

УДК 544.478.1;
544.473-039.63; 661.666

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ТЕКСТУРНОГО ПРОМОТОРА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЬ-МЕДНОГО КАТАЛИЗАТОРА ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН

© 2014 г. **И.А. Стрельцов**¹,
О.Б. Винокурова²,
И.В. Токарева¹,
И.В. Мишаков^{1,3},
В.П. Исупов², **Ю.В. Шубин**^{4,5},
А.А. Ведягин^{1,3}

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

² Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск

³ Новосибирский государственный технический университет

⁴ Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

⁵ Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет

Введение

Одним из активно развиваемых в последнее время методов синтеза структурированных углеродных материалов (УМ) является каталитическое разложение углеводородов. При этом использование в качестве источника углерода природного газа (ПГ) и попутного нефтяного газа (ПНГ) позволяет не только снизить себестоимость производства материалов с уникальными свойствами, но и частично решить экологические проблемы, связанные с крупномасштабными выбросами этих газов в атмосферу.

К настоящему моменту на лабораторном уровне уже разработано большое количество катализаторов

и типов реакторов для переработки углеродного сырья в УМ [1–10]. Масштабирование данного процесса до полупромышленного уровня сдерживается рядом проблем, среди которых особо можно выделить необходимость увеличения количества используемого катализатора. Ключевым вопросом при решении данной проблемы является выбор оптимального способа приготовления катализатора, который бы обеспечивал не только его высокую активность и требуемую морфологию УМ, но и экологическую безопасность на всех стадиях. С другой стороны, углеродные нановолокна, получаемые путем каталитического разложения углеводородов, всегда содержат в своем составе исходный катализатор, который в свою очередь состоит из активного компонента и носителя и/или промотирующей добавки. В ряде случаев (например, модифицирование цементного камня) удаление этих примесей из состава УМ не требуется [11]. Однако в большинстве случаев при применении УМ в качестве составной части композиционных материалов наличие катализатора и носителя негативно сказывается на физико-механических свойствах конечного изделия. Используемая для удаления остатков катализатора кислотная отмывка представляет собой довольно трудоемкий процесс, в результате которого образуется большое количество кислых сточных вод, содержащих в растворенном виде компоненты катализатора (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+}).

Стрельцов И.А. – мл. науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 326-96-70. E-mail: strel@catalysis.ru

Винокурова О.Б. – ведущий инженер Института химии твердого тела и механохимии СО РАН. Тел.: (383) 233-24-10, доб. 441. E-mail: avvakumov@solid.nsc.ru

Токарева И.В. – мл. науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 326-96-70. E-mail: tokareva@catalysis.ru

Мишаков И.В. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, руководитель группы того же института, доцент кафедры ИПЭ Новосибирского государственного технического университета. Тел.: (383) 326-94-06. E-mail: mishakov@catalysis.ru

Исупов В.П. – д-р хим. наук, заведующий лабораторией Института химии твердого тела и механохимии СО РАН. Тел.: (383) 233-24-10, доб. 447. E-mail: isupov@solid.nsc.ru

Шубин Ю.В. – д-р хим. наук, гл. науч. сотрудник Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. E-mail: shubin@niic.nsc.ru

Ведягин А.А. – канд. хим. наук, науч. сотрудник, ученый секретарь Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, доцент кафедры ИПЭ Новосибирского государственного технического университета. Тел.: (383) 330-87-67. E-mail: vedyagin@catalysis.ru

