

УДК 544.478.02+546.96

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ Ru-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ ГЛЮКОЗЫ НА МЕЗОСТРУКТУРИРОВАННОМ УГЛЕРОДЕ

© 2024 г. Ю. Н. Зайцева^{а, *}, А. О. Еремина^а, В. В. Сычев^{а, б},
В. А. Голубков^а, С. А. Новикова^а, О. П. Таран^{а, б}, С. Д. Кирик^{а, б}

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КИХ СО РАН,
Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 Россия

^бСибирский федеральный университет, пр-т Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

*e-mail: j-n-zaitseva@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.11.2023 г.

После доработки 30.01.2024 г.

Принята к публикации 31.01.2024 г.

Разработаны катализаторы гидрирования на основе функционализированного углеродного материала СМК-3 (Carbon Mesostructured by KAIST) и наночастиц рутения. В качестве темплата для синтеза углеродной реплики использован мезоструктурированный силикат SBA-15 с укрупненными каналами внутри стенок. Изучено влияние функционализации углеродного материала путем окисления влажным воздухом, а также сульфирования на морфологию, физико-химические свойства и активность катализатора. Исследованы дисперсность, локализация, электронное состояние нанесенного рутения в зависимости от метода функционализации носителя. Сохранение исходной структуры носителя после осаждения Ru подтверждено комплексом физико-химических методов. Частицы металла распределены по поверхности носителя без агломерации с размерами, соответствующими мезоструктуре, что обеспечивает высокую доступность активных центров. Катализаторы испытаны в процессе гидрирования глюкозы до сорбита. Морфология пор и сохранение первичной структуры углеродных носителей играют важную роль в каталитической активности частиц Ru.

Ключевые слова: SBA-15, мезоструктурированный мезопористый углерод, СМК-3, Ru-катализаторы гидрирования, гетерогенный катализ

DOI: 10.31857/S0044457X24040059, **EDN:** ZYPZOR

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется процессам “зеленой” химии, которые направлены на сокращение потребления ископаемых ресурсов (угля, нефти, природного газа), а также на снижение углеродного следа [1–3]. В качестве альтернативного углерод-нейтрального источника сырья и энергии рассматривают лигноцеллюлозную биомассу, которая представлена не только произрастающими растениями, но и, что более важно, отходами деревообработки и сельского хозяйства [4]. Среди востребованных продуктов глубокой переработки можно выделить сахарный спирт – сорбит, который широко используется в производстве продуктов питания, средств личной гигиены и медикаментов. В промышленности сорбит получают гидрированием глюкозы в присутствии катализаторов на основе платиновых металлов или никеля Ренея [5]. В процессах переработки

лигноцеллюлозной биомассы и ее компонентов, осуществляемых в водных и водно-спиртовых средах, катализаторы на основе рутения проявляют более высокую активность, чем в случае платины и палладия [6–8]. В качестве носителей активных каталитических центров перспективно применение углеродных материалов из-за их высокой гидротермальной и химической стабильности. Однако, как было показано в работах [9–11], катализаторы на микропористых носителях имеют недостаточную активность, так как в жидкофазном процессе микропоры препятствуют транспорту субстрата к каталитически активным центрам. Подходящим носителем для процессов в водных и водно-спиртовых средах может рассматриваться мезоструктурированный углеродный материал СМК-3 (Carbon Mesostructured by KAIST) [12].

В литературе описаны различные методы синтеза мезопористых углеродных материалов,

в которых используются различные шаблоны для синтеза, а также модификации поверхности этих материалов [13, 14]. На поверхности углеродных материалов могут быть созданы функциональные группы различной природы, позволяющие варьировать и настраивать химические свойства носителя и, следовательно, катализатора [15]. Предварительная обработка носителя соляной, серной и фосфорной кислотами или гидроксидами лития, натрия, калия, кальция позволила увеличить каталитическую активность рутениевых катализаторов на носителе СМК-3 в реакции разложения аммиака, однако значительно снизила удельную поверхность (в 1.5–3 раза) и объем пор (в 2–3 раза) [16]. Следовательно, функционализация поверхности носителя является важным приемом для настройки каталитической активности катализатора. Для углеродных носителей применяются следующие методы функционализации: кислотная обработка [17] и окисление влажным воздухом [18]. Последний метод имеет ряд преимуществ для промышленного применения: отсутствие высоких давлений, максимально доступные и экологичные реактивы (вода и воздух).

В основном исследования [19–21] посвящены изучению влияния удельной поверхности, размера пор и химического состава поверхности мезопористых носителей на активность и стабильность катализаторов, однако исследования, прослеживающие зависимость каталитической активности от структурных характеристик носителя, носят индивидуальный характер и недостаточно освещены в литературе.

В настоящем исследовании синтезирован катализатор гидрирования глюкозы путем нанесения рутения на мезопористый углеродный носитель СМК-3. Целью работы являлось изучение влияния структурных особенностей мезопористого углеродного носителя СМК-3, полученного в процессе модифицированного темплатного синтеза, на каталитическую активность Ru в реакции гидрирования глюкозы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве реактивов использовали Pluronic P123 (C_2H_4O)₂₀(C_3H_6O)₇₀(C_2H_4O)₂₀ ($M \sim 5860$, >98%, Sigma Aldrich); TEOS – $Si(C_2H_5O)_4$ (х. ч.); HCl (х. ч.); NH_4F (ч. д. а.); сахарозу (х. ч.); H_2SO_4 (х. ч.); NaOH (х. ч.), $Ru(NO)(NO_3)_3$ (Alfa Aesar).

Синтез носителей и катализаторов. Получение SBA-15 осуществляли модифицированным синтезом

на основе классической методики [22] с учетом данной работы [23]. В расчете на 1 г SBA-15: 4 г Pluronic P123 растворяли в 150 г раствора 1.6 М соляной кислоты при интенсивном перемешивании на водяной бане до прозрачного раствора. Далее смесь термостатировали при температуре 40°C в течение 3 ч, затем вводили 8 г TEOS. Смесь оставляли при интенсивном перемешивании и температуре 40°C на 24 ч (стадия первичного осаждения). За 5 мин до окончания стадии первичного осаждения добавляли фторид аммония в виде сухой соли в количестве $F : Si$ (моль) = 0.1 [23]. Гидротермальную обработку (ГТО) проводили при 80°C в течение 24 ч. По окончании ГТО материал отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Полученный осадок сушили на воздухе в условиях, близких к нормальным, далее при 80°C в течение 12 ч. Структурирующий агент из материала удаляли прокаливанием на воздухе при 550°C (скорость подъема температуры 3 град/мин).

