

УДК 544.431.2

DOI 10.26456/vtchem2020.3.4

## ПРИМЕНИМОСТЬ МОДЕЛИ ЛЕНГМЮРА-ХИНШЕЛЬВУДА К ГИДРИРОВАНИЮ МОНО- И ДИСАХАРИДОВ НА КАТАЛИЗАТОРЕ Ru/СПС MN 100

М.Е. Григорьев, О.В. Манаенков, В.Г. Матвеева, Р.В. Бровка

Тверской государственный технический университет, г. Тверь

**Аннотация.** В данной статье представлены данные по физико-химическому исследованию гетерогенного рутений содержащего катализатора Ru/СПС MN 100. Представлена важность таких исследований для изучения каталитических реакций, для установления возможного механизма реакции гидрирования, а так же как дополнения при кинетических исследованиях. В статье катализатор исследован методом низкотемпературной адсорбции азота, хемосорбции водорода, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Метод низкотемпературной адсорбции азота позволил установить, что катализатор характеризуется развитой внутренней удельной поверхностью (726 м<sup>2</sup>/г по модели БЭТ) и характеризуется значительной мезопористостью, при этом наибольший диаметр пор составляет около 3.6 нм. Удельная площадь поверхности активного металла – Ru, по данным метода хемосорбции водорода, составляет 1 м<sup>2</sup>/г. Рутений содержащие частицы распределены по всему объему носителя, при этом они способны образовывать небольшие агрегаты и характеризуются различной степенью кристалличности. Установлен элементный состав поверхности катализатора; Ru имеет различные степени окисления. На основании полученной ранее математическая модель процесса и проведенных физико-химических исследований катализатора предположена модель Ленгмюра-Хиншельвуда для описания механизма реакции жидкофазного каталитического гидрирования моно- и дисахаридов.

**Ключевые слова:** гидрирования моно- и дисахаридов, гетерогенный рутений содержащий катализатор Ru/СПС MN 100, метод низкотемпературной адсорбции азота, метод хемосорбции водорода, просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофотоэлектронная спектроскопия .

### Введение

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]. Наибольшее значение в технологии имеют сорбит, ксилит, маннит, лактит, интерес к которым ежегодно растет в связи с производством витамина С, поверхностно-активных веществ, сахарозаменителей, основы для таблеток и др. В 2000 году рынок ксилита составил 200 миллионов долларов, а спрос в Европе и остальном мире был очень велик. Рост производства составлял 15 % (среднегодовой темп роста) до 2007 года. Рынок ксилита растет во всем мире и в настоящее время оценивается более 537 миллионов долларов в год. Азиатские страны производят 50 % всего мирового объема ксилита, а остальная часть производства приходится на Китай. Цены на ксилит в настоящее время варьируются от 4 до 5 долларов США/кг. Окончательная стоимость продукта варьируется и зависит от стоимости сырья и транспортных расходов, которые в зависимости от массы исходного сырья и местоположения завода – изготовителя. В целом, производство ксилита постоянно увеличивается за счет потребительского спроса [4]. Кроме ксилита, спрос растет также на лактит и манит. Мировое производство лактозы в 2016 году достигла 1,45 миллионов тонн и этот показатель значительно возрастет, поскольку существует значительный промышленный интерес к дальнейшему использованию лактозы в качестве исходного сырья для производства лактита, который широко используется в косметологии, фармацевтике и пищевой индустрии [5]. Аналогично используется маннит. Его было произведено на сумму около 100 миллионов долларов (2005 – 2009), при этом 70% производимого маннитола было получено в Китае. Коммерческая цена по данным каталога Sigma уже на 2011 год составляла 42 доллара за 1 кг (2011, M4125, D-mannitol 98% pure). Около 50 000 тонн/год производиться маннита с помощью реакции гидрирования [6].