Проанализируем существующие методы приготовления катализаторов с учетом описанных выше экологических аспектов. Метод пропитки носителя позволяет получить катализаторы с относительно малым содержанием активного компонента в своем составе (1–20 %). Такие системы характеризуются не только низкими выходами УМ, но и большим содержанием (до 50 %) исходного носителя в составе конечного продукта, что потребует дополнительной стадии отмывки. Методом соосаждения солей-предшественников и механохимической активации могут быть получены катализаторы с высокой активностью, при этом содержащие не более 10 % носителя (текстурной добавки). К недостаткам метода соосаждения следует отнести его многостадийность, а также образование сточных вод и вредных выбросов на стадиях промывки и прокалки катализатора. Механохимическая активация (МХА) с этой точки зрения выглядит наиболее привлекательным вариантом синтеза. Известно, что МХА позволяет создать безрастворную, энергосберегающую и экологически безопасную технологию приготовления широкого ассортимента неорганических материалов [12, 13]. Приготовление катализаторов методом МХА сводится к одной стадии, а производительность существующих на данный момент промышленных планетарных мельниц составляет до 5 т/ч порошка с размером частиц менее 10 мкм, что может удовлетворить потребности для полупромышленного производства УМ.

Использование метода МХА позволяет существенно снизить содержание промотирующей добавки (текстурного промотора) и тем самым получить более чистый углеродный продукт. В качестве таких добавок, стабилизирующих дисперсность активного компонента и активность катализатора, могут быть использованы ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 и SiO_2 [14]. С другой стороны, роль промотора могут играть сами углеродные материалы (графит, активированный уголь, углеродные нанотрубки и нановолокна [15, 16]), в результате чего получаемый продукт будет содержать только активный компонент (частицы металла) и углерод.

Таким образом, в данной работе основное внимание было сфокусировано на оптимизации способа приготовления катализатора, в основу которого был положен метод МХА как наиболее технологичный и экологически приемлемый. В качестве текстурных промоторов были испытаны углеродные нановолокна, графит, гидраргиллит и аэросил. Предшествен-

никами активной фазы NiCu, хорошо зарекомендовавшей себя в синтезе углеродных нановолокон (УНВ) перистой морфологии (разложение углеводородной смеси C_2-C_4), выступали оксиды никеля и меди [6, 9].

Экспериментальная часть

В ходе работы методом МХА были синтезированы никель-медные катализаторы, содержащие 82 % NiO, 13 % CuO, а также 5 % текстурного промотора (ТП). В качестве ТП были использованы углеродные нановолокна (УНВ), графит ГСМ-1 (по ГОСТ 17022–81), гидраргиллит (ГГ, $Al(OH)_3$) и аэросил (SiO_2). Для сравнения был приготовлен никель-медный катализатор без добавки текстурного промотора. Механохимическую активацию проводили в планетарной мельнице-активаторе АГО-2 в воздушной атмосфере, в стальных барабанах вместимостью 100 мл, при ускорении 40g в течение различного времени. Для работы использовали стальные шары диаметром 8 мм, отношение массы вещества к массе шаров составляло 1 : 20. Масса шаровой загрузки 200 г, масса обрабатываемого вещества 10 г. При приготовлении катализаторов, содержащих в качестве текстурного промотора УНВ, время активации варьировали от 10 до 30 мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводился на дифрактометре ДРОН-4М с использованием излучения CuK_{α} с длиной волны 1,54178 Å. Сканирование по точкам с шагом $0,05^\circ$ (обзорная дифрактограмма) и $0,02^\circ$ (в дальних углах для уточнения параметра ячейки), время накопления в каждой точке — 3 и 10 с соответственно. Индексирование фаз проводили путем сопоставления положений и интенсивностей дифракционных пиков с данными картотеки JCPDS [17]. Параметры кристаллической ячейки полученных твердых растворов вычисляли по положению рефлекса (400). Средний размер кристаллитов (области когерентного рассеяния — ОКР) определяли из интегральной ширины рефлексов (100), (200) и (220) с использованием уравнения Шеррера [18]. Такой метод позволяет получить результаты, не зависящие от распределения частиц анализируемого образца по форме и размеру [19]. Описание дифракционных рефлексов функцией Пирсона (PVI) и расчет ОКР были выполнены в программе WinFit 1.2.1 [20].

Микроснимки просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения были получены

с использованием прибора JEM-2010CX (ускоряющее напряжение — 100 кВ, коэффициент сферической аберрации объективной линзы — 2,8 мм) с разрешением 1,4 Å по линиям.