Синтез СМК-3. Углеродные носители получали по методике [24]. Для первой стадии пропитки готовили раствор, состоящий из 5 мл воды, 1.25 г сахарозы и 0.14 г серной кислоты в расчете на 1 г SBA-15. После этого материал сушили при 100°C в течение 6 ч. Далее проводили вторую стадию пропитки раствором, состоящим из 5 мл воды, 0.8 г сахарозы и 0.09 г серной кислоты. Материал повторно высушивали при 100°C в течение 6 ч. Затем температуру увеличивали до 160°C для карамелизации сахарозы и выдерживали образцы при этой температуре еще в течение 6 ч. Высокотемпературную карбонизацию образцов проводили в токе азота при 850–900°C (подъем температуры в течение 2.5 ч; выдержка 2.5 ч). Удаление силикатного темплата осуществляли в два этапа: 1) выдержка образцов в 1 М растворе NaOH при температуре 100°C в течение 16 ч; 2) выдержка в 0.1 М растворе NaOH при 80°C в течение 6 ч. После второго этапа растворения силикатной составляющей образцы извлекали из раствора, тщательно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и сушили на воздухе при температуре 120°C.

Окисление носителя влажным воздухом при заданных температурах (400, 450, 500°C) проводили по процедуре, описанной в работе [25]. Один носитель был обработан раствором серной кислоты по процедуре, описанной в [18].

Нанесение рутения осуществляли методом пропитки по влагоемкости водным раствором $Ru(NO)(NO_3)_3$. Восстановление проводили в токе

H_2 (200 мл/мин) при 300°C (1 град/мин) в течение 2 ч, затем пассивировали 1%-ным O_2 в Ar [26]. Катализаторы были обозначены xRu /носитель, где x – содержание Ru, мас. %. Содержание Ru варьировали от 0.5 до 2 мас. %.

Исследование носителей и катализаторов. Удельную поверхность образцов и распределение пор по размерам измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP 2420 (Micromeritics). Регистрацию рентгеновских дифрактограмм проводили на автоматическом порошковом дифрактометре X'Pert PRO (PANalytical) в CuK_α -излучении в геометрии Брега–Брентано в диапазоне углов 2θ 0.2°–5°. Просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения выполняли с помощью микроскопа JEM 2200 FS (JEOL, Япония). Ускоряющее напряжение составляло 200 кВ, разрешение по точкам – 0.1 нм. Регистрацию фотоэлектронных спектров осуществляли на фотоэлектронном спектрометре SPECS Surface Nano Analysis GmbH с полусферическим анализатором PNOIBOS-150-MCD-9 и FOCUS-500 X-ray монохроматором (AlK_α -излучение, $h_\nu = 1486.74$ эВ, 200 Вт).

Каталитические испытания. Каталитическое гидрирование глюкозы проводили в автоклаве Autoclave Engineers (США) объемом 100 мл,

изготовленном из материала Хастеллой С276, при постоянном перемешивании (800 об/мин) механической мешалкой пропеллерного типа с магнитным приводом. Условия реакции: 170 мг катализатора, 408 мг глюкозы, 5.5 МПа H_2 , 33.5 мл H_2O , 60°C, 90 мин.

Количественный анализ глюкозы и сорбита выполняли на комплексе ВЭЖХ Agilent 1260 Infinity II. Колонка: Rezex HPLC RPM-Monosaccharide Pb^{2+} (8%) 300 × 7.8 мм, рефрактометрическое детектирование, элюент – деионизированная вода, 70°C, 0.6 мл/мин.

Использовали следующие формулы для расчетов конверсии, выхода ксилитола и селективности:

$$X(\text{конверсия}) = \left(1 - \frac{C_{\text{глюкоза}}}{C_0}\right) \times 100, \text{ мол. \%}, \quad (1)$$

$$Y(\text{выход сорбита}) = \frac{C_{\text{сорбит}}}{C_0} \times 100, \text{ мол. \%}, \quad (2)$$

$$S(\text{селективность}) = \frac{Y}{X} \times 100, \text{ \%}, \quad (3)$$

где C_0 – первоначальная концентрация глюкозы, ммоль/л, $C_{\text{глюкоза}}$ – концентрация глюкозы в момент

