

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 рассматривается 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

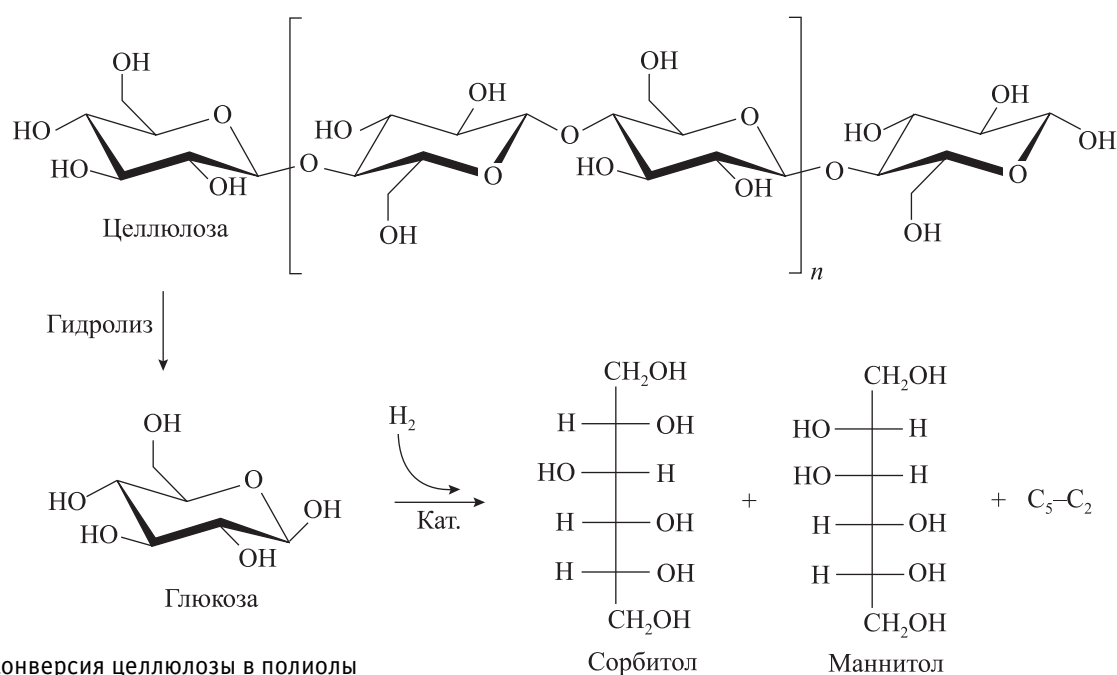


Рис. 1. Конверсия целлюлозы в полиолы

сорбитола (преимущественно), маннитола и некоторого количества полиолов C_5-C_2 (рис. 1). Начало исследований совместного проведения процессов гидролиза и гидрирования было положено еще в СССР Баландиным А.А. с сотрудниками, которые подвергали целлюлозу гидролитическому гидрированию в присутствии минеральных кислот и Ru-, Pd- и Pt-содержащих катализаторов [5].

В 2000-х гг. появились работы, в которых указывалась возможность проведения процесса гидролитического гидрирования целлюлозы в среде субкритической воды при температуре 180–260 °C [7–10]. Это позволило отказаться от использования минеральных кислот и освободило от проблем, связанных с их утилизацией и коррозией оборудования. Субкритическая вода является эффективной средой для проведения быстрого процесса гидролиза целлюлозы до глюкозы. Одним из ее преимуществ является увеличение растворимости газов, что в свою очередь способствует диффузии водорода из газовой фазы к поверхности катализатора, ускоряя таким образом каталитические процессы гидрирования и гидрогенолиза.

Поскольку гидролиз целлюлозы в субкритической воде происходит очень быстро, необходимо обеспечить непосредственное гидрирование образующейся при гидролизе и быстро деградирующей в условиях процесса глюкозы. В этом случае решающее значение имеет эффективность действия катализатора. Известно, что наибольшей активностью

