

УДК 544.478-03

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРА Ru/СПС MN 100, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ МОНО- И ДИСАХАРИДОВ

М.Е. Григорьев, О.В. Манаенков, В.Г. Матвеева, Р.В. Бровко,
А.И. Зорин, С.Д. Козлов

Тверской государственный технический университет, г. Тверь

В статье представлены данные по физико-химическому исследованию гетерогенных рутений содержащих катализаторов Ru/СПС MN 100 (исходного и после процессов гидрирования моно- и дисахаридов – ксилозы, маннозы, лактозы и целлобиозы). Описана важность физико-химического исследования гетерогенного катализатора для изучения каталитических реакций, для установления возможного механизма реакции гидрирования, а так же как дополнения при кинетических исследованиях. В статье катализаторы исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота, хемосорбции водорода и элементного анализа на массовое содержание Ru. Показана, что Ru/СПС MN 100, как исходный, так и после проведения процесса гидрирования содержат 5% Ru по массе, поверхность активного металла составила 1 м²/г катализатора. Метод низкотемпературной адсорбции азота позволил установить, что все катализаторы характеризуются развитой внутренней удельной поверхностью, имеют пористую структуру с преобладанием мезопор. Определен тип изотермы адсорбции-десорбции для представленных катализаторов - изотермы IV типа. Её характерный признак – наличие петли гистерезиса, которая связана в основном с капиллярной конденсацией паров азота, а наличие мезопор приводит к увеличению адсорбции азота. Абсолютное распределение объема пор в зависимости от их диаметра позволило установить, что для всех катализаторов наибольший диаметр пор составляет около 3.6 нм. Так же методом хемосорбции водорода установлено, что удельная площадь активного металла в катализаторе 1 м²/г. На основе элементного анализа, установлено, что катализаторы имеют схожее значение по массовому содержанию Ru.

Ключевые слова: гидрирование моно- и дисахаридов, гетерогенный рутений содержащий катализатор Ru/СПС MN 100, метод низкотемпературной адсорбции азота, метод хемосорбции водорода, элементный анализ.

DOI 10.26456/vtchem2019.4.8

Реакции гидрирования имеют большое значение для получения промышленно значимых продуктов. Примером гидрирования является процесс получения различных полиолов, получаемых в промышленных масштабах, из соответствующих моно- и дисахаридов или их смесей [1 – 3]. Гидрирование моно- и дисахаридов осуществляется с использованием различных гетерогенных катализаторов, в основном никелевых и рутениевых. Для применения новых металлосодержащих каталитических систем необходимо проводить всесторонние исследования. Наряду с кинетическими изысканиями, необходимо так же проводить физико-химические исследования гетерогенных катализаторов, которые являются неотъемлемой частью многих научных работ по кинетике каталитических процессов [4 – 6]. Исследование каталитических систем имеют большое значения для характеристики гетерогенного катализатора, для выяснения возможного механизма реакции гидрирования, для контролирования и корректировки способа получения гетерогенной каталитической системы. Различные физико-химическому методы дают лишь определенные (частные) характеристики катализатора, а их совокупность – общие. Так, использование метода низкотемпературной абсорбции азота необходимо для получения изотер адсорбции-десорбции азота, при математической обработке которых рассчитывают удельную площадь поверхности (в соответствии с принятой моделью). Получают данные по пористости катализатора, распределению диаметра пор от их объема. По характеру петли гистерезиса на изотерме адсорбции-десорбции азота их относят к разным типам (I, II, III, IV и V), а по особенностям изотермы, можно предположить наличие или отсутствие закупорки пор например, из-за образования агрегатов металлосодержащих частиц или их формирования на/в поверхностных слоях катализатора.

Кроме метода низкотемпературной абсорбции азота, часто делают элементный анализ гетерогенного катализатора на содержания каталитического металла. Элементный анализ исходного катализатора и отработанных необходим, чтобы сделать предположение об отсутствии личинга, который может возникнуть как из-за не закрепленности металлосодержащих частиц в носителе, так и в процессе гидрирования, вследствие образования соединений или комплексов активного металла с продуктами реакции. Естественно, что личинг отрицательно сказывается на активности катализатора, а также является причиной введения дополнительной стадии очистки продукта от каталитического металла и его соединений при промышленном способе производства продукта, для которого или требуется высокая степень чистоты или который используется в медицинских или фармакологических целях.