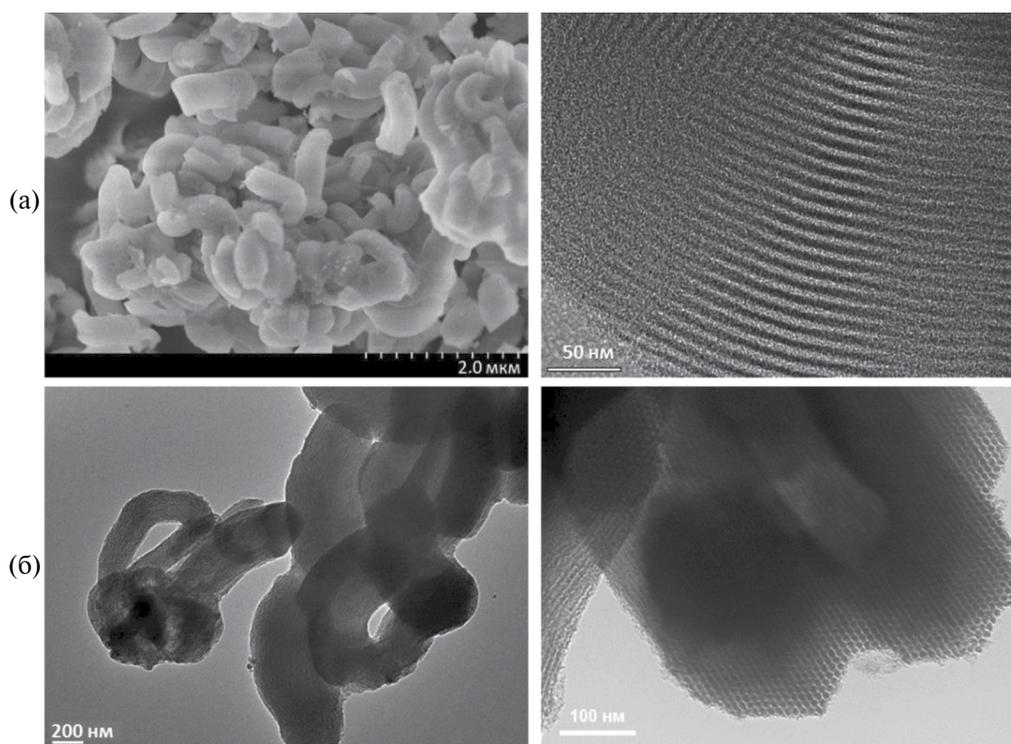


Рис. 1. СЭМ- и ПЭМ-изображения SBA-15 (а), ПЭМ-изображения CMK-3 (б).

времени, ммоль/л; $C_{\text{сорбит}}$ — концентрация сорбита в момент времени, ммоль/л.

Псевдоконстанты скорости гидрирования глюкозы были получены линеаризацией кинетических кривых расхода глюкозы за первые 60 мин реакции в координатах первого порядка (уравнение $\ln(C_0/C)$) и рассматривались как нормально распределенные случайные числа со средним значением, равным наклону регрессии, и со стандартным отклонением, равным доверительному интервалу наклона регрессии при уровне значимости 95%.

Качественный анализ проводили с использованием газового хроматографа Agilent 7890A с квадрупольным масс-детектором Agilent 7000A. Хроматографирование осуществляли на капиллярной колонке HP-5ms 30 м × 0.25 мм × 0.25 мм. Углеводы и полиолы, содержащиеся в реакционной смеси, предварительно подвергали дериватизации по методике [27]. В качестве силирующего реагента использовали смесь триметилхлорсилана и гексаметилдисилазана в среде пиридина.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурированная углеродная реплика CMK-3 была синтезирована на основе SBA-15, полученного с добавлением фторид-ионов в среду синтеза. Ионы фтора катализируют обратимую перестройку координационного окружения силикатных частиц из тетраэдрического в октаэдрическое и обратно. Это придает определенную эластичность внутренней поверхности силиката. Указанное явление способствует более равномерному формированию силикатного каркаса [23, 28].

Структура CMK-3 является обратной копией шаблона мезопористого кремнезема (рис. 1). Каналы внутри силикатной стенки SBA-15 обеспечивают образование перемычек между стержнями реплики, поддерживающих пространственную структуру и придающих жесткость углеродной реплике, что подтверждается данными РФА и ПЭМ (рис. 1, 2). Углерод CMK-3 имеет высокую удельную поверхность по БЭТ (~1300 м²/г), объем пор (SinglePoint) ~1.3 см³/г и диаметр пор ~4.5 нм (табл. 1).

На рентгенограмме SBA-15 отмечены основные пики (100), (110) и (200), характерные для гексагонально упорядоченной 2D-структуры (*P6mm*). На рентгенограмме углеродной реплики CMK-3 наблюдается только один основной пик, второй и третий пики неразличимы (рис. 2). В литературе встречаются примеры CMK-3 с дополнительными рефлексами [16, 29], но чаще дополнительные

Таблица 1. Текстульные и структурные характеристики материалов

Образец	Удельная площадь поверхности $S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	Удельный объем пор V_{SP} , см ³ /г	Диаметр пор D , нм	Параметр решетки $a_{\text{рфл}}$, нм
SBA-15	812	0.96	9.5	11.5
CMK-3	1382	1.30	4.5	8.0
CMK-3_400	1336	1.30	4.4	7.9
CMK-3_450	1338	1.35	4.4	7.8
CMK-3_500	1304	1.38	4.5	8.0
CMK-3_sulf	1272	0.98	3.1	7.7
2Ru/CMK-3	1307	1.24	4.5	8.0
2Ru/CMK-3_400	1237	1.03	4.4	8.0
2Ru/CMK-3_450	1293	1.07	4.4	7.8
2Ru/CMK-3_500	1365	1.28	4.5	7.8
2Ru/CMK-3_sulf	1167	0.87	2.8	7.5
0.5Ru/CMK-3	1272	1.28	4.4	8.1
1Ru/CMK-3	1229	1.30	4.4	8.1
3Ru/CMK-3	1182	1.18	4.4	8.2

рефлексы отсутствуют [30]. Поскольку отчетливо наблюдается только первый пик, определение параметра ячейки проводили по его положению в предположении гексагональной структуры материала, наличие которой показано на снимках ПЭМ (рис. 1б). Параметры элементарной ячейки для SBA-15 и CMK-3 составляют 11.5 и 8.0 нм соответственно, для SBA-15, синтезированного без добавления фторид-ионов, характерны меньшие значения параметра решетки (~10 нм) [22].

Образцы SBA-15 и CMK-3 характеризуются изотермами адсорбции IV типа с четко выраженной стадией капиллярной конденсации, что типично для упорядоченных мезопористых материалов (рис. 3а). Изотерма адсорбции–десорбции для CMK-3 смещена в область более высокого объема адсорбированного азота по сравнению с изотермой SBA-15, это связано с более высокой удельной поверхностью. Для SBA-15 наблюдается гистерезис “типа А”, который относится к порам

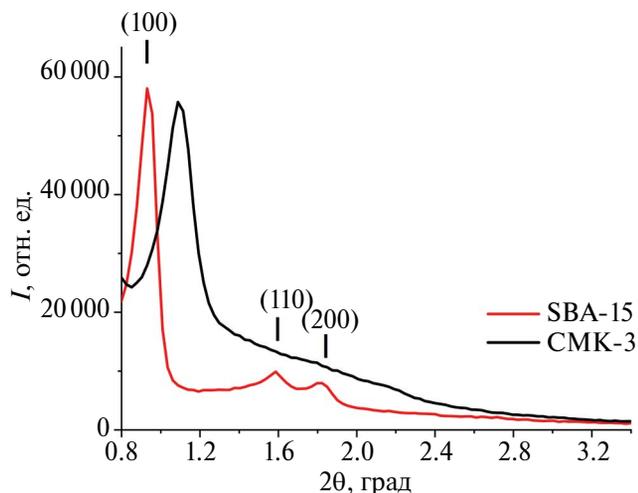


Рис. 2. Рентгенограммы SBA-15 и углеродной реплики CMK-3.