в процессах гидрирования глюкозы до сорбитола обладают Ru-содержащие катализаторы [1, 7, 8, 11, 12]. Однако вопрос об оптимальном носителе активной фазы пока открыт. Поэтому усилия многих исследователей в этой области связаны прежде всего с поиском новых или оптимизацией уже известных подложек. В качестве таковых наиболее часто используют углеродные носители и оксид алюминия [7, 13–16]. Поскольку катализаторы на их основе характеризуются сравнительно небольшим выходом гекситолов (30–40 %), исследователями предпринимаются попытки их модификации. Например, функционализация углерода сульфогруппами (Ru/AC-SO₃H) позволяет увеличить выход гекситолов до 55–60 % [17]. Примерно таких же показателей удалось достичь при использовании частиц сажи Black Pearl 2000 (Pt/BP 2000, Ru/BP 2000) [11]. Применение в качестве катализаторов гидролиза целлюлозы небольших количеств минеральных кислот в сочетании с катализаторами на основе цеолитов (Ru/H-USY) позволяет получить похожие результаты — выход гекситолов 30–60 % в зависимости от условий процесса [18]. Отличные результаты были показаны катализаторами на основе углеродных нанотрубок (CNT) и нановолокон (CNF). Авторами работы [19] на катализаторе 1,0 % Ru/CNT был получен выход гекситолов на уровне 70–75 %. Частицы никеля, стабилизированные на углеродных нановолокнах (Ni/CNF), обеспечивают выход гекситолов 60–75 % [20, 21]. Существенным недостатком таких

катализаторов является достаточно сложная методика их приготовления.

Цель данной работы — исследование возможности использования в процессе гидролитического гидрирования целлюлозы нового типа Ru-содержащих катализаторов на основе полимерной матрицы сверхсшитого полистирола (СПС). Характеризующийся высокой пористостью и высокими сорбционными свойствами СПС был предложен в качестве подложки для нанокompозитных катализаторов, на которых происходит активное превращение субстратов, обусловленное их быстрым концентрированием в фазе сорбента [22]. Поскольку СПС способен набухать в любых растворителях, доступ к каталитическим центрам обеспечивается практически для всех реакционных сред [12].

Экспериментальная часть

Материалы

Сверхсшитый полистирол (Purolite Int., U.K.) с маркировкой Macronet MN 270, MN 100, MN 500; вода дистиллированная (ГОСТ 6709—72); водород газообразный чистый (высший сорт, ГОСТ Р 51673—2000); целлюлоза микрокристаллическая (степень кристалличности 75—80 %); рутений (IV) гидроксотрихлорид чистый (ОАО «Аурат», ТУ 2625-038-00205067—2003).

Методика приготовления катализаторов

Для приготовления катализаторов использовали СПС марки MN 270, без функциональных групп, аминированный СПС марки MN 100 и сульфированный СПС марки MN 500.

Промытый водой и высушенный под вакуумом соответствующий тип СПС пропитывали по влаге емкости раствором расчетного количества гидроксотрихлорида рутения (IV) в комплексном растворителе тетрагидрофуран + метанол + вода в соотношении 4 : 1 : 1 при комнатной температуре. Затем катализатор сушили при 70 °С, проводили обработку растворами NaOH и H₂O₂ при температуре 80 °С и отмывали водой до исчезновения реакции на хлорид-анионы в промывных водах. Отмытый катализатор сушили при температуре 85 °С и хранили на воздухе.

Восстанавливали катализаторы газообразным водородом при атмосферном давлении и температуре 300 °С в течение 2 ч, охлаждали в атмосфере газообразного азота и хранили на воздухе.

Размер частиц катализатора контролировали просеиванием исходного измельченного носителя

через сито. Для приготовления катализатора использовали фракцию с размерами менее 60 мкм.

Значения удельной площади поверхности и пористости использованных в работе катализаторов и исходных образцов СПС были определены методом низкотемпературной адсорбции азота посредством анализатора поверхности Beckman Coulter SA 3100 и устройства предварительной подготовки образцов (Coulter Corporation, США). Перед анализом образцы дегазировали при температуре 120 °С в вакууме в течение 1 ч. Текстульные характеристики образцов рассчитывались методом математической обработки изотерм адсорбции азота в соответствии с моделями Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ); Лэнгмюра и де Бура — Липенса (*t*-метод).

Размер частиц активной фазы катализаторов и распределение частиц по размерам определяли на основе электронных микрофотографий, полученных с помощью просвечивающего микроскопа JEOL JEM1010 при ускоряющем напряжении 80 кВ. Порошок катализатора закрепляли эпоксидной смолой и производили микросрез гранулы. Изображения полученных тонких срезов были получены с помощью цифровой камеры Gatan и проанализированы с помощью программного обеспечения пакета Adobe Photoshop и обработки Scion Image Toolkit.