Однако, элементный анализ хоть и дает данные о содержании каталитически активного металла в катализаторе, но он не характеризует поверхность активного металла в катализаторе, его «долю» из общего количества металла. А ведь именно она участвует в превращения субстрата в продукт, что напрямую связано со скоростью процесса.

В данной работе представлены данные по физико-химическому исследованию гетерогенных рутений содержащих катализаторов Ru/СПС MN 100 (исходного и после процессов гидрирования моно- и дисахаридов – ксилозы, маннозы, лактозы и целлобиозы). Катализаторы были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота, хемосорбции водорода и элементного анализа на массовое содержание Ru.

Материал и методы исследования

Объектом физико-химического исследования был рутений содержащий гетерогенный катализатор – Ru/СПС MN 100: исходный, до проведения процесса гидрирования моно- и дисахаридов (1-Ru), после гидрирования ксилозы (2-Ru), после гидрирования маннозы (3-Ru), после гидрирования лактозы (4-Ru) и после гидрирования целлобиозы (5-Ru). Катализаторы были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота, хемосорбции водорода и элементного анализа на массовое содержание Ru.

Определение удельной поверхности и пористости осуществлялось на приборах:

1. Анализатор площади поверхности и распределения пор по размерам: BECMAN COULTER™ SA 3100™ (COULTER CORPORATION, Miami, Florida);

2. Прибор подготовки образцов: BECMAN COULTER™ SA-PREP™ (COULTER CORPORATION, Miami, Florida).

Образец помещается в кварцевую предварительно взвешенную кювету, которая устанавливается в прибор подготовки образца SA-PREP™. Параметры пробоподготовки: температура 120⁰С; газ азот; время подготовки 60 мин. После завершения пробоподготовки кювета охлаждается и взвешивается, а затем переносится в аналитический порт прибора BECMAN COULTER™ SA 3100™.

Элементный анализ на содержание Ru был проведен с помощью рентгеновской флуоресценции на спектрометре Zeiss Jena VRA-30 оснащенным Мо анодом, анализатором (LiF кристалл) и SZ детектором. Анализ проводили с использованием Co K_L. Серию стандартных образцов готовили путем смешивания 1 г. чистого полистирола с 10 – 20

мг стандартного соединения. Время анализа составляло 10 с. Погрешность метода $\pm 1\%$.

Определение количества поверхностно доступного металла осуществлялось путем измерения количества адсорбированного поверхностью катализатора водорода. Для чего был использован анализатор хемосорбции газов Chemisorb 4580. Образец катализатора помещался в кварцевую кювету и продувался аргоном при температуре 300°C , после охлаждения образца до температуры 25°C , производилась импульсная подача газовой смеси аргона и водорода. Количество адсорбированного водорода определялось при помощи катарометра и предварительно рассчитанной калибровочной прямой.

