

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА Ru/СПСМН 100 (H<sub>2</sub>)

М.Е. Григорьев, А.И. Сидоров

ФГБОУ ВО «Тверской государственной технический университет», г. Тверь

В статье показана значимость использования метода низкотемпературной адсорбции азота для анализа поверхности каталитических систем. Этим методом был исследован гетерогенный катализатор Ru/СПСМН 100 (H<sub>2</sub>). Данный катализатор показал высокие значения конверсии и селективности по многоатомным спиртам при его использовании в процессе жидкофазного гидрирования моно- и дисахаридов (глюкозы, ксилозы, мальтозы, маннозы, лактозы до соответствующих полиолов). Полученная изотерма адсорбции для Ru/СПСМН 100 (H<sub>2</sub>) была отнесена к одному из типов изотерм по классификации Брунауэра, а также охарактеризована петля гистерезиса по номенклатуре ИЮПАК. Наличие петли гистерезиса было связано с процессом капиллярной конденсации газообразного азота в щелевидных порах катализатора, что может быть объяснено формированием рутенийсодержащих частиц в поверхностном слое катализатора. Проведен расчет удельной площади поверхности твердого пористого катализатора Ru/СПСМН 100 (H<sub>2</sub>) с использованием модели Лэнгмюра и модели БЭТ, а также осуществлено сравнение результатов машинного и ручного расчета. По модели Лэнгмюра удельная площадь поверхности составила 821,3 м<sup>2</sup>/г, а по модели БЭТ – 728,6 м<sup>2</sup>/г (ручной расчет). Показано хорошее совпадение данных ручного и машинного расчета по выбранным моделям. На основании данных по изотерме адсорбции азота была построена зависимость удельного адсорбированного объема азота от толщины адсорбированного слоя –  $t$  ( $t$ -график). На основании вида  $t$ -графика, а также типа изотермы адсорбции по классификации Брунауэра, и данным по распределению пор по размерам установлено, что структура пористого катализатора Ru/СПСМН 100 (H<sub>2</sub>) характеризуется значительной мезопористостью.

**Ключевые слова:** катализатор, Ru/СПСМН 100 (H<sub>2</sub>), низкотемпературная адсорбция азота, изотерма адсорбции, мезопоры, модель Лэнгмюра, модель БЭТ,  $t$ -график.

### Введение

При проведении изысканий в области кинетики и катализа большое значение придают физико-химическим исследованиям каталитических систем. Практически не одна научная статья не обходится без результатов, полученных различными физическими и

химическими методами. Наиболее часто используют при описании катализатора рентгенофотоэлектронную спектроскопию, просвечивающую электронную микроскопию, низкотемпературную адсорбцию азота. Уравнения, используемые при описании изотерм полученных методом низкотемпературной адсорбции азота, часто применяют для изучения процесса адсорбции из жидкой фазы. Модель БЭТ – предложенная Брунауэром, Эмметтом и Теллером [1] – и ее применимость является темой для написания отдельных статей [2–7].

Использование метода низкотемпературной адсорбции азота необходимо для получения изотерм адсорбции-десорбции азота, при математической обработке которых рассчитывают удельную площадь поверхности в соответствии с принятой моделью, получают данные по пористости твердого катализатора, распределению диаметра пор от их объема. Наиболее часто применяют модель Лэнгмюра, описывающую монослойное заполнение поверхности адсорбента адсорбатом; модель БЭТ предполагающая многослойную адсорбцию и  $t$ -график. По характеру изотермы адсорбции-десорбции ее относят к разным типам (I, II, III, IV и V по классификации Брунауэра). Изотермы I типа описывают адсорбцию в микропористом теле, II типа – физическую адсорбцию газов непористыми твердыми телами, III и V типов характерны для слабого взаимодействия газ – твердое тело, причем третий тип изотермы наблюдается при адсорбции на непористых и макропористых твердых телах, а изотермы V типа – при адсорбции на мезопористых и микропористых, IV тип – тип изотермы типичный для адсорбции в мезопорах. Характерный признак изотермы IV тип – наличие петли гистерезиса, которая соответствует процессу конденсации в порах твердого пористого материала.