Текстурные характеристики материала (удельная площадь поверхности, объем и размер пор) определяли на приборе Autosorb 6V (Quantachrome) по методу низкотемпературной адсорбции аргона (метод БЭТ).

Каталитические свойства полученных образцов исследовали на лабораторном стенде, оснащенный весами Мак-Бена. Данная установка работает в проточном режиме и позволяет исследовать кинетику процесса роста углеродного материала в режиме реального времени. Условия испытания соответствовали получению УНВ перистой морфологии. Навеску катализатора загружали в реактор, продували аргоном и нагревали до 700 °С. Затем проводили восстановление катализатора путем подачи водорода в реактор в течение 10 мин, после чего в реактор подавали смесь углеводородов C₂—C₄. Синтез проводили до прекращения изменения массы образца, после чего образец охлаждали в потоке аргона.

Наиболее активные образцы катализаторов были дополнительно испытаны в синтезе углеродных материалов на установке с вращающимся реактором. В этом случае в качестве реакционного газа использовали следующие смеси: C₂—C₄ (состав, об. %: C₂H₆ — 3,5, C₃H₈ — 81,5, C₄H₁₀ — 15,0); природный газ C₁ (состав, об. %: CH₄ — 92,0, C₂H₆ — 1,0, N₂ — 5,0, CO₂ — 2,0), а также смесь углеводородов C₁ и C₂—C₄, взятых в равных объемах. Температуру разложения углеводородного сырья варьировали в интервале 550—700 °С.

Результаты и их обсуждение

Как уже отмечалось, роль текстурного промотора в составе катализаторов разложения углеводородов заключается в стабилизации дисперсного состояния активного компонента. Для подтверждения данного эффекта была синтезирована серия образцов, содержащих 5 % различных по природе ТП, а также образец сравнения, не содержащий промотирующую добавку. На рис. 1 представлены результаты испытаний катализаторов в реакции разложения углеводородной смеси C₂—C₄ при температуре 700 °С. Как видно, при данных условиях максимальный выход углерода увеличивается в ряду без ТП < УНВ ≈ графит < аэросил << гидраргиллит.

Таким образом, катализатор NiO—CuO, приготовленный методом МХА без использования ТП, оказался наименее активным. Это подтверждает предположение, что металлические частицы, образующиеся в результате восстановления оксидов при высокой температуре, подвергаются интенсивному спеканию при температуре синтеза углеродного продукта (700 °С).

Хорошо известно, что активность катализаторов для большинства каталитических процессов связана с размером частиц активного компонента. Так, в работе [21] сообщается, что при приготовлении никелевых катализаторов методом пропитки различных носителей наблюдается увеличение диаметра частиц Ni в ряду: Al₂O₃, SiO₂, активированный уголь, графит. Это свидетельствует об уменьшении степени взаимодействия активного компонента с носителем в данном ряду. Массовая доля никеля при этом составляла 6—7 %. Следовательно, гидраргиллит

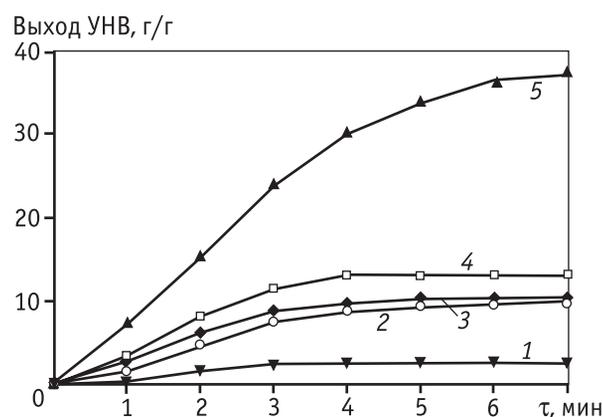


Рис. 1. Кинетика образования УНВ при разложении углеводородной смеси C₂—C₄ (температура — 700 °С) на никель-медных катализаторах (82 % NiO, 13 % CuO, 5 % ТП), полученных методом МХА с применением различных ТП: 1 — без ТП; 2 — УНВ; 3 — графит; 4 — силикагель; 5 — гидраргиллит