цилиндрической формы. Этот тип отличают крутые и узкие ветви адсорбции и десорбции. Для образца CMK-3 проявляется смешанный тип гистерезиса, наблюдаемый при более низких значениях относительного давления, что свидетельствует об уменьшении размера пор. Сглаживание ступени капиллярной конденсации указывает на уширение распределения пор по размерам (рис. 3б).

На первом этапе был получен ряд катализаторов на носителе CMK-3 с наночастицами рутения с содержанием рутения 0.5–3 мас. %. В табл. 1 приведены обозначения носителей и катализаторов, их текстурные и структурные характеристики. В обозначениях носителей отражены способы функционализации поверхности, температуры окисления, содержание рутения.

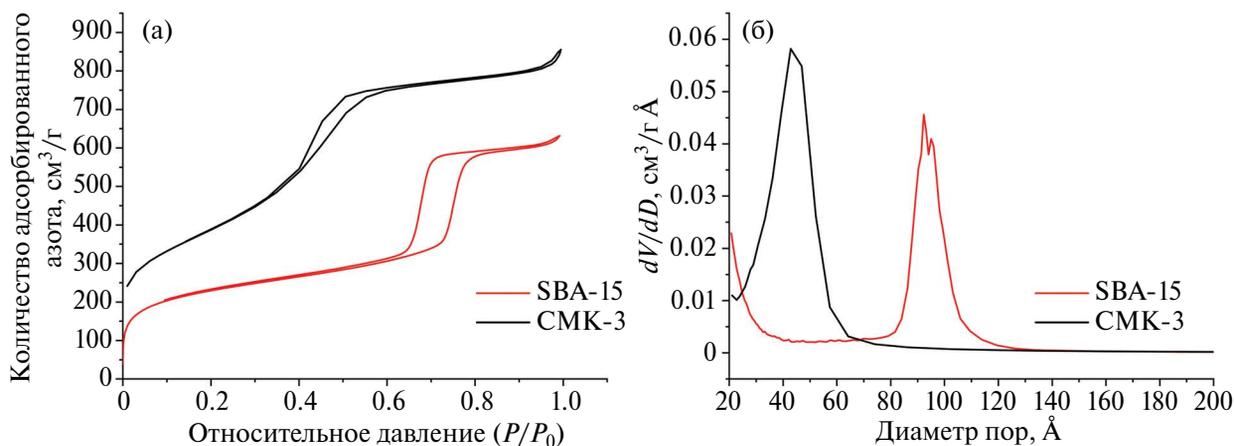


Рис. 3. Изотермы адсорбции (а) и распределение мезопор по размерам (б).

Все образцы обладают мезоструктурой. Нанесение рутения на углеродный носитель приводит к регулярному уменьшению интенсивности первого пика на рентгенограмме (рис. 4) и уменьшению эффекта капиллярной конденсации (рис. 5).

В случае мезоструктурированных материалов уменьшение интенсивности рефлекса на рентгенограмме является следствием уменьшения контраста между свободными и заполненными участками мезоструктуры [31, 32]. В свою очередь, уменьшение контраста вызвано заполнением пор частицами рутения. Наблюдаемые изменения указывают на то, что поверхность носителя равномерно покрывается частицами рутения с размерами, соответствующими мезоструктуре. Следует отметить, что на рентгенограммах в области дальних углов линии, которые могли быть отнесены к кристаллической фазе нанесенного рутения, не обнаружены. Это следствие высокодисперсного состояния частиц рутения. В литературе описаны линии, относящиеся к рутению, для образцов, содержащих ~15 мас. % рутения [16]. При содержании рутения до 10 мас. % характерные рефлексы фаз, содержащих рутений, не обнаружены [16, 30].

Образцы катализаторов имеют удельную поверхность в интервале 1167–1382 м²/г и объем пор 0.87–1.38 см³/г. После функционализации и нанесения рутения на носитель ступени капиллярной конденсации становятся более сглаженными, что отражается на уширенном распределении пор, причем в сторону меньших размеров (рис. 5). Функционализация нарушает структуру материала. Наиболее сильный эффект наблюдается при обработке серной кислотой. Нанесение рутения приводит к незначительному снижению (~10%)

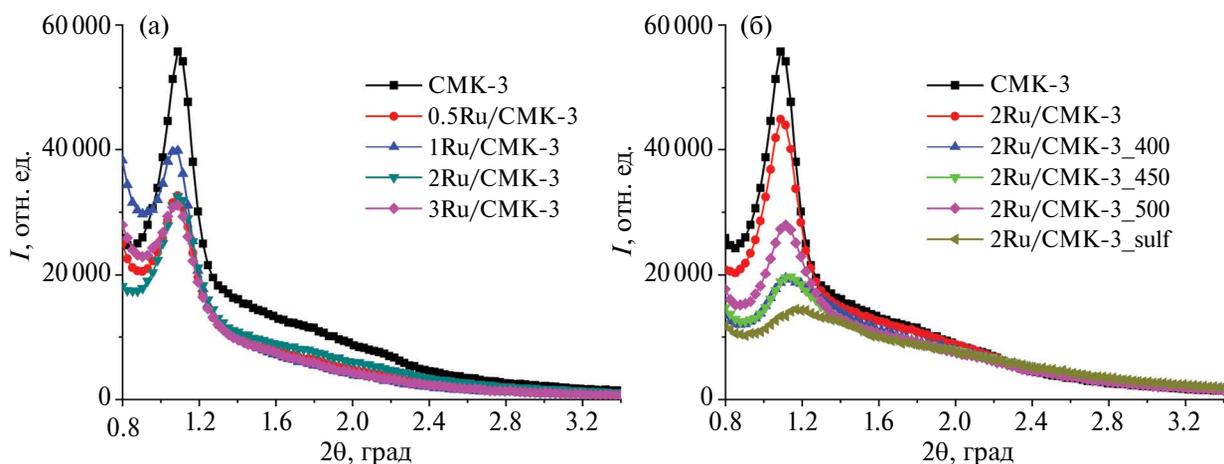


Рис. 4. Рентгенограммы образцов в малоугловой области: а – катализаторы с разным содержанием рутения на CMK-3; б – катализаторы, содержащие 2% рутения на CMK-3 с функционализированной поверхностью.