Для определения количества микропор в пористом материале используются модели  $t$ -графика [8],  $a_s$ -графика [9], модель Дубинина-Радушкевича [10], модель Диллимора [11] и модель Хорварса-Кавазое [12]. Каждая из моделей имеет достоинства и недостатки. Наиболее часто используется модель  $t$ -графика, поскольку обеспечивает хорошую корреляцию полученных с ее помощью значений объемов и площадей пор с теоретически рассчитанными значениями для различных пористых твердых материалов.

В данной работе в качестве объекта исследований был использован рутенийсодержащий гетерогенный катализатор, который был восстановлен в токе водорода при  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 3 часов, – Ru/СПСМН 100 ( $\text{H}_2$ ). В качестве носителя рутенийсодержащих частиц был выбран сверхсшитый полистирол, содержащий аминогруппы (СПСМН 100). Данный катализатор показал высокие значения конверсии и селективности по многоатомным спиртам при его использовании в процессе жидкофазного гидрирования моно- и дисахаридов (глюкозы, ксилозы, мальтозы, маннозы, лактозы до соответствующих полиолов).

### Материал и метод исследования

Объект исследования – рутенийсодержащий гетерогенный катализатор, восстановленный в токе водорода при 300 °С в течение 3 часов, – Ru/СПСМН 100 (H<sub>2</sub>). Катализатор был исследован методом низкотемпературной адсорбции азота.

Определение удельной поверхности и пористости осуществлялось на приборах:

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

2. Приборподготовка образца: 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 °С; газ азот; время подготовки 60 мин. После завершения пробоподготовки кювета охлаждается и взвешивается, а затем переносится в аналитический порт прибора BECMANCOULTER™SA 3100™.

### Результаты

Используя метод низкотемпературной адсорбции азота была получена изотерма адсорбции-десорбции, представленная на рисунке 1.

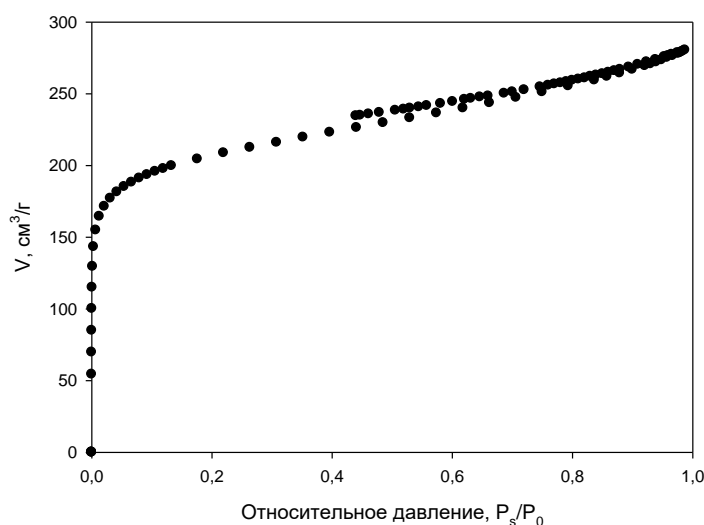


Рис. 1. Изотерма адсорбции-десорбции для катализатора Ru/СПСМН 100 (H<sub>2</sub>)

Изображенную изотерму можно отнести к IV типу по классификации Брунауэра. Особенностью для данного типа изотермы

является наличие точки перегиба (начальный выпуклый участок), свидетельствующий о завершение образования монослоя и переходе к полимолекулярной адсорбции. По номенклатуре ИЮПАК петлю гистерезиса можно отнести к H4 типа, которая встречается у пористых материалов с щелевидной формой пор, а также указывает на наличием микропор в пористой структуре твердого тела. Кроме того, наличие петли гистерезиса указывает процесс капиллярной конденсации газообразного азота в порах катализатора, что может быть связано с формированием рутенийсодержащих частиц в поверхностном слое катализатора.