Таблица 1

Размер кристаллитов и фазовый состав никель-медных образцов, полученных методом механохимической активации и восстановленных при температуре 500 °С

Образец	Соотношение фаз, мас. %		ОКР, нм
	Ni _{0,85} Cu _{0,15}	NiO	
NiCu (без ТП)	≈100	0	>100
NiCu-УНВ (5 мас. %)	≈99	≈1	32±7
NiCu-ГГ (5 мас. %)	88	12	20±5

лит, характеризующийся сильным взаимодействием «металл — носитель», способен более однородно распределяться в объеме катализатора и тем самым эффективнее предотвращать спекание активных частиц в ходе восстановления катализатора и роста углеродных нановолокон.

Методом РФА были определены размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) для восстановленного никель-медного образца (без ТП), а также для катализатора, полученного с добавкой гидраргиллита и углеродных нановолокон (табл. 1). Восстановление катализаторов проводили в проточном реакторе с весами Мак-Бена. Образец выдерживали при температуре 500 °С в потоке водорода до прекращения изменения массы и охлаждали в потоке аргона. После охлаждения в реактор импульсно подавали воздух для пассивирования дисперсных металлических частиц.

Как следует из рис. 1 и табл. 1, наблюдается зависимость выхода углеродного продукта на катализаторе от размера кристаллитов активной фазы. Максимальной дисперсностью и, соответственно, максимальной активностью в разложении углеводородов характеризуется образец, полученный с использованием гидраргиллита в качестве ТП.

Следует отметить, что основной фазой во всех катализаторах является твердый раствор состава $Ni_{0,85}Cu_{0,15}$ (структура ГЦК). Параметр решетки этой фазы, определенный по данным РФА, во всех образцах совпадает: $a = 3,534(1) \text{ \AA}$. Состав твердого раствора никеля и меди был определен в соответствии с калибровкой (рис. 2), произведенной на основе экспериментальных данных, доступных в литературных источниках [22—26]. Расчетное соотношение (ат.%) никеля и меди в оксидах, взятых для приготовления катализатора, составляет $Ni/Cu = 87/13$, что хорошо согласуется с результатами рентгенофазового анализа.

Наличие примеси фазы NiO в образце связано с частичным окислением восстановленного катализатора в потоке воздуха, происходящим при пассивации образца перед проведением исследования методом РФА.

Для катализатора, промотированного углеродными нановолокнами перистой морфологии, было изучено влияние времени МХА (от 10 до 30 мин) на максимальный выход углеродного продукта. Как видно из рис. 3, выход углеродного продукта практически не изменяется и в среднем составляет $10 \text{ г/г}_{\text{кат}}$.

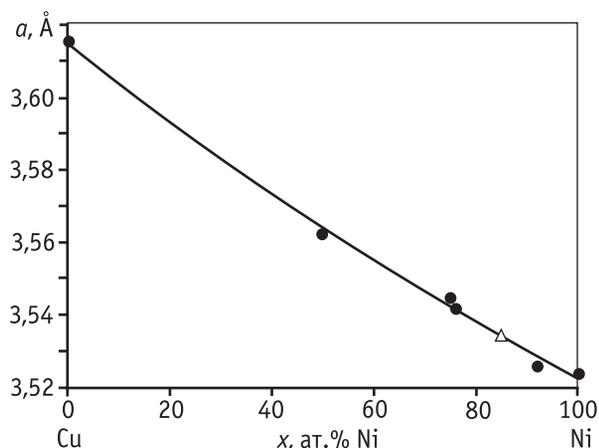


Рис. 2. Зависимость параметра решетки a от состава никель-медного сплава. Литературные данные [22—26]

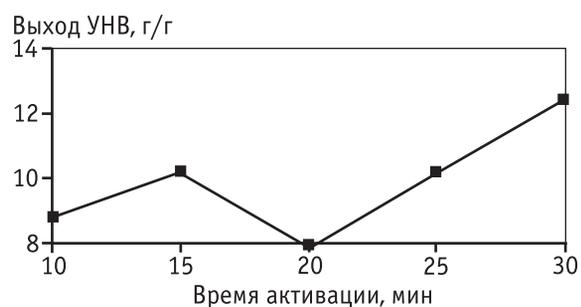


Рис. 3. Влияние продолжительности МХА при приготовлении катализатора Ni-Cu-УНВ на выход УНВ в разложении углеводородной смеси C_2-C_4 при температуре 700 °С

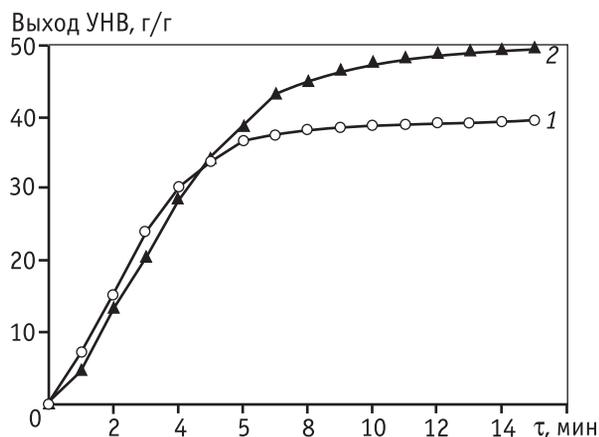


Рис. 4. Кинетические испытания никель-медных катализаторов ($Ni_{0,85}Cu_{0,15}$), полученных механохимической активацией с применением обычного (1) и предварительно активированного (2) гидраргиллита. Разложение углеводородной смеси C_2-C_4 при температуре 700 °С

Известно, что дисперсность катализаторов, получаемых методом МХА, существенно зависит от степени помола исходных реагентов. В связи с

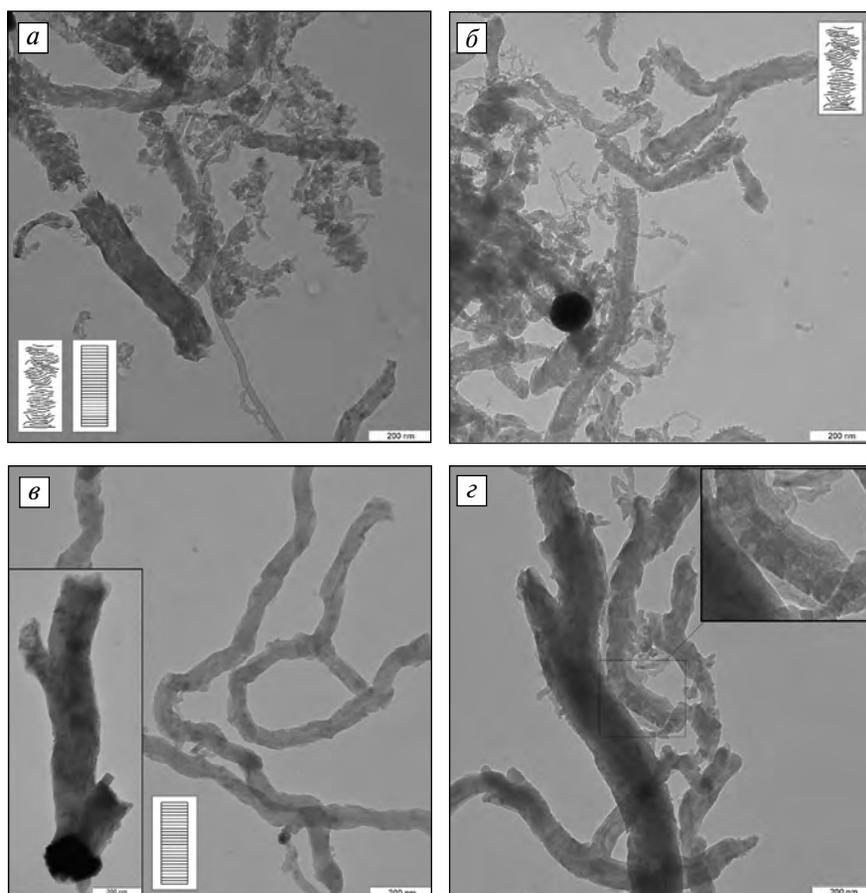


Рис. 5. Микроснимки углеродного продукта, полученного разложением: *а* – смеси C_2-C_4 при 700 °С; *б* – смеси C_2-C_4 и водорода (4 : 1) при 700 °С; *в* – природного газа (C_1) при 550 °С; *г* – смеси C_1 и C_2-C_4 (1 : 1) при 600 °С. Катализатор Ni-Cu-ГГ. Данные ПЭМ

Таблица 2

Текстурные данные для образцов углеродных материалов, полученных на катализаторе Ni-Cu-ГГ при различных условиях

Номер образца	$t, ^\circ\text{C}$	Реакционный газ	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$V, \text{ см}^3/\text{г}$	Морфология
1	550	C_1	97	0,41	Столчатая
2	600	C_2-C_4	250	0,46	Промежуточная
3	600	$C_2-C_4 + C_1$	305	0,64	Промежуточная
4	700	C_2-C_4	313	0,57	Перистая

этим для приготовления катализатора Ni-Cu-ГГ (82 % NiO + 13 % CuO + 5 % ГГ) был использован гидраргиллит, прошедший предварительную стадию механохимической активации в планетарной мельнице в течение 10 мин. На рис. 4 сопоставлены кинетические кривые накопления УНВ на катализаторах Ni-Cu-ГГ, что демонстрирует эффект предварительной активации гидраргиллита.

ных нитей перистой морфологии (см. рис. 5, *б*).

Разложение природного газа на катализаторе Ni-Cu-ГГ, напротив, ведет к образованию длинных углеродных нитей с наиболее упорядоченной структурой (см. рис. 5, *в*). На вставке к рис. 5, *в* показана частица никель-медного сплава, катализирующая рост разветвленной углеродной нити с боковыми отростками. Морфология нитей при этом соответствует столчатому типу.

Как видно из рис. 4, предварительная активация гидраргиллита за счет увеличения дисперсности активных частиц позволяет повысить степень накопления углеродного продукта с 40 до 49 $\text{г}_C/\text{г}_{\text{кат}}$ при прочих равных условиях.

Наиболее активный катализатор Ni-Cu-ГГ (82 % NiO + 13 % CuO + 5 % ГГ) был испытан в реакции разложения модельных смесей углеводородов с получением УМ. Эксперименты проводили на опытной установке с роторным реактором в реакционных условиях, описанных выше.

На рис. 5 представлены микроснимки ПЭМ углеродного продукта, полученного при разложении углеводородного сырья различного состава на катализаторе Ni-Cu-ГГ. Видно, что во всех случаях имеет место формирование углеродных отложений в виде структурированных нановолокон. В то же время морфологические особенности углеродных нитей во многом зависят от условий их получения и, в первую очередь, от состава углеводородного газа.

Анализ полученных снимков показывает, что при разложении смеси C_2-C_4 преимущественно образуются дефектные углеродные нановолокна перистой морфологии, а также нити со столчатой структурой (см. рис. 5, *а*). Добавление водорода в реакционную смесь C_2-C_4 приводит к получению однородного продукта, состоящего в основном из дефект-

В результате разложения модельной смеси углеводородов $C_1 + C_2 - C_4$ наблюдается образование углеродных нитей с промежуточной морфологией (см. рис. 5, з). Наиболее крупные волокна (диаметром приблизительно 150 нм и более) характеризуются стопчатой упаковкой плоскостей графена, в то время как тонкие нити состоят из отдельных минифрагментов, образующих «мозаичную» структуру. Наличие такой структуры свидетельствует о дискретном, импульсном характере роста углеродных нановолокон.