удельной поверхности (табл. 1), следовательно, частицы рутения не блокируют поры носителя.

РФЭ-спектры образцов (рис. 6) содержат интенсивные линии, характерные для углерода ($C(1s)$ и C_{KVV}) и кислорода ($O(2s)$, $O(1s)$ и O_{KLL}), низкоинтенсивные пики рутения ($Ru(3d)$ и $Ru(3p)$) и серы ($S(2p)$ и $S(2s)$) для сульфированного образца (рис. 1S). Следует отметить, что значимых отличий в спектрах $C(1s)$ не наблюдается.

Согласно данным [33, 34], в области значений $E_{св} = 531.2–531.5$ эВ лежат пики от кислорода в составе карбонильных или карбоксильных групп. Для области значений $E_{св} > 532.7$ эВ характерны пики от гидроксильных и сложноэфирных групп. Рост интенсивности в спектре свидетельствует об увеличении количества кислородсодержащих

групп, преимущественно гидроксильных и карбоксильных. Именно они обычно образуются при окислении углеродных материалов [35–37].

В спектрах (рис. 7) $Ru(3d_{5/2})$ принципиальных различий между катализаторами не наблюдается; в области 270–282 эВ присутствует пик, асимметрия которого говорит о наличии рутения в нескольких степенях окисления. Для Ru^0 диапазон значений энергии связи составляет 280.0–280.6 эВ, для Ru^{4+} – 281.3 ± 0.1 эВ [38–40].

По данным РФЭС, поверхностный рутений присутствует как в окисленной, так и в металлической форме (табл. 2). Вероятно, рутений присутствует в виде наночастиц со структурой ядро–оболочка, на поверхности которых находится оксид, а внутри – металл. Увеличение температуры

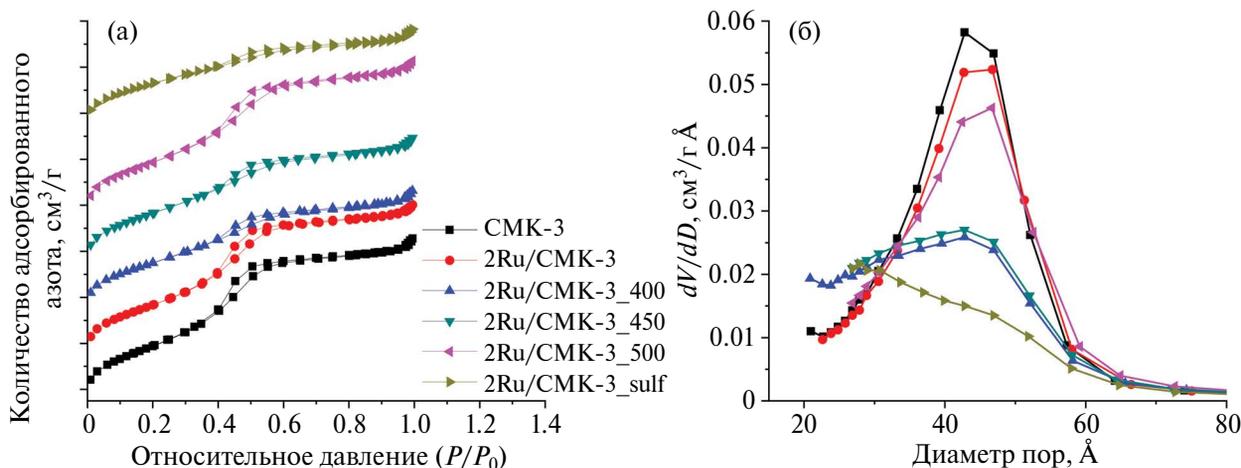


Рис. 5. Изотермы адсорбции (а) и распределение мезопор по размерам (б).

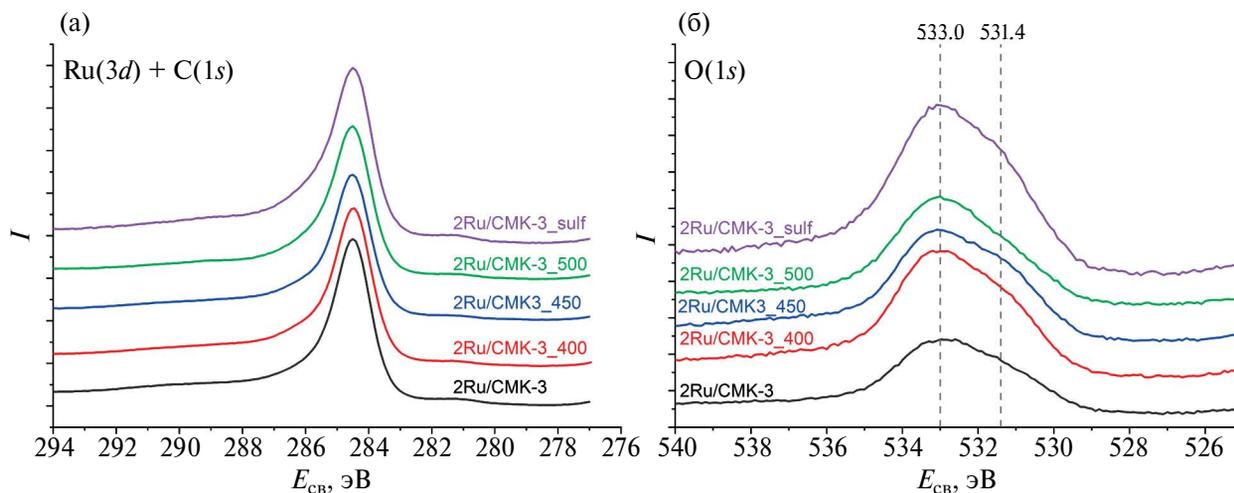


Рис. 6. РФЭ-спектры: а – Ru(3d) + C(1s); б – O(1s).