Методика гидролитического гидрирования целлюлозы

Конверсию целлюлозы в полиолы осуществляли в среде субкритической воды при следующих условиях: температура — 245 °С, парциальное давление водорода — 6 МПа, частота вращения пропеллерной мешалки — 600 об/мин. Эксперименты проводили в стальном реакторе высокого давления PARR 4843 (Parr Instrument, США) вместительностью 50 см³ (рис. 2). В реактор загружали микрокристаллическую целлюлозу, катализатор и 30 мл дистиллированной воды. Реактор трижды продували водородом под давлением, после чего включали нагрев и перемешивание (≈100 об/мин) для предотвращения образования локальных зон перегрева и насыщения поверхности катализатора водородом. После достижения 245 °С частоту вращения мешалки увеличивали до 600 об/мин. Этот момент служил началом отсчета времени эксперимента. После завершения опыта катализатор и негидролизованную целлюлозу отделяли фильтрованием.

Анализ жидкой фазы проводился с помощью высокоэффективного жидкостного хроматографа

UltiMate 3000 (Dionex, США), оснащенного рефрактометрическим детектором. В качестве колонки для разделения катализата на фракции использовалась колонка Reprogel-H (500×10 мм, число теоретических тарелок — 160 000). Температура колонки составляла 25°C . В качестве элюэнта использовался раствор серной кислоты (9 ммоль/л) с расходом 0,5 мл/мин и давлением 6,5 МПа.

Для анализа газовой фазы использовался газовый хроматограф «Кристаллюкс-4000М» («Мета-хром», Россия). Газовая смесь вводилась в испаритель газовым шприцом «Hamilton» вместимостью 1 мл. Для разделения всех компонентов анализируемой смеси использовалась насадочная колонка $2,5 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$, заполненная адсорбентом MN 270 (Purolite Inc.) фракции 125–250 мкм. Разделение смеси газов происходило с использованием программирования температуры термостата: 40°C (4 мин) $\rightarrow 15^\circ\text{C}/\text{мин}$ (250°C) $\rightarrow 12$ мин (250°C). Температура испарителя и детектора составляла 260°C . В качестве газа-носителя использовался гелий с расходом 30 мл/мин и давлением 3,5 атм.

Анализ на содержание рутения в жидкой фазе проводился с использованием атомно-абсорбционного спектрометра МГА-915 (НПФ АП «Люмэкс», Россия).

Обсуждение результатов

В работе было проведено сравнение каталитических характеристик Ru-содержащих катализаторов, приготовленных на основе СПС разных типов. В ходе исследований было установлено, что оптимальным с точки зрения суммарного выхода гекситолов ($\eta_{\text{гекс}}$) является использование катализаторов на основе СПС с однопроцентным содержанием рутения. В этом случае увеличивается конверсия целлюлозы (X). Кроме того, для таких катализаторов при уменьшении количества рутения, приходящегося на единицу массы целлюлозы, наблюдается повышение суммарного выхода гекситолов (табл. 1). Поэтому все дальнейшие исследования проводились с катализаторами Ru/СПС, содержащими 1,0 мас.% металла активной фазы.

В табл. 2 и на рис. 3–5 приведены результаты исследований использованных в работе катализаторов и исходных образцов СПС методом низкотемпературной адсорбции азота.

Из представленных в табл. 2 данных видно, что СПС марки MN 270 по сравнению с другими носи-

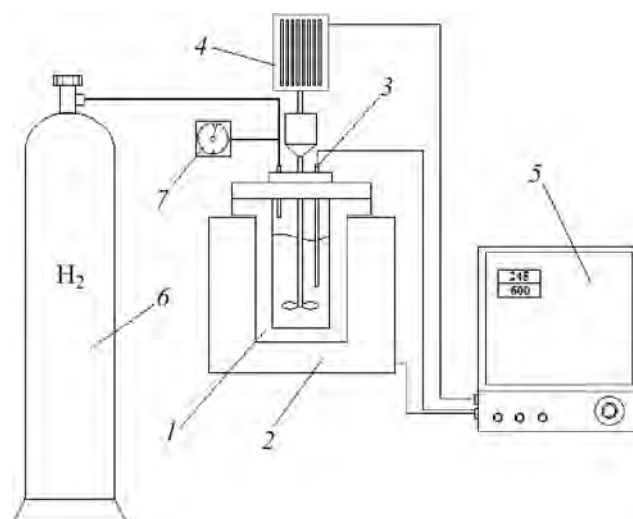


Рис. 2. Лабораторная установка для процесса гидролитического гидрирования целлюлозы: 1 – реактор высокого давления; 2 – нагреватель; 3 – термopа; 4 – привод мешалки; 5 – блок управления; 6 – баллон с водородом; 7 – манометр