Для расчета удельной площади поверхности была использована модель Лэнгмюра, модель БЭТ и модель t-график.

Исходя из уравнения Лэнгмюра в линейной форме (1) строят график зависимости  $P_s/V$  от  $P_s$  (рис. 2).

$$\frac{P_s}{V} = \frac{1}{V_m} \cdot P_s + \frac{1}{k \cdot V_m}, \quad (1)$$

где  $V$  – объём адсорбированного азота 1 г катализатора, см<sup>3</sup>/г

$P_s$  – равновесное давление азота над катализатором, мм.рт.ст.

$P_0$  – измеренное давление, мм.рт.ст.

$k$  – константа адсорбционного равновесия.

График (рис. 2) в диапазоне относительного давления от 0,005 до 0,05 представляет собой прямую. По тангенсу угла наклона которой находят значения  $V_m$ . Продлевают прямую до пересечения с осью ординат и находят значение  $k$ .

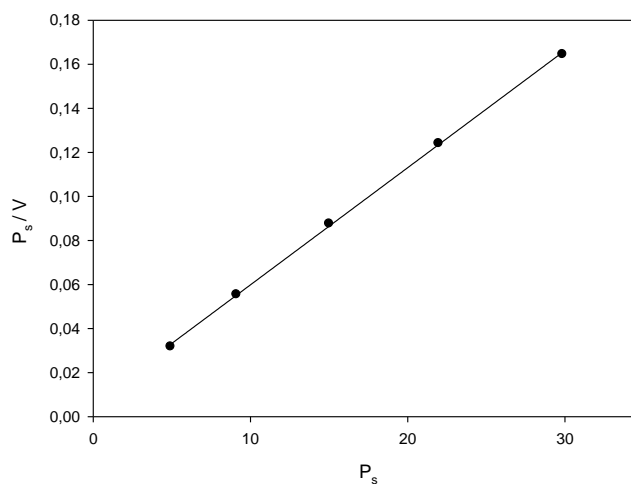


Рис. 2. Зависимость  $P_s/V$  от  $P_s$

Полученное значение  $V_m$  используют для нахождения удельной площади поверхности катализатора ( $S_{Lg}, \text{м}^2/\text{г}$ ) по формуле (2).

$$S_{Lg} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot s}{22,414}, \quad (2)$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $6,022 \cdot 10^{23}$  1/моль,

$s$  – площадь, которую на поверхности катализатора занимает одна молекула азота,  $16,2 \cdot 10^{-20}$   $\text{м}^2$ .

Рассчитанные значения параметров представлены в таблице 1.

Таблица 1

Рассчитанные и полученные с помощью программы значения параметров на основании модели Лэнгмюра

Параметр	Ручной расчет	Данные прибора
$V_m, \text{см}^3/\text{г}$	188,7	188,0
$S_{Lg}, \text{м}^2/\text{г}$	821,3	818,4
k	0,8	-

Как видно из табл. 1, значение k меньше единицы, что свидетельствует о преобладании адсорбции молекул азота на поверхность катализатора над их десорбцией, хотя и незначительно. Рассчитанные значения параметров  $V_m$  и  $S_{Lg}$  вручную и данные прибора (машинного расчета) практически полностью совпадают.

Модель Лэнгмюра описывает только монослойную адсорбцию молекул азота на твердой поверхности в небольшом интервале изменения относительного давления и не учитывает многослойную абсорбцию, поэтому широкое применение получила модель БЭТ.

По уравнению изотермы адсорбции, предложенного Брунауэром, Эмметом и Тейлором (модель БЭТ) [1], в линейной форме (3), которое предполагает многослойную адсорбцию, рассчитывают параметр  $V_m$ .

$$\frac{P_s}{V \cdot (P_0 - P_s)} = \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P_s}{P_0} + \frac{1}{V_m \cdot C}, \quad (3)$$

где C – константа.