окисления углерода приводит к снижению соотношения Ru^0/Ru_{ox} , однако это не коррелирует с количеством кислородсодержащих групп.

Размеры наночастиц рутения, по данным ПЭМВР (рис. 8, 2S, табл. 1S), лежат в диапазоне 0.5–3 нм. Распределение частиц по размерам и средние значения представлены в дополнительных материалах. Катализатор 2Ru/CMK-3 имеет средний размер частиц Ru 1.7 ± 0.6 нм. Окисление поверхности

носителя приводит к уменьшению размера наночастиц, а увеличение содержания металла, напротив, к их увеличению (см. дополнительные материалы, табл. 1S, рис. 2S). Частицы рутения на полученных нами катализаторах имеют меньшие размеры по сравнению с описанными в литературе. Например, частицы рутения (2 мас. %), полученные пропиткой по влагеомкости из ацетилацетоната или хлорида рутения, нанесенные на CMK-3, имеют

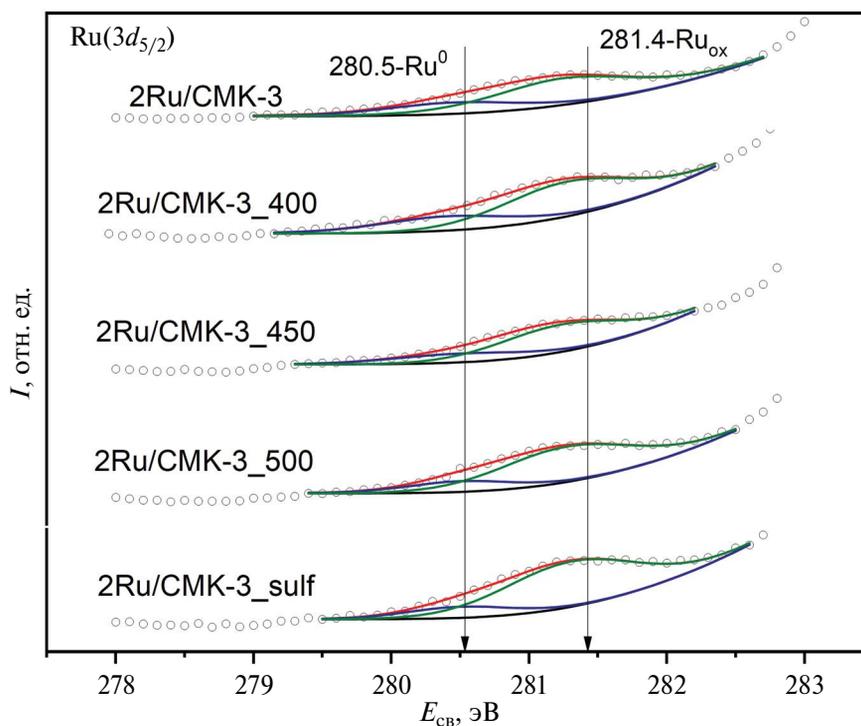


Рис. 7. РФЭ-спектры катализаторов, содержащих 2 мас. % Ru.

размеры в диапазоне 1–4 нм со средним значением 2.4 нм [29]. Встречаются и близкие к полученным в настоящем исследовании размеры частиц 1.2–1.4 нм при концентрации рутения до 4.3 мас. %. [41]. Средние размеры частиц рутения, полученные на СМК-3 пропиткой раствором хлорида рутения при загрузке 2 мас. % Ru, составили 1.1 нм [42]. В работах [30, 42, 43] приведены средние размеры частиц в диапазоне 3.6–4.2 нм при содержании рутения 5 мас. % на СМК-3. Таким образом, в литературе представлены размеры частиц рутения на СМК-3 от 1.1 до 4.3 нм.

Исследуемые катализаторы проявляют высокую активность и селективность в процессе гидрирования глюкозы (табл. 3, 2S, рис. 3S, 4S). При варьировании содержания рутения (0.5, 1, 2, 3%) на нефункционализированном СМК-3 наилучший результат в реакции гидрирования показал катализатор, содержащий 2 мас. % Ru (рис. 5S). Далее такое содержание рутения использовали для получения катализаторов на функционализированном СМК-3 (влажным воздухом и серной кислотой).

Кинетика реакции гидрирования глюкозы описывается уравнением первого порядка. Сравнение псевдоконстант скорости показывает, что наибольшую эффективность имеет катализатор, содержащий 2 мас. % рутения на нефункционализированном носителе СМК-3. В присутствии 2Ru/СМК-3 процесс гидрирования глюкозы имеет близкий к количественному выход целевого продукта за 90 мин при низкой температуре процесса (60°C). Методом ГХМС с предварительной дериватизацией выполнен качественный анализ. Обнаружены глюкоза, манноза, фруктоза, сорбит, маннит, этиленгликоль, пропиленгликоль и глицерин. Кроме глюкозы и сорбита, обнаруженные вещества содержатся в следовых количествах.