Таблица 1
Зависимость конверсии (X) целлюлозы и выхода гекситолов ($\eta_{\text{гекс}}$) от содержания Ru в катализаторе и соотношения Ru/целлюлоза

Варьируемый параметр	X , %	$\eta_{\text{гекс}}$, %
Содержание Ru в катализаторе*, мас. %:		
3,0	70,0	39,5
2,0	81,3	36,6
1,0	91,4	41,0
0,5	61,0	4,1
Соотношение Ru/целлюлоза (ммоль/1 г**):		
0,042/1	91,4	41,0
0,028/1	84,3	50,4
* 245°C ; 6 МПа H_2 ; 30 мл воды; Ru/СПС MN 270 (0,042 ммоль Ru на 1 г целлюлозы); 600 мин^{-1} ; время процесса – 5 мин.		
** 245°C ; 6 МПа H_2 ; 30 мл воды; 1 % Ru/СПС MN 270; 600 мин^{-1} ; время процесса – 5 мин.		

телями обладает более развитой удельной площадью поверхности, в том числе удельной площадью поверхности микропор. Распределение объема пор по их диаметру (рис. 3–5) показывает, что для всех катализаторов наибольший вклад в общий объем пор вносят поры диаметром 4,0–4,5 нм. Осо-

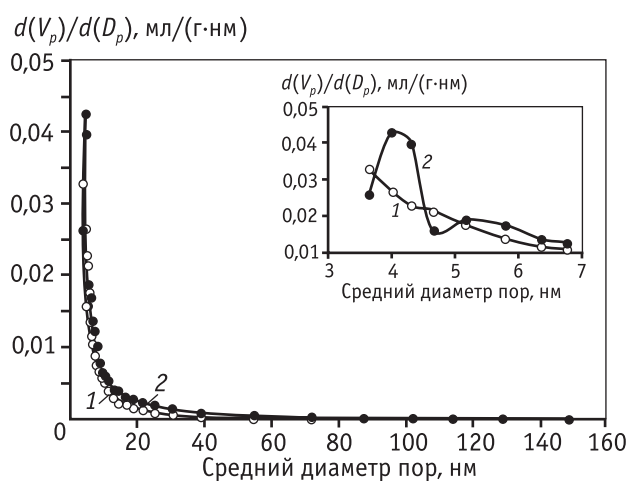


Рис. 3. Распределение объема пор в зависимости от их диаметра для СПС MN 270 (1) и 1,0 % Ru/СПС MN 270 (2)

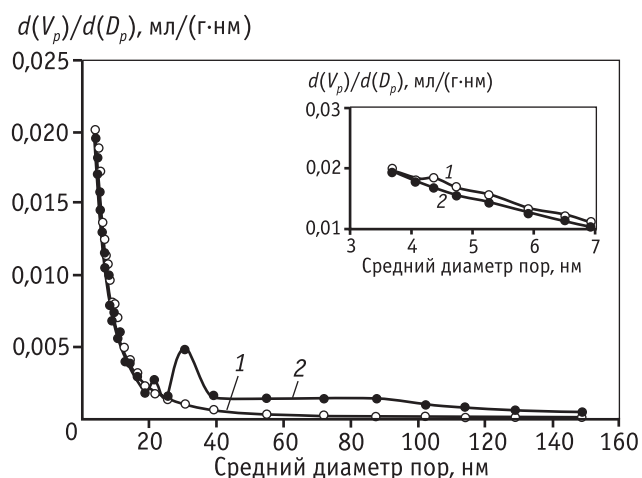


Рис. 4. Распределение объема пор в зависимости от их диаметра для СПС MN 100 (1) и 1,0 % Ru/СПС MN 100 (2)