Гидрирование моно- и дисахаридов осуществляется на сегодняшний день с использованием различных гетерогенных катализаторов, в основном никелевых. 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 [7–9]. Исследование каталитических систем имеют большое значения для характеристики гетерогенного катализатора, для выяснения возможного механизма реакции гидрирования, который имеет большое значение для улучшения каталитических свойств катализатора в конкретном химическом процессе, и

целенаправленного подбора оптимальных параметров проведения конкретного химического процесса, что позволяет провести интенсификацию химического производства.

В данной работе представлены данные по физико-химическому исследованию гетерогенного рутений содержащего катализатора Ru/СПС MN 100, на их основе сделано предположение о вероятном механизме каталитического гидрирования моно- и дисахаридов (ксилозы, маннозы, лактозы и целлобиозы).

### **Материал и методы исследования**

Объектом физико-химического исследования был рутений содержащий гетерогенный катализатор – Ru/СПС MN 100. Катализатор был исследован методом низкотемпературной адсорбции азота, хемосорбции водорода ПЭМ, РФЭС.

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 120<sup>0</sup>С; газ азот; время подготовки 60 мин. После завершения пробоподготовки кювета охлаждается и взвешивается, а затем переносится в аналитический порт прибора BECMAN COULTER™ SA 3100™.

Определение количества поверхностно доступного металла осуществлялось путем измерения количества адсорбированного поверхностью катализатора водорода. Для чего был использован анализатор хемосорбции газов Chemosorb 4580. Образец катализатора помещался в кварцевую кювету и продувался аргоном при температуре 300<sup>0</sup>С, после охлаждения образца до температуры 25<sup>0</sup>С, производилась импульсная подача газовой смеси аргона и водорода. Количество адсорбированного водорода определялось при помощи катарометра и предварительно рассчитанной калибровочной прямой.

Катализатор был исследован методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии. РФЭ спектры были получены с помощью модернизированного электронного спектрометра ЭС – 2403 М-Т СКБ АП РАН, оснащенный анализатором энергии PNOIBOS 100 (производство Specs GmbH). Для фотоэлектронного возбуждения использовалось характеристическое Mg K $\alpha$  излучение ( $h\nu = 1253.6$  эВ).

Мощность источника излучения 100 Вт. Также была применена низковольтная электронная пушка для нейтрализации зарядки образца, которая происходит в диэлектриках из-за медленного возмещения потери части электронов вызываемой рентгеновскими лучами. Спектры записаны при давлении не ниже  $10^{-8}$  Па с предварительно дегазированных в сверхвысоком вакууме образцов [10-12].

Данный метод основан на измерении кинетической энергии электронов выбитых из образца под действием рентгеновских лучей определенной энергии. Результат съемки образца представляет собой спектр - график зависимости интенсивности потока эмитированных электронов от энергии связи этих электронов в образце, которую рассчитывают по классической формуле:

$$E_{св} = h\nu - E_{кин} + \phi, \text{ где} \quad (1)$$

$E_{св}$  – энергия связи электрона на энергетическом подуровне;

$E_{кин}$  – кинетическая энергия электрона;

$h\nu$  – энергия рентгеновского кванта;

$\phi$  – работа выхода материала спектрометра.

Затем по спектру проводят качественный (определение химических сдвигов аналитических подуровней элементов) и количественный (определение концентраций атомов на поверхности) анализ. Особую важность для катализа данный метод представляет тем, что является поверхностно чувствительным.

Так же было проведено математическое моделирование спектра подуровня рутения 3р. В качестве модельного фона был выбран фон по Ширли. Соотношение компонент в дублете составляет 2:1. Энергия расщепления 22.1 эВ для Ru и 23.6 эВ для RuO<sub>2</sub>. Минимизация проводилась по методу Левенберга-Марквардта.

Ошибка определения содержания элемента на поверхности методом РФЭС в зависимости от природы элемента и его концентрации варьируется в пределах от 0.01 до 10%. Чувствительность измерения концентрации равна 0.5 – 1.0 % в расчете на приповерхностный слой или ~ 10 % в расчете на монослой гладкой поверхности.