Результаты и обсуждение

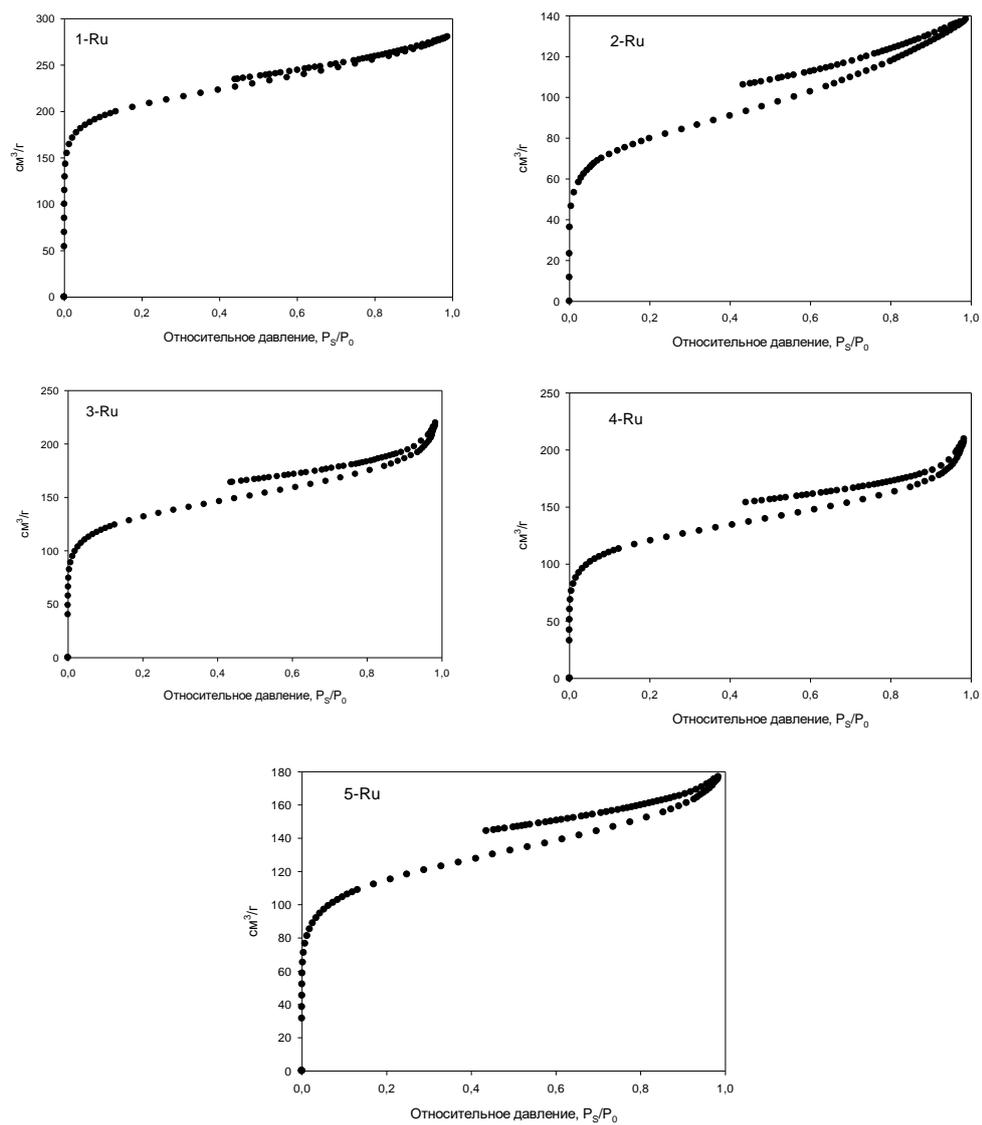
С помощью метода низкотемпературной адсорбции азота были получены данные по удельной поверхности катализаторов ($S_{\text{уд}}$), которые представлены в таблице 1.

Таблица 1
Удельная площадь поверхности катализаторов

Катализатор	$S_{\text{уд}}$, модель Ленгмюра, $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{уд}}$, модель БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$
1-Ru	818	726
2-Ru	307	281
3-Ru	503	458
4-Ru	461	420
5-Ru	443	398

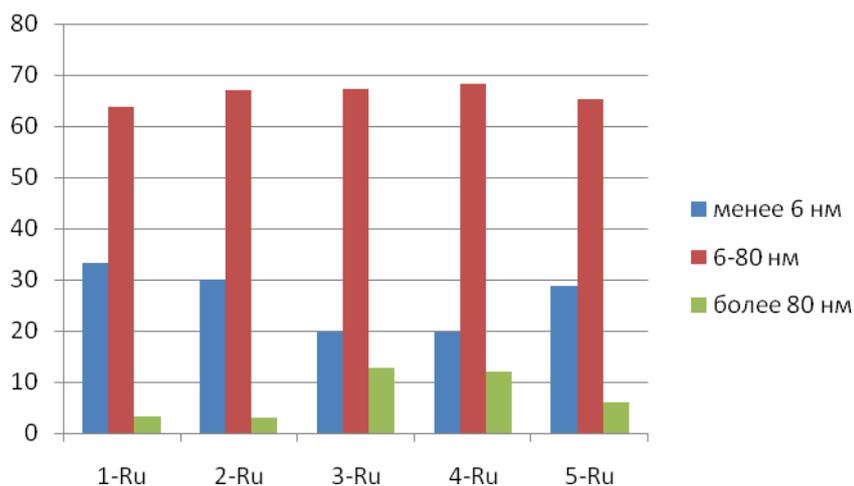
Как видно из табл. 1 все катализаторы обладают большой удельной поверхностью. Уменьшение её для катализаторов после проведения процесса гидрирования по сравнению с исходным, возможно связано с процессами миграции рутений содержащих частиц внутри катализатора 1-Ru в процессе гидрирования и, как следствие, образование агрегатов из частиц.

Изотермы адсорбции-десорбции для всех катализаторов представлены на рис. 1, из которого видно, что все они относятся к IV типу изотерм, который характерен именно для адсорбции в мезопорах и часто наблюдается для неорганических оксидов и других пористых тел. Характерный признак изотермы IV типа – наличие петли гистерезиса, которая связана в основном с капиллярной конденсацией паров азота, а само наличие мезопор приводит к увеличению адсорбции азота.



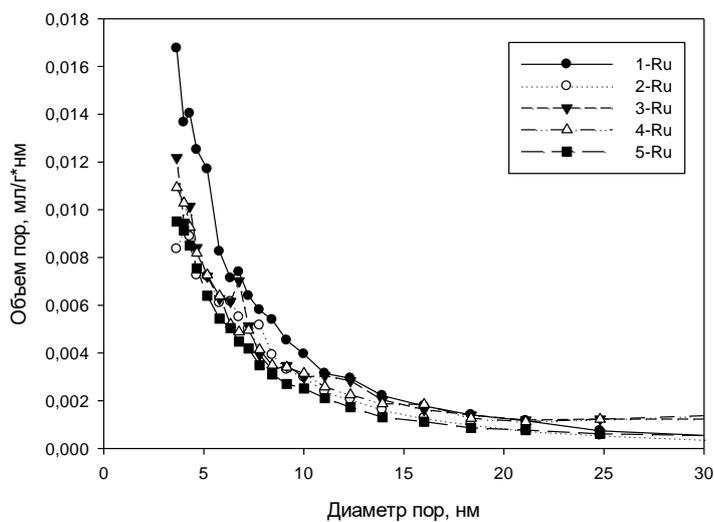
Р и с . 1. Изотермы адсорбции-десорбции для катализаторов 1-Ru, 2-Ru, 3-Ru, 4-Ru и 5-Ru

Все катализаторы являются пористыми по структуре, с преобладанием мезопор, что так же косвенно подтверждается рис. 2.



Р и с . 2. Относительное количество пор с разным диаметром (%) в пористой структуре катализаторов

Абсолютное распределение объема пор в зависимости от их диаметра (рис. 3) показывает, что для всех катализаторов наибольший диаметр пор составляет около 3.6 нм, при этом объем пор наименьший для катализатора 2-Ru.



Р и с . 3. Абсолютное распределение объема пор в зависимости от их диаметра

Для определения содержания Ru в образцах, а также возможных потерь металла в процессе гидрирования моно- и дисахаридов, был проведен элементный анализ, выполненный с помощью метода энергодисперсионного рентгенфлуоресцентного анализа. Полученные данные по массовому содержанию Ru в образцах представлены в таблице 2.

Таблица 2

Содержание Ru в образцах по массе

Образец	Содержание Ru, масс. %
1-Ru	4.8
2-Ru	5.1
3-Ru	5.2
4-Ru	5.0
5- Ru	4.9

По результатам, приведенных в табл. 2, можно заключить, что содержание Ru в образцах имеют сходное значение. Поэтому, возможно предположить, что в процессе гидрирования моно- и дисахаридов практически не происходит личинг активного металла – Ru.

Однако, элементный анализ хоть и дает данные о содержание каталитически активного металла в катализаторе, но он не характеризует поверхность активного металла в катализаторе, ведь именно она участвует в превращения субстрата в продукт, что напрямую связано со скоростью процесса. Поэтому был использован метод хемосорбции водорода, который показал, что удельная площадь активного металла в катализаторе 1 м²/г.

Выводы

Представлена важность физико-химического исследования катализатора для понимания механизма гетерогенных каталитических реакций. Указано, что физико-химические исследования являются неотъемлемой частью кинетического изучения каталитических процессов. Для этого каталитические системы исследуют различными методами, например методом низкотемпературной адсорбции азота, хемосорбции водорода, элементного анализа на массовое содержание активного металла или металлов.