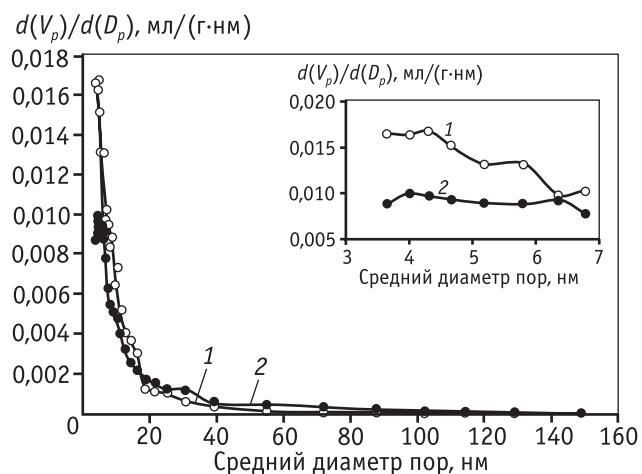


Рис. 5. Распределение объема пор в зависимости от их диаметра для СПС MN 500 (1) и 1,0 % Ru/СПС MN 500 (2)

Таблица 2

Результаты измерения удельной площади поверхности исходных образцов СПС и использованных в работе катализаторов

Образец	Площадь поверхности					
	Лэнгмюр		БЭТ		t-график	
	S_L , м ² /г	k_L	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$k_{БЭТ}$	S_t , м ² /г	k_t
MN 270	1500	0,9995	1420	0,99962	295* 1140**	0,99667
MN 100	840	0,9998	730	0,99954	200* 590**	0,99981
MN 500	650	0,9999	540	0,99943	150* 450**	0,99996
1 % Ru/ СПС MN 270	1270	0,9994	1180	0,99957	250* 990**	0,99787
1 % Ru/ СПС MN 100	890	0,9999	740	0,99938	195* 600**	0,99974
1 % Ru/ СПС MN 500	120	0,9985	90	0,99994	80* 15**	0,99879

* Удельная площадь поверхности в соответствии с моделью t-графика.

** Удельная площадь поверхности микропор. Удельная площадь поверхности S_L : по Лэнгмюру, $S_{БЭТ}$ – по БЭТ, S_t – t-график; k_L , $k_{БЭТ}$, k_t – коэффициенты корреляции.

бенно это характерно для катализатора на основе MN 270. Данное обстоятельство может способствовать формированию наноразмерных монодисперсных частиц активной фазы, что было подтверждено данными просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что средний диаметр частиц для катализатора Ru/СПС MN 270 составляет $1,4 \pm 0,3$ нм (рис. 6).

Основными продуктами гидролитического гидрирования целлюлозы являются преимущественно сорбитол (С) и маннитол (М), а также 1,4-сорбитан (1,4-С), ксилитол (К), эритритол (Э), глицерол (Г), пропиленгликоль (ПГ), этиленгликоль (ЭГ) и некоторое количество глюкозы (ГЛ), не подвергшейся гидрированию (рис. 7, а). Хромато-масс-спектрометрический анализ показал наличие в жидкой фазе некоторых количеств целлобиозы, целлобитола, а также гексан-1,2,5,6-тетрола, гексан-1,2,3,4,5-пентола и некоторых других продуктов гидрогенолиза глюкозы и сорбита. В газовой фазе зафиксировано наличие метана и следовых количеств этана, пропана, изобутана (см. рис. 7, б).

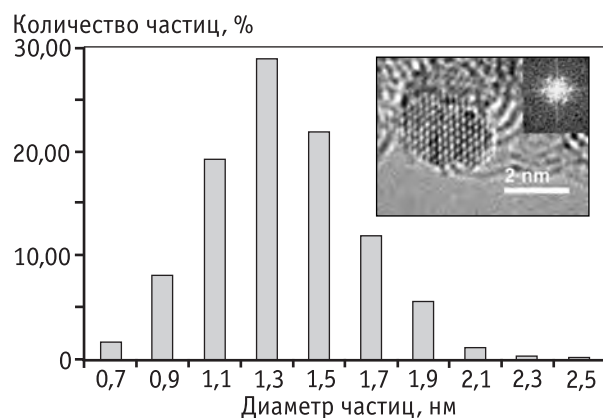


Рис. 6. Гистограмма распределения размеров частиц и изображение высокого разрешения и фурье-картины, полученные от отдельной Ru-содержащей наночастицы для катализатора Ru/СПС MN 270

В табл. 3 приведены результаты экспериментов по гидролитическому гидрированию целлюлозы в субкритической воде в присутствии исследуемых катализаторов. Установлено, что катализатор 1,0 % Ru/СПС MN 500 на основе сульфированного СПС непригоден для использования в данном процессе. Для процесса на этом катализаторе характерна бурая окраска растворов, получаемых по окончании реакции, которая обусловлена наличием в них продуктов деградации глюкозы. Возможно, низкая селективность по гекситалям связана с отравлением катализатора элементарной серой, образующейся при его восстановлении. Несколько лучший результат показал катализатор 1,0 % Ru/СПС MN 100. При почти равном значении X выход гекситолов на нем больше на 10 %. Использование этих катализаторов характеризуется сравнительно высокими значениями селективности по низшим полиолам и метану.