Изображения просвечивающей электронной микроскопии и сканирующие карты энергодисперсионной спектроскопии ПЭМ были получены на Osiris при 200 кв. Образцы готовились путем помещения капли суспензии материала на покрытую углеродом сетку электронного микроскопа.

### Результаты и обсуждение

С помощью метода низкотемпературной адсорбции азота было установлено, что катализатор Ru/СПС MN 100 обладает большой удельной поверхностью ( $726 \text{ м}^2/\text{г}$  по модели БЭТ) и характеризуется значительной мезопористостью, при этом наибольший диаметр пор составляет около  $3.6 \text{ нм}$ . Удельная площадь поверхности активного металла – Ru, по данным метода хемосорбции водорода, составляет  $1 \text{ м}^2/\text{г}$ .

В ходе физико-химического исследования методом просвечивающей электронной микроскопии было получено светопольное ПЭМ изображение частиц катализатора (рис. 1).

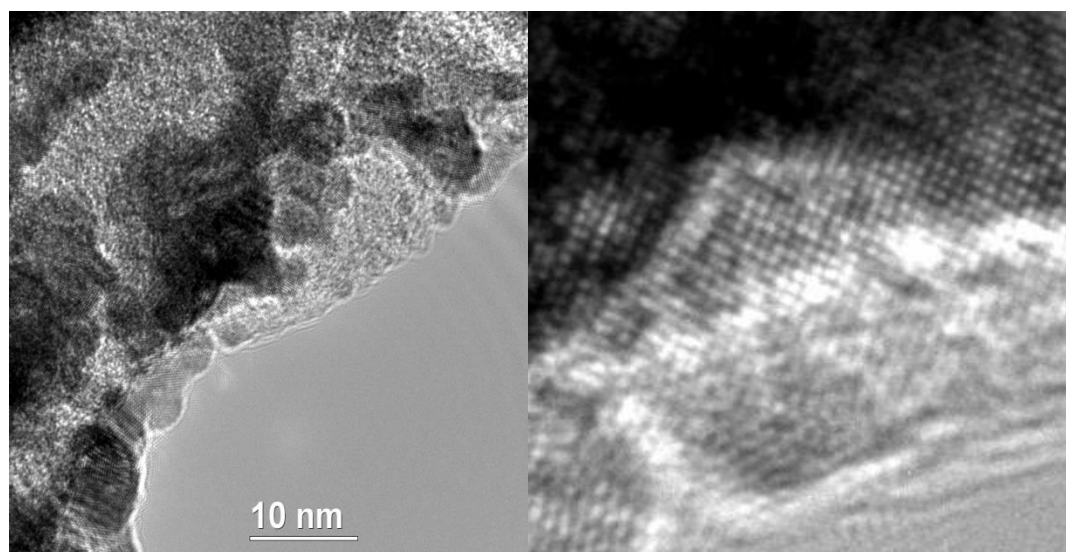
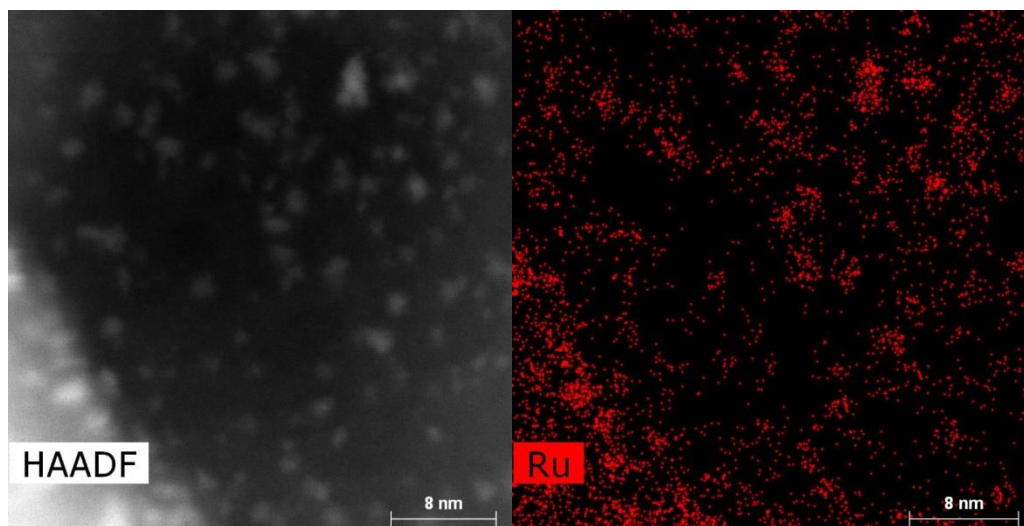