Стоит отметить, что данные катализаторы не только селективны по сорбиту, но и высокоактивны. Разработанные катализаторы успешно функционируют при температуре 60°C в чистой воде. Активность аналогичных катализаторов в реакциях гидрирования при температурах, близких к комнатной, известна [44] на примере восстановления нитробензолов. Обычно гидрирование глюкозы на нанесенных рутениевых катализаторах проводят при температуре 90–180°C при длительности 0.5–3 ч, необходимой для достижения высокой конверсии глюкозы (>95%) [45]. В работе [46] гидрирование глюкозы проводили при температурах 120–180°C в течение 5 ч. Исследование процесса восстановительной конверсии

Таблица 2. Элементный состав поверхности катализаторов, определенный методом РФЭС

Катализатор	C	O	Ru	Ru ⁰ /Ru _{ox}
	ат. %			
2Ru/СМК-3	91.7	7.7	0.6	0.41
2Ru/СМК-3_400	87.9	11.7	0.4	0.45
2Ru/СМК-3_450	87.3	12.3	0.4	0.34
2Ru/СМК-3_500	88.7	10.9	0.4	0.26
2Ru/СМК-3_sulf	85.4	14 / 0.1 (S)	0.5	0.19

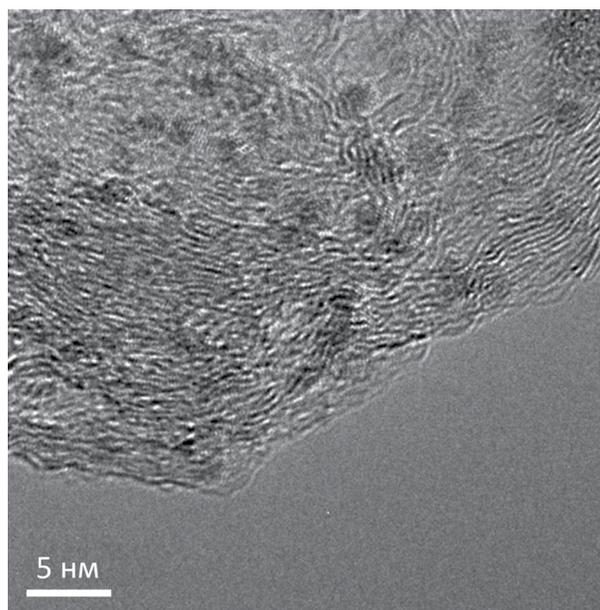


Рис. 8. Микрофотография катализатора 2Ru/СМК-3.

левоглюкозана, глюкозы, целлобиозы и сахарозы в чистой воде показало высокую активность катализатора 2% Ru/СМК-3.

Катализатор Ru/СМК-3 показал высокую активность в одностадийном процессе гидролиза–гидрирования целлюлозы в сорбитол и маннитол с использованием изопропанола в качестве источника водорода, обеспечивая выход основных продуктов 45% [47]. Рутениевые катализаторы на СМК-3 превосходят или сопоставимы по активности в процессах гидрирования с рутениевыми катализаторами на углеродных носителях и превосходят рутениевые катализаторы на оксидных носителях (Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂). Pt/СМК-3 и Pd/СМК-3 оказались совершенно неэффективными в этом процессе [47].

Таблица 3. Выход сорбита и конверсия глюкозы для катализаторов, содержащих 2 мас. % Ru

Катализатор	Конверсия глюкозы, %	Выход сорбита, %	Псевдо-константа скорости k , с^{-1}
2Ru/СМК-3	99	97	3.65 ± 0.38
2Ru/СМК-3_400	90	86	1.36 ± 0.18
2Ru/СМК-3_450	98	95	2.53 ± 0.22
2Ru/СМК-3_500	93	87	1.58 ± 0.11
2Ru/СМК-3_sulf	96	92	1.92 ± 0.19

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны рутенийсодержащие катализаторы на мезопористом мезоструктурированном углероде СМК-3. Совокупностью физических методов показано, что при нанесении рутения носитель сохраняет свою мезоструктуру. Частицы равномерно распределяются по всей поверхности носителя, что исключает образование крупных частиц и способствует высокой активности катализатора. Функционализация поверхности СМК-3 приводит к нарушению мезоструктуры, наиболее значительно влияет обработка серной кислотой. Все исследуемые катализаторы проявили высокую гидрирующую активность и селективность в реакции гидрирования глюкозы в сорбит. Наибольшую эффективность показал катализатор, содержащий 2 мас. % рутения на нефункционализированном СМК-3. Таким образом, сохранение первичной структуры СМК-3 является более существенным фактором для работы такого катализатора, чем функционализация его поверхности.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект № 121031500209-6).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу: <https://doi.org/10.31857/S0044457X24040059>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Demirbas A. // Energy Convers. Manage. 2009. V. 50. № 9. P. 2239. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.05.010>
2. Awosusi A.A., Adebayo T.S., Altuntaş M. et al. // Energy Reports. 2022. V. 8. P. 1979. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.01.022>
3. Banu J.R., Kavitha S., Tyagi V.K. et al. // Fuel. 2021. V. 302. P. 121086. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121086>
4. Rowell R.M. Handbook of wood chemistry and wood composites. CRC press, 2012. 703 p.
5. García B., Moreno J., Iglesias J. et al. // Top. Catal. 2019. V. 62. P. 570. <https://doi.org/10.1007/s11244-019-01156-3>
6. Akpa B.S., D'Agostino C., Gladden L.F. et al. // J. Catal. 2012. V. 289. P. 30. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.01.011>
7. Maier S., Stass I., Cerdá J.I. et al. // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 112. № 12. P. 126101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.126101>
8. Tan J., Cui J., Deng T. et al. // ChemCatChem. 2015. V. 7. № 3. P. 508. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402834>
9. Ahorsu R., Constanti M., Medina F. // Ind. Eng. Chem. Res. 2021. V. 60. № 51. P. 18612. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02789>
10. Sudarsanam P., Zhong R., Van den Bosch S. et al. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. № 22. P. 8349. <https://doi.org/10.1039/C8CS00410B>
11. Shrotri A., Kobayashi H., Fukuoka A. // Acc. Chem. Res. 2018. V. 51. № 3. P. 761. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00614>
12. Ryoo R., Joo S. H. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2004. V. 148. P. 241. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80200-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80200-3)
13. Liang C., Li Z., Dai S. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. № 20. P. 3696. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.200702046>
14. Воронова М.И., Суров О.В., Рублева Н.В., Захаров А.Г. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 3. С. 416. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22030163>
15. Babaei Z., Yazdanpanah Esmailabad R., Orash N. et al. // Biomass Conversion and Biorefinery. 2023. V. 13. № 1. P. 61. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01072-7>
16. Li L., Zhu Z.H., Lu G.Q. et al. // Carbon. 2007. T. 45. № 1. P. 11. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.08.017>