Наиболее высокий выход гекситолов и небольшие значения селективности по низшим полиолам получены на катализаторе 1,0 % Ru/СПС MN 270. Очень вероятно, что подобная эффективность катализатора обусловлена его морфологическими параметрами, в том числе большой удельной площадью поверхности, узким распределением пор по размеру, монодисперсностью и малыми размерами частиц активной фазы.

Трехкратное использование катализатора 1,0 % Ru/СПС MN 270 не привело к сколько-либо заметному снижению его активности. Анализ жидкой фазы методом атомно-абсорбционной спектроскопии показал, что вымывания частиц активной фазы катализатора не происходит.

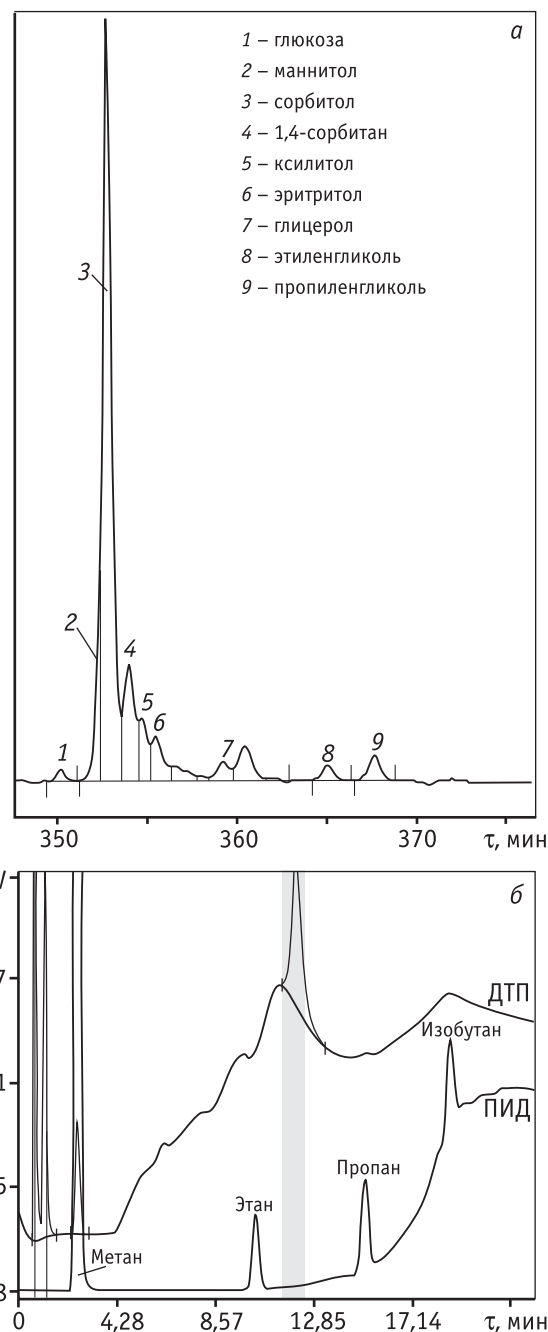


Рис. 7. Хроматограммы анализа жидкой (а) и газовой (б) фаз после реакции

Заключение

В результате проведенного исследования было показано, что использование в процессе гидролитического гидрирования целлюлозы Ru-содержащих катализаторов на основе сверхсшитого полистирола является целесообразным только в случае применения в качестве подложки инертного СПС MN 270. Скорее всего, данный факт обусловлен от-

Таблица 3

Зависимость конверсии целлюлозы (X), суммарного выхода гекситолов ($\eta_{\text{гекс}}$) и селективности по продуктам от вида катализатора*

Катализатор	X , %	$\eta_{\text{гекс}}$, %	Селективность, %									
			С	М	1,4-С	К	Э	Г	ПГ	ЭