. – 2013. –p. 23-26.

4. *Ma´rcia C. M.* Castoldi , Leoˆncio Dio´genes T. Caˆmara , Donato A. G. Aranda Kinetic modeling of sucrose hydrogenation in the production of sorbitol and mannitol with ruthenium and nickel-Raney catalysts // React KinetCatal Lett. – 2009. – №98. – p. 83-89.

5. *L.D.T. Caˆmara,* A.J. Silva Neto, Eng Opt - International Conference on Engineering Optimization, 2008, 01-05 June, Rio de Janeiro, Brazil.

6. *Victor A.* Sifontes Herrera, Oluwamuyiwa Oladele, KrisztiànKordàs Sugar hydrogenation over a Ru/C catalyst // J Chem Technol Biotechnol. – 2011. – № 86. – p. 658-668.

7. *Víctor* Alberto Sifontes Herrera Hydrogenation of L-arabinose, D-galactose, D-maltose and L-rhamnose // Laboratory of Industrial Chemistry and Reaction Engineering ÅboAkademi University. – 2012. – p. 97.

8. *Григорьев М.Е.,* Лебедева М.Б., Манаеков О.В., Филатова А.Е. Гидрирование целлобиозы до D-сорбита с использованием катализатора Ru/СПС 100 // Бюллетень науки и практики – 2018, том 4, №12, с. 101-105.

9. *Григорьев М.Е.,* Лебедева М.Б., Филатова А.Е. Гидрирование D-маннозы до D-маннита с использованием катализатора Ru/СПС MN 100 // Бюллетень науки и практики. – 2017. – №12. – С. 118-124.

10. *Григорьев М.Е.,* Матвеева В.Г., Антонов В.Е. и др. Кинетика каталитического гидрирования D-ксилозы до D-ксилита // Научно-технический вестник Поволжья. – 2017. – №4. – С. 19-21.

11. *Григорьев М.Е.,* Лебедева М.Б., Долуда В.Ю. Использование катализатора Ru/СПС MN 100 для процесса жидкофазного гидрирования D-лактозы до D-лактита // Восьмая Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика». – Тверь, 2018. – С. 108-109.

HYDROGENATION KINETICS OF XYLOSIS, MANNOSIS, LACTOSES AND CELLOBIOSIS USING Ru / ATP 100 CATALYST

M.E. Grigoryev, *Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor*
R.V. Brovko, *Master*
S.D. Kozlov, *Student*
A.I. Zorin, *Student*
Tver State Technical University
(Russia, Tver)

Abstract. *In this work, mathematical processing of xylose, mannose, lactose and cellobiose hydrogenationreaction kinetic data was carried out. The values of the apparent reaction orders for mono- and disaccharides and hydrogen are given, as well as the apparent activation energies and the values of the preexponential factor. Using the explicit integral method, a formal kinetic model of mono- and disaccharideshydrogenation reaction has been selected.The values of optimal kinetic modelparameters are given.*

Keywords: *xylose, mannose, lactose, cellobiose, hydrogenation, catalyst, formal kinetic model.*