17. Koskin A.P., Larichev Y.V., Mishakov I.V. et al. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2020. V. 299. P. 110130. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110130>
18. Аюшеев А.Б., Таран О.П., Афиногенова И.И. и др. // *Журн. СФУ. Сер. Химия.* 2016. Т. 9. № 3. С. 353. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-2016-9-3-353-370>
19. Gao M., Wang L., Yang Y. et al. // *ACS Catalysis.* 2023. V. 13. № 7. P. 4060. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c05894>
20. Verma P., Kuwahara Y., Mori K. et al. // *Nanoscale.* 2020. V. 12. № 21. P. 11333. <https://doi.org/10.1039/D0NR00732C>
21. Grams J., Jankowska A., Goscianska J. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2023. P. 112761. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112761>
22. Zhao D., Huo Q., Feng J. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 24. P. 6024. <https://doi.org/10.1021/ja974025i>
23. Parfenov V.A., Ponomarenko I.V., Novikova S.A. // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 232. P. 193. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.04.087>
24. Jun S., Joo S.H., Ryoo R. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 43. P. 10712. <https://doi.org/10.1021/ja002261e>
25. Taran O.P., Polyanskaya E.M., Ogorodnikova O.L. et al. // *Catalysis Industry.* 2010. V. 2. № 4. P. 381.
26. Сычев В.В., Барышников С.В., Иванов И.П. и др. // *Журн. СФУ. Сер. Химия.* 2021. Т. 14 № 1. С. 5.
27. Ruiz-Matute A.I., Hernández-Hernández O., Rodríguez-Sánchez S. et al. // *J. Chromatogr. B.* 2011. V. 879. № 17–18. P. 1226. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2010.11.013>
28. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем. М.: Бином, 2012. 328 с.
29. Yu Y., Zhang Q., Chen X. et al. // *Fuel Processing Technology.* 2020. V. 197. P. 106195. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106195>
30. Ding Y., Li X., Pan H., Wu P. // *Catal. Letters.* 2014. V. 44. P. 268. <https://doi.org/10.1007/s10562-013-1137-9>
31. Solovyov L.A., Kirik S.D., Shmakov A.N., Romanikov V.N. // *Microporous and Mesoporous Mater.* 2001. Т. 44. P. 17. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00164-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00164-0)
32. Solovyov L.A., Shmakov A.N., Zaikovskii V.I. et al. // *Carbon.* 2002. V. 40. № 13. P. 2477. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00160-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00160-4)
33. Li H., Xu T., Wang C. et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2004. V. 38. № 1. P. 62.
34. Полянская Е.М., Таран О.П. // *Вестник ТГУ. Сер. Химия.* 2017. № 10. С. 6.
35. Boehm H.-P., Knözinger H. // *Catalysis: Science and Technology.* Berlin: Springer, 1983. 207 p.
36. Toebes M.L., van Dillen J.A., de Jong K.P. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2001. V. 173. № 1–2. P. 75. [https://doi.org/10.1016/s1381-1169\(01\)00146-7](https://doi.org/10.1016/s1381-1169(01)00146-7)
37. Taran O., Polyanskaya E., Ogorodnikova O. et al. // *Catalysis Industry.* 2010. V. 2. № 4. P. 381.
38. Li X., Guo T., Xia Q. et al. // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018. V. 6. № 3. P. 4390. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00012>
39. Morgan D.J. // *Surf. Interface Anal.* 2015. V. 47. № 11. P. 1072. <https://doi.org/10.1002/sia.5852>
40. Wang W., Guo S., Lee I. et al. // *Scientific Reports.* 2014. V. 4. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1038/srep04452>
41. Kerdi F., Rass H.A., Pinel C. et al. // *Appl. Catal. A.* 2015. T. 506. P. 206. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.09.002>
42. Komanoya T., Kobayashi H., Hara K. et al. // *J. Energy Chem.* 2013. V. 22. № 2. P. 290. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60035-2](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60035-2)
43. Pizova H., Malanik M., Smejkal K. et al. // *RSC Adv.* 2022. V. 12. № 13. P. 8188. <https://doi.org/10.1039/D2RA00441K>
44. Hu J., Ding Y., Zhang H. et al. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 4. P. 3235. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/ra/c5ra24362a/unauth>
45. Ahmed M.J., Hameed B.H. // *J. Taiwan Institute Chem. Eng.* 2019. V. 96. P. 341. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.11.028>
46. Yin W., Tang Z., Venderboschet R.H. et al. // *ACS Catalysis.* 2016. V. 6. № 7. P. 4411. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00296>
47. Kobayashi H., Matsuhashi H., Komanoya T. et al. // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. № 8. P. 2366. <https://doi.org/10.1039/C0CC04311G>

**Ru NANOPARTICLES ON MESOSTRUCTURED CARBON
FOR GLUCOSE HYDROGENATION;
CATALYSTS SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION**

**Yu. N. Zaitseva^{a, *}, A. O. Eremina^a, V. V. Sychev^{a, b},
V. A. Golubkov^a, S. A. Novikova^a, O. P. Taran^{a, b}, S. D. Kirik^{a, b}**

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Krasnoyarsk, 660036 Russia*

^b*Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

**e-mail: j-n-zaitseva@yandex.ru*

Ru-containing hydrogenation catalysts based on functionalized carbon material CMK-3 (Carbon Mesostructured by KAIST) were developed. Mesostructured silicate SBA-15 with enlarged wall channels was used as a template for the carbon replica synthesis. The effect of carbon material functionalization via moist air oxidation and sulfonation on the morphology, physicochemical properties and activity of the catalyst was studied. The dispersion, localization, and electronic state of supported ruthenium were determined depending on the support functionalization method. The initial support structure preservation after Ru deposition was confirmed by a set of physicochemical methods. Metal particles are finely distributed with no agglomerated present, providing a high active site accessibility and ensures a superb catalyst activity. The catalysts were tested in glucose to sorbitol hydrogenation. The results showed that pore morphology and carbon support initial structure preservation account for the catalytic activity of Ru nanoparticles.

Keywords: SBA-15, mesostructured mesoporous carbon, CMK-3, Ru-hydrogenation catalysts, heterogeneous catalysis