В данной работе получены данные по физико-химическому исследованию катализаторов Ru/СПС MN 100 (исходного и после процессов гидрирования моно- и дисахаридов – ксилозы, маннозы, лактозы и целлобиозы). Установлено, что все катализаторы имеют большую удельную площадь поверхность; они имеют пористую структуру с преобладанием мезопор; для всех катализаторов характерен

наибольший диаметр – около 3.6 нм. Массовое содержание активного металла – Ru составляет 4.8 % в исходном катализаторе, для остальных катализаторов близкое значение к 4.8%, что может свидетельствовать о практически полном отсутствии лигандов Ru в процессе гидрирования моно- и дисахаридов. Методом хемосорбции водорода установлено, что удельная площадь активного металла в катализаторе 1 м²/г.

Работа была выполнена в рамках проекта 19-08-00419 финансируемого РФФИ.

Список литературы

1. Bär A. // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2003. P. 34.
2. Mikkola J., Vainio H., Salmi T., Sjöholm R., Ollonqvist T., Vayrynen J. // Applied Catalysis A: General. 200. №196. P. 143-155.
3. Zhang J., Wu S., Liu Y., Li B. // Catalysis Communications. 2013. P. 23-26.
4. Sifontes Herrera V.A. // Laboratory of Industrial Chemistry and Reaction Engineering Åbo Akademi University. 2012. P. 97.
5. Jiang H., Lu S., Zhang X., Dai W., Qiao J. // Molecules. 2016. V. 21. P. 833.
6. Mishra D.K., Hwang J.-S. // Applied Catalysis A: General. V.453. P. 13–19.

PHYSICAL AND CHEMICAL STUDY OF THE CATALYST RU/HPS MN 100 USED FOR THE HYDROGENATION PROCESS OF MONO- AND DISACCHARIDES

**M.E. Grigorev, O.V. Manaenkov, V.G. Matveeva, R.V. Brovko, A.I.
Zorin, S.D. Kozlov**

Tver State Technical University, Tver

The article presents data on the physicochemical study of heterogeneous ruthenium containing Ru/HPS MN 100 catalysts (the initial sample and sample after the hydrogenation of mono- and disaccharides - xylose, mannose, lactose, and cellobiose). The importance of the physicochemical study of a heterogeneous catalyst for the study of catalytic reactions, to establish the possible mechanism of the hydrogenation reaction, as well as additions to kinetic studies, is described. In this article, the catalysts were studied by low-temperature nitrogen adsorption, hydrogen chemisorption, and elemental analysis for the mass content of Ru. It was shown that Ru/HPS MN 100, both the initial and after the hydrogenation process, contains 5% Ru by weight, the surface of the active metal was 1 m²/g of catalyst. The method of low-temperature nitrogen adsorption made it possible to establish that all catalysts

are characterized by a developed internal specific surface, have a porous structure with a predominance of mesopores. The type IV of adsorption-desorption isotherm was determined. Its characteristic feature is the presence of a hysteresis loop, which is mainly associated with capillary condensation of nitrogen vapor and the presence of mesopores leads to an increase in nitrogen adsorption. The absolute distribution of pore volume depending on their diameter made it possible to establish that for all catalysts the largest pore diameter is about 3.6 nm. It was also established by the method of hydrogen chemisorption that the specific area of the active metal in the catalyst is 1 m²/g. Based on elemental analysis, it was found that the catalysts have a similar value in the mass content of Ru.

Keywords: *hydrogenation of mono- and disaccharides, heterogeneous ruthenium containing Ru/HPS catalysts MN 100, low-temperature nitrogen adsorption method, hydrogen chemisorption method, elemental analysis.*

Об авторах:

ГРИГОРЬЕВ Максим Евгеньевич – кандидат химических наук, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», e-mail: GE.Max2015@yandex.ru

МАНАЕНКОВ Олег Викторович – кандидат химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», e-mail: ovman@yandex.ru

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», e-mail: Valen-matveeva@yandex.ru

БРОВКО Роман Викторович – специалист по УМР кафедры БХС, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», e-mail: Romanvictorovich69@mail.ru

ЗОРИН Алексей Иванович – студент второго курса, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», e-mail: aleksey.zorin.2000@mail.ru

КОЗЛОВ Сергей Дмитриевич – студент второго курса ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», e-mail: Kozlov.sergey.2000@mail.ru

Поступила в редакцию 28 октября 2019 г.