Согласно данному уравнению графическая зависимость  $\frac{P_s}{V \cdot (P_0 - P_s)}$  от  $\frac{P_s}{P_0}$  (значения относительного давления взяты в диапазоне от 0,05 до 0,2) отображается прямой (рисунок 3) с тангенсом угла наклона равному  $\frac{C - 1}{V_m \cdot C}$ , при пересечение прямой оси ординат, дает

значение  $\frac{1}{V_m \cdot C}$ , что позволяет рассчитать параметры  $C$  и  $V_m$ , необходимого для нахождения удельной площади поверхности катализатора ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ),  $\text{м}^2/\text{г}$  по формуле аналогичной (2).

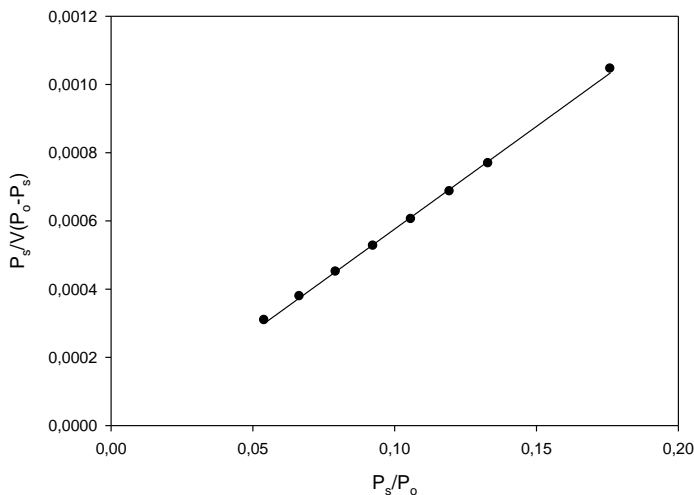


Рис. 3. Зависимость  $\frac{P_s}{V \cdot (P_0 - P_s)}$  от  $\frac{P_s}{P_0}$

Рассчитанные значения параметров представлены в таблице 2.

Таблица 2

Рассчитанные и полученные с помощью программы значения параметров на основании модели БЭТ

Параметр	Ручной расчет	Данные прибора
$V_m, \text{см}^3/\text{г}$	167,4	166,9
$S_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	728,6	726,4

Исходя из данных таблицы 2, можно утверждать, что ручной расчет параметров и машинный дают практически близкие значения параметров.

Для построения t-графика изотерму адсорбции перестраивают к зависимости удельного адсорбированного объема азота от толщины адсорбированного слоя в  $\text{нм} - t$ , рассчитываемого по формуле (4).

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{\log \frac{P_0}{P_s} + 0,034}} \quad (4)$$

На основании расчета строят график (рис. 4).

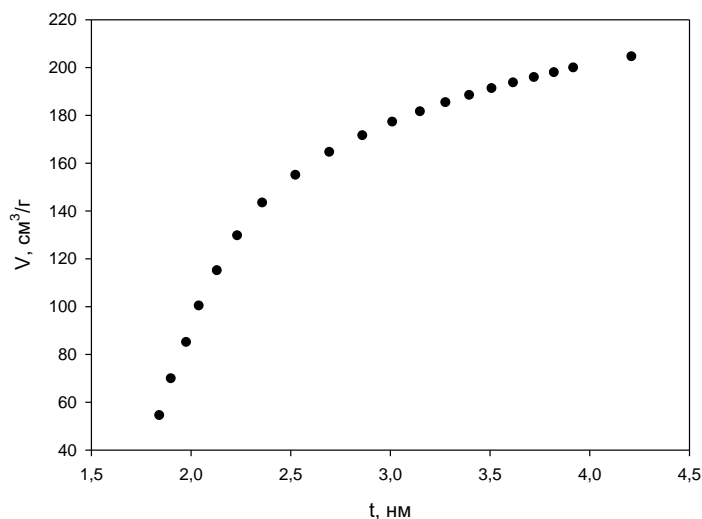


Рис. 4. Зависимость удельного адсорбированного объема азота от толщины адсорбционного слоя

Исходя из характера зависимости, представленной на рисунке 4, можно сказать, что в структуре катализатора Ru/СПСМН 100 ( $\text{H}_2$ ) преобладают мезопоры.