Как следует из табл. 2, все полученные образцы УМ имеют удельную площадь поверхности $100 \text{ м}^2/\text{г}$ и более, а объем пор составляет $0,41 - 0,64 \text{ см}^3/\text{г}$. Видно, что для перистых углеродных материалов, полученных из смеси $C_2 - C_4$, удельная площадь поверхности достигает значений $250 - 300 \text{ м}^2/\text{г}$, что в несколько раз превосходит соответствующее значение для образца стопчатой морфологии, полученного разложением C_1 . Углеродные нити промежуточной структуры, полученные разложением смеси $C_1 + C_2 - C_4$ (образец № 3), также имеют достаточно высокие текстурные характеристики.

Заключение

В работе было изучено влияние текстурных промоторов различной природы на каталитическую активность никель-медных катализаторов, полученных методом механохимической активации соответствующих оксидов. Установлено, что применение ТП на основе углерода (графит, углеродные нановолокна) не позволяет стабилизировать частицы никель-медного сплава в высокодисперсном состоянии ввиду слабого взаимодействия «активный компонент — носитель».

Наибольший эффект от использования ТП наблюдали в случае гидрагиллита (гидроксида алюминия) при синтезе катализатора Ni-Cu-ГГ. На данном образце был получен максимальный выход углеродного продукта ($40 - 49 \text{ г}_C/\text{г}_{\text{кат}}$) при разложении углеводородной смеси $C_2 - C_4$. Исследования по разложению углеводородных смесей варьированного состава, проведенные на данном катализаторе во вращающемся реакторе, показали, что продукт образуется в виде углеродных нитей, причем его морфология меняется от стопчатой (плотная упаковка) к перистой (рыхлая упаковка) в зависимости от состава разлагаемого углеводородного сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения государственного контракта № 14.515.11.0098 по Федеральной целевой программе «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» и при поддержке гранта РФФИ 14-03-00411-а.

Литература

1. Буянов Р.А., Чесноков В.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 1995. Т. 3. № 3. С. 177–186.
2. Чесноков В.В., Буянов Р.А. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 7. С. 675–692.
3. Мишаков И.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А., Пахомов Н.А. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 4. С. 598–603.
4. Mishakov I.V., Chesnokov V.V., Buyanov R.A., Chuvilin A.L. // Doklady Physical Chemistry. 2002. Vol. 386. № 1. P. 207–210.
5. Буянов Р.А., Чесноков В.В. // Катализ в промышленности. 2006. № 2. С. 3–15.
6. Мишаков И.В., Буянов Р.А., Зайковский В.И., Стрельцов И.А., Ведягин А.А. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 6. С. 916–921.
7. Мишаков И.В., Буянов Р.А., Чесноков В.В., Стрельцов И.А., Ведягин А.А. // Катализ в промышленности. 2008. № 2. С. 26–31.
8. Ведягин А.А., Мишаков И.В., Стрельцов И.А., Жукова Е.А., Буянов Р.А. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 5. С. 101–105.
9. Мишаков И.В., Стрельцов И.А., Бауман Ю.И., Ведягин А.А., Буянов Р.А. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 7. С. 107–110.
10. Буянов Р.А., Мишаков И.В., Ведягин А.А. // Доклады Академии наук. 2013. Т. 448. № 3. С. 314–317.
11. Стрельцов И.А., Мишаков И.В., Ведягин А.А. // Материаловедение. 2013. № 9. С. 30–33.
12. Молчанов В.В., Буянов Р.А. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 476–493.
13. Буянов Р.А., Молчанов В.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. № 9. С. 369–377.
14. Ermakova M.A., Ermakov D.Y., Chuvilin A.L., Kuvshinov G.G. // Journal of Catalysis. 2001. № 201. P. 183–197.
15. Otsuka K., Ogihara H., Takenaka S. // Carbon. 2003. № 41. P. 223–233.
16. Reshetenko T.V., Avdeeva L.B., Ismagilov Z.R., Chuvilin A.L., Fenelonov V.B. // Catalysis Today. 2005. № 102. P. 115–120.
17. Powder Diffraction File. PDF-2/Release 2009: International Centre for Diffraction Data. USA.

18. *Cullity B.D.* Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed. Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, USA, 1978.
19. *Oezaslan M., Hasche F., Strasser P.* // Chemistry of Materials. 2011. № 23. P. 2159—2165.
20. *Krumm S.* An interactive Windows program for profile fitting and size/strain analysis // Mater. Sci. Forum. 1996. Vol. 228—231. P. 183.
21. *Park C., Keane M.A.* // Journal of Catalysis. 2004. Vol. 221. № 2. P. 386—399.
22. *Lugscheider E., Reimann H.* The ternary system nickel-copper-boron // Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly. 1977. Vol. 108. № 5. P. 1005—1010.
23. *Buschow K.H.J., Engen P.G., Jongebreur R.* // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1983. Vol. 38. № 1. P. 1—22.
24. *Ochiai S., Mishima Y., Suzuki T.* Lattice Parameter Data of Nickel(γ), Ni₃Al(γ') and Ni₃Ga(γ') Solid Solutions // Bull. Res. Lab. Precis. Mach. Electron. 1984. № 53. P. 15—28.
25. *Mishima Y., Ochiai S., Suzuki T.* Lattice parameters of Ni(γ), Ni₃Al(γ') and Ni₃Ga(γ') solid solutions with additions of transition and B-subgroup elements // Acta Metallurgica. 1985. Vol. 33. № 6. P. 1161—1169.
26. *Ingen R.P., Fastenau R.H.J., Mittemeijer E.J.* // Journal of Applied Physics. 1994. Vol. 76. № 3. P. 1871—1883.

УДК 544.478, 661.728

RU-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ ДЛЯ КОНВЕРСИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПОЛИОЛЫ

© 2014 г. **О.В. Манаенков,**
А.Е. Филатова,
О.Ю. Макеева, О.В. Кислица,
В.Ю. Долуда, А.И. Сидоров,
В.Г. Матвеева, Э.М. Сульман

Тверской государственный технический университет

Введение

Целлюлоза — одна из наиболее распространенных органических структур в природе. По некоторым оценкам, ежегодно синтезируется 10^{11} — 10^{12} т целлюлозы, которая в большей своей части комби-

нирована с гемицеллюлозой и лигнином в клеточных стенках растений [1]. Многими исследователями целлюлоза расценивается как перспективная альтернатива ископаемым видам топлива, поскольку благодаря возобновляемости ее запасов она позволяет обеспечить производство сырья для химической промышленности и биотоплива второго поколения в больших объемах [2—4]. Причем уже сегодня, с учетом постоянно возрастающих затрат на добычу углеводородных ископаемых, химикаты, получаемые из целлюлозной биомассы, могут быть дешевле получаемых из нефти [5].

Большое количество гидроксильных групп, имеющих в составе целлюлозы, обуславливает оптимальный путь ее конверсии — в полиолы [6, 7]. Целлюлозу подвергают гидролизу до глюкозы, которая затем под давлением водорода выше 2 МПа и в присутствии катализатора гидрируется с образованием

Манаенков О.В. — канд. хим. наук, доцент кафедры биотехнологии и химии. E-mail: ovtan@yandex.ru

Филатова А.Е. — аспирант той же кафедры. E-mail: aflatowa@mail.ru

Макеева О.Ю. — аспирант факультета информационных технологий. E-mail: makeeva_o@mail.ru

Кислица О.В. — канд. хим. наук, доцент кафедры биотехнологии и химии. E-mail: kislitza@yandex.ru

Долуда В.Ю. — канд. хим. наук, доцент той же кафедры. E-mail: doludav@yandex.ru

Сидоров А.И. — канд. хим. наук, проф. той же кафедры. Тел.: (4822) 44-93-48. E-mail: sidorov@bio.tstu.tver.ru

Матвеева В.Г. — д-р хим. наук, проф. той же кафедры. E-mail: science@science.tver.ru

Сульман Э.М. — д-р хим. наук, зав. кафедрой биотехнологии и химии. Тел.: (4822) 44-93-17. E-mail: science@science.tver.ru