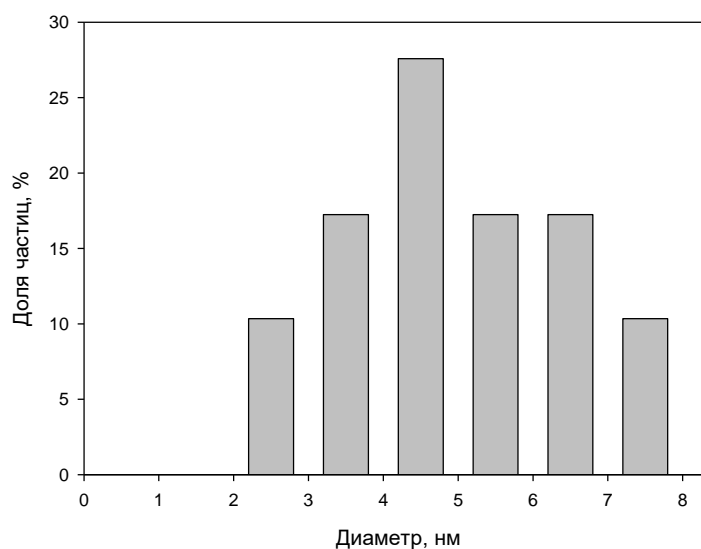
Рис. 1. ПЭМ изображение рутений содержащих частиц

На рис. 1 хорошо видны рутений содержащие частицы с разной степенью кристалличности, что способствует адсорбции на них водорода. А сами Ru-содержащие частицы распределены по всему объему носителя, при этом они способны образовывать небольшие скопления (агрегаты) (рис. 2).



Р и с . 2 . Изображение Ru-содержащих частиц полученное с помощью просвечивающей растровой микроскопии с использованием темнопольного детектора электронов

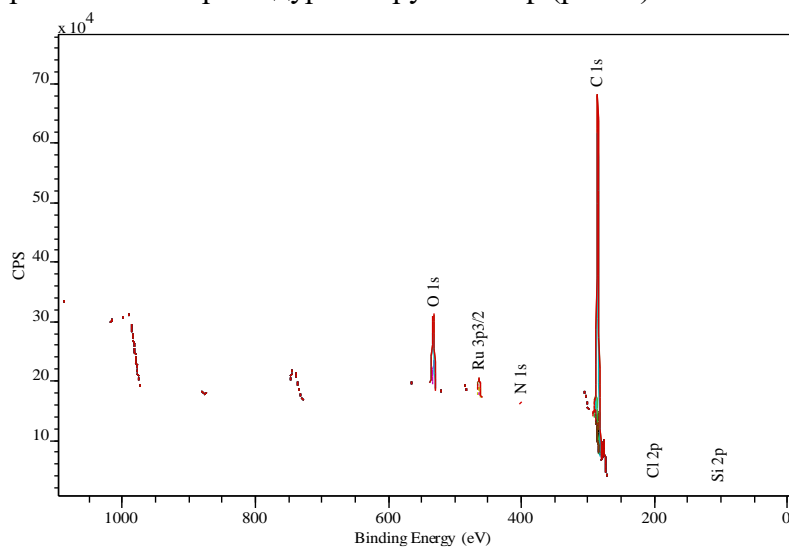
Рутенийсодержащие частицы катализатора характеризуются одномодальным распределением (рис. 3).



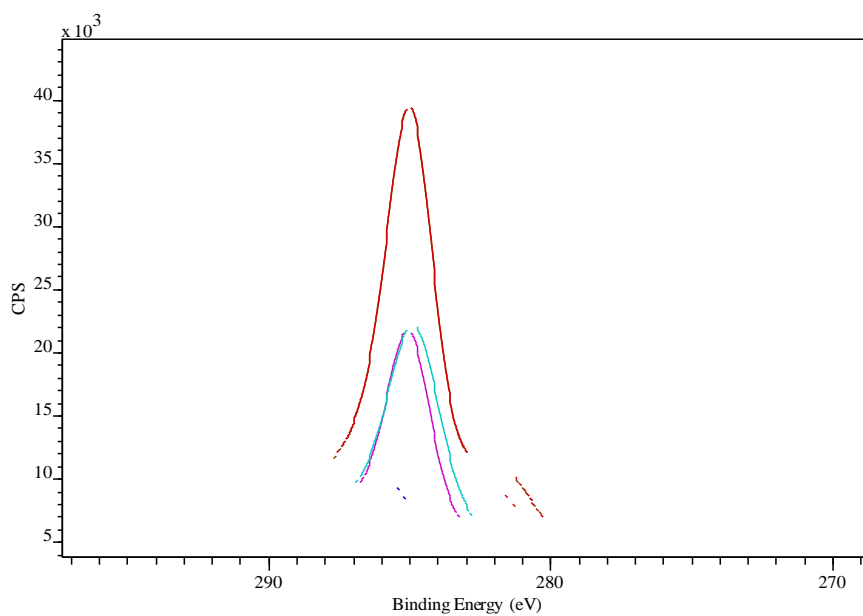
Р и с . 3 . Гистограмма распределения частиц в зависимости от их диаметра

Как видно из рисунка 3 больше всего частиц с диаметром 4.5 нм, средний размер частиц составляет 5.1 нм.

Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии получен спектр поверхности катализатора (рис. 4) и проведено математическое моделирование спектра подуровня рутения 3p (рис. 5) и 3d.



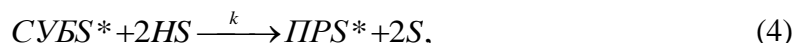
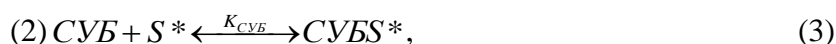
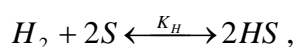
Р и с . 4 . Обзорный спектр поверхностных рутенийсодержащих частиц катализатора Ru/СПС MN 100



Р и с . 5 . Спектр высокого разрешения подуровня Ru 3p и его модельное разложение для исходного катализатора Ru/СПС MN 100

В ходе РФЭС исследования был установлен элементный состав поверхности катализатора, который представлен: O, Si, Ru, C, Cl, N. Больше всего C 85.4 %ат., Ru – 2.2 %ат. В ходе математического моделирования спектра подуровня рутения 3p и 3d, установлено, что рутений присутствует в различных степенях окисления, в основном RuO<sub>2</sub> и RuO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. Такой состав поверхности способствует связыванию исходных субстратов (моно- и дисахаридов, а так же водорода) поверхностью активными центрами катализатора, особенно RuO<sub>2</sub>. Это, а также математическая модель процесса [13] дает основания предположить модель Ленгмюра-Хиншельвуда для реакции жидкофазного каталитического гидрирования моно- и дисахаридов.

Можно предложить следующую последовательность элементарных шагов для механизма гидрирования моно- и дисахаридов катализатором Ru/СПС MN 100:



где S и S\* представляют собой свободные активные центры, соответственно для связывания субстрата (СУБ) и водорода, K<sub>H</sub>, K<sub>СУБ</sub>, K<sub>PP</sub> – константы равновесия для адсорбции водорода, субстрата и продукта (PP), соответственно, и k – константа скорости поверхностной реакции. Адсорбция водорода на центрах S и субстрата на S\* приводит к образованию HS и CUBS\* центров, а все еще не десорбированный продукт входит в состав PPS\* центров. Предполагаемая адсорбция реагентов и десорбция продуктов квазиравновесны, а взаимодействие происходит в монослой. Можно предложить следующие выражения для частей поверхности θ<sub>H</sub>, θ<sub>СУБ</sub>, и θ<sub>PP</sub>, покрытых водородом, субстратом и продуктом, соответственно:

$$\theta_H = K_H^{1/2} P_{H_2}^{1/2} \theta_S, \quad (6)$$

$$\theta_{CUB} = K_{CUB} C_{CUB} \theta_{S^*}, \quad (7)$$

$$\theta_{PP} = K_{PP} C_{PP} \theta_{S^*}. \quad (8)$$

Используя уравнения (6-8) и учитывая уравнения (9, 10), выражения (11, 12) были получены для незаполненных фракций центров θ<sub>S</sub> и θ<sub>S\*</sub>:



$$\theta_{H^*} + \theta_{CVB} + \theta_{PP} + \theta_{S^*} = 1, \quad (9)$$

$$\theta_H + \theta_S = 1, \quad (10)$$

$$\theta_{S^*} = \frac{1}{1 + K_{CVB} C_{CVB} + C_{PP} K_{PP}}, \quad (11)$$

$$\theta_S = \frac{1}{1 + K_H^{1/2} P_{H_2}^{1/2}}. \quad (12)$$

Скорость реакции на поверхности можно выразить как:

$$-\frac{dC_{CVB}}{d\tau} = k\theta_{CVB}\theta_H^2, \quad (13)$$

$$-\frac{dC_{CVB}}{d\tau} = \frac{kK_H P_{H_2} K_{CVB} C_{CVB}}{\left(1 + K_H^{1/2} P_{H_2}^{1/2}\right)^2 (1 + K_{CVB} C_{CVB} + C_{PP} K_{PP})}. \quad (14)$$

Предполагая незначительное заполнение поверхности атомами водорода и, предполагая, что занятые адсорбированными субстратом и продуктом  $S^*$  центры преобладают над свободными центрами  $S$ , то есть:

$$K_H^{1/2} P_{H_2}^{1/2} \ll 1, \quad (15)$$

уравнение (14) преобразуется в:

$$-\frac{dC_{CVB}}{d\tau} = \frac{K' C_{CVB}}{1 + K_{CVB} C_{CVB} + K_{PP} C_{PP}}, \quad (16)$$

где  $K' = kK_H P_{H_2} K_{CVB}$ , уравнение (16), в свою очередь, можно выразить как

$$-\frac{dC_{CVB}}{d\tau} = \frac{K'' C_{CVB}}{\frac{1}{K_{CVB}} + C_{CVB} + \frac{K_{PP}}{K_{CVB}} C_{PP}}, \quad (17)$$

где  $K'' = kK_H P_{H_2}$ . Предполагая, что  $\frac{1}{K_{CVB}} + C_{CVB} \approx 1$  получаем

$$-\frac{dC_{\text{СУБ}}}{d\tau} = \frac{K'' C_{\text{СУБ}}}{1 + \frac{K_{\text{ПР}}}{K_{\text{СУБ}}} C_{\text{ПР}}} \quad (18)$$

Учитывая, что  $X_1 = C_{\text{СУБ}}$ ,  
 $X_2 = C_{\text{ПР}}$ ,  $k_{\text{эф.}} = K'' = kK_{\text{H}} P_{\text{H}_2}$ ,  $Q = \frac{K_{\text{ПР}}}{K_{\text{СУБ}}}$  получаем

$$W = \frac{k_{\text{эф.}} \cdot X_1}{1 + QX_2} \quad (19)$$

Данная формула (19) полностью согласуется с математической моделью процесса гидрирования моно- и дисахаридов[13].

### 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 физико-химическими и физическими методами.

В данной работе получены данные по физико-химическому исследованию катализатора Ru/СПС MN 100. Установлено, что катализатор обладает большой удельной поверхностью, мезопористый. Ru-содержащие частицы распределены по всему объему носителя, средний диаметр частиц составляет 5.1 нм. Поверхность катализатора состоит в основном из С, рутения на поверхности 2.2 %ат. Рутений присутствует в различных степенях окисления, в основном RuO<sub>2</sub> и RuO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. На основании математической модели процесса [13], а так же проведенных физико-химических исследований была предположена модель Ленгмюра-Хиншельвуда для реакции жидкофазного каталитического гидрирования моно- и дисахаридов.

Работа была выполнена в рамках проектов 19-08-00419 и 18-29-06004 финансируемого РФФИ, 19-19-00490 финансируемого РНФ.

### 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. Kocoloski M, Michael Griffin W, Scott Matthews H // *Energy Policy*. 2011, 39, p. 47–56.
5. Shouyun Cheng // *Asia-Pac J Chem Eng*. 2019,14, p. 18.
6. Bhatt S.M., Mohan A., Srivastava S.K. // Hindawi Publishing Corporation *ISRN Biotechnology*, 2013, Article ID 914187, p.13.
7. Víctor Alberto Sifontes Herrera // *Laboratory of Industrial Chemistry and Reaction Engineering Åbo Akademi University*. 2012. P. 97.
8. Haibin Jiang, Shuliang Lu, Xiaohong Zhang, Wei Dai and Jinliang Qiao // *Molecules*. 2016. V. 21. P. 833.
9. Dinesh Kumar Mishra, Jin-Soo Hwang // *Applied Catalysis A: General*. V.453. P. 13– 19.
10. Анализ поверхности методами ОЖЕ- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Под ред. Д. Бриггса и М.П. Сиха. М.: Мир 1987.
11. Wagner C.D. // *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 1980. V.18. p. 345.
12. Мазалов Л.Н. Рентгеновские спектры и химическая связь. Новосибирск: Наука. 1982.
13. Григорьев М.Е., Бровка Р.В., и др. // *Международный журнал гуманитарных и естественных наук*. 2019. № 10-2(37). с.22

*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

**APPLICABILITY OF THE LANGMUIR-HINSHELWOOD MODEL  
TO HYDROGENATION OF MONO - AND DISACCHARIDES  
ON THE Ru/HPS MN 100 CATALYST**

**M.E. Grigorev, O.V. Manaenkov, V.G. Matveeva, R.V. Brovko**

*Tver State Technical University, Tver*

This article presents data on the physical and chemical study of heterogeneous ruthenium-containing catalyst Ru/SPS MN 100. The importance of such studies for the study of catalytic reactions, for establishing the possible mechanism of the hydrogenation reaction, as well as additions in kinetic studies is presented. In this paper, the catalyst was studied by low-temperature nitrogen adsorption, hydrogen chemisorption, transmission electron microscopy (TEM), and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The method of low-temperature nitrogen adsorption allowed us to establish that the catalyst is characterized by a developed internal specific surface (726 m<sup>2</sup>/g according to the BET model) and is characterized by significant mesoporosity, with the largest pore diameter of about 3.6 nm. The specific surface area of the active metal – Ru, according to the method of hydrogen chemisorption, is 1 m<sup>2</sup>/g. Ruthenium containing particles are distributed over the entire volume of the carrier, while they are able to form small aggregates and are characterized by different degrees of crystallinity. The elemental composition of the catalyst surface has been determined; Ru has different oxidation States. Based on the previously obtained mathematical model of the process and physical and chemical studies of the catalyst, the Langmuir-Hinshelwood model is proposed to describe the reaction mechanism of liquid-phase catalytic hydrogenation of mono - and disaccharides.

**Keywords:** *hydrogenation of mono - and disaccharides, heterogeneous ruthenium containing the Ru/SPS MN 100 catalyst, low-temperature nitrogen adsorption method, hydrogen chemisorption method, transmission electron microscopy, x-ray photoelectron spectroscopy .*