Используя метод низкотемпературной адсорбции азота было построено распределение объема пор в зависимости от их диаметра (рисунок 5) и распределение пор по размерам (рисунок 6).

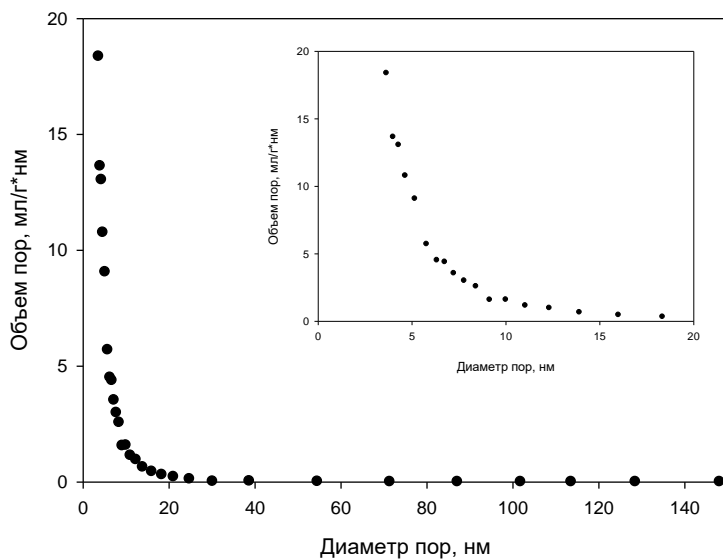


Рис. 5. Распределение объема пор в зависимости от их диаметра

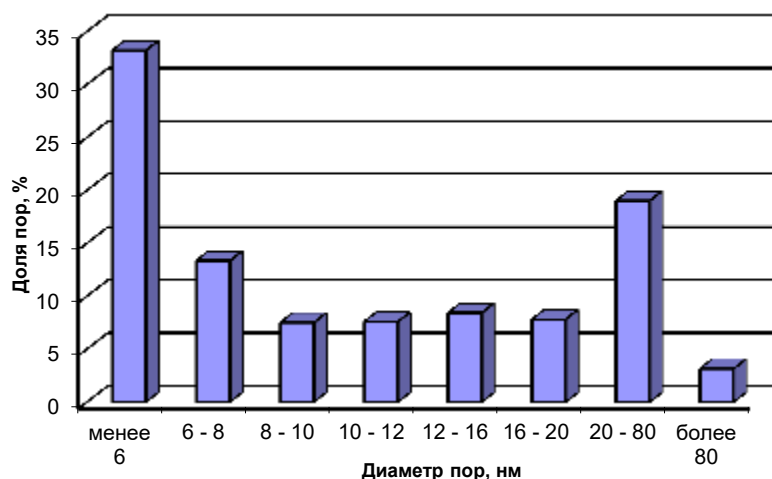


Рис. 6. Распределение пор по размерам

Из представленных рисунков (5 и 6) можно установить, что для катализатора Ru/СПСМН 100 ( $H_2$ ) максимальный объем адсорбированного азота приходится на поры со средним диаметром 3,7 нм, а сам образец характеризуется мезопористой структурой.

### Заключение

Метод низкотемпературной абсорбции азота является одним из классических методов анализа пористости твердых адсорбентов и определения удельной площади твердого материала. Данный метод позволил охарактеризовать катализатор Ru/СПСМН 100 ( $H_2$ ) по следующим параметрам: изотерма относится к IV типу по классификации Брунауэра, пористая структура характеризуется мезопористостью, удельная площадь поверхности 821,3 м<sup>2</sup>/г по модели Лэнгмюра и 728,6 м<sup>2</sup>/г – по модели БЭТ, максимальный объем пор 3,7 нм.

### Список литературы

- 1 Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // Journal of the American Chemical Society. 1938. V. 60. P. 309.
- 2 Maxim S. Mel'gunov, Artem B. Ayupov // Microporous and Mesoporous Materials. 2017. V. 243. P. 147-153.
- 3 Filip Ambroz, Thomas J. Macdonald, Vladimir Martis, and Ivan P. Parkin // Small Methods. 2018. N. 1800173. P. 1-17.
- 4 Amanollah Ebadi, Jafar S. Soltan Mohammadzadeh, Anvar Khudiev // Adsorption. 2009. V. 15. P. 65–73.



- 5 Itodo, A U; Itodo, H U; Gafar, M K // Journal of Applied Sciences and Environmental Management. 2010. V. 14. N. 4. P. 141 – 145.
- 6 Shanavas S., Salahuddin Kunju A. // Oriental Journal of Chemistry. 2011. V. 27. No. 1. P. 245-252.
- 7 Krista S. Walton, Randall Q. Snurr // Journal of the American Chemical Society. 2007. V.129. P. 8552-8556.
- 8 De Boer J. H., Lippens B. C., Linsen B. G., Broekhoff J. C. P., Van den Heuvel A., Osinga T. J. // Journal of Colloid and Interface Science. 1966. V. 21. №4. P. 405-414.
- 9 Sing K. S. W. Assessment of microporosity // Chemistry & Industry. 1967. №20. P. 829-830.
- 10 Kapoor A., Ritter J. A., Yang R. T. // Langmuir. 1989. V. 5. №4. P. 1118-1121.
- 11 Dollimore D., Heal G. R. // Journal of applied chemistry. 1964. V. 14. № 3. P. 109-114.
- 12 Horváth G., Kawazoe K. // Journal of Chemical Engineering of Japan. 1983. V. 16. №6. P. 470-475.

*Об авторах:*

ГРИГОРЬЕВ Максим Евгеньевич – доцент, кандидат химических наук, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: GE.Max2015@yandex.ru.

СИДОРОВ Александр Иванович – профессор, кандидат химических наук, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: Sidorov-science@mail.ru

## **DETERMINATION OF CHARACTERISTICS OF THE SURFACE OF THE CATALYST Ru/HPS MN 100 (H<sub>2</sub>)**

**M.E. Grigoriev, A.I. Sidorov**

Tver State Technical University, Tver

The article shows the importance of using the method of low-temperature nitrogen adsorption for the analysis of the surface of catalytic systems. This method was used to study the heterogeneous Ru/HPS MN 100 (H<sub>2</sub>) catalyst. This catalyst showed high values of conversion and selectivity for polyhydric alcohols when used in the process of liquid-phase hydrogenation of mono- and disaccharides (glucose, xylose, maltose, mannose, lactose to the corresponding polyols). The resulting adsorption isotherm for Ru/HPS MN 100 (H<sub>2</sub>) was assigned to one of the types of isotherms according to the Brunauer classification, and the hysteresis loop was also characterized according to the IUPAC nomenclature. The presence of a hysteresis loop was associated with the process of capillary condensation of gaseous nitrogen in

the slit-like pores of the catalyst, which can be explained by the formation of ruthenium-containing particles in the surface layer of the catalyst. The specific surface area of the solid porous catalyst Ru/HPS MN 100 (H<sub>2</sub>) was calculated using the Langmuir model and the BET model, and the results of machine and manual calculations were compared. According to the Langmuir model, the specific surface area was 821.3 m<sup>2</sup>/g, and according to the BET model, 728.6 m<sup>2</sup>/g (manual calculation). A good agreement between the data of manual and machine calculations for the selected models is shown. Based on the data on the nitrogen adsorption isotherm, the dependence of the specific adsorbed volume of nitrogen on the thickness of the adsorbed layer, *t* (*t*-plot), was plotted. Based on the type of the *t*-plot, as well as the type of adsorption isotherm according to the Brunauer classification, and data on the distribution of pore sizes, it was found that the structure of the porous catalyst Ru/HPS MN 100 (H<sub>2</sub>) is characterized by significant mesoporousness.

**Keywords:** *catalyst, Ru/HPS MN 100 (H<sub>2</sub>), low-temperature nitrogen adsorption, adsorption isotherm, mesopores, Langmuir model, BET model, t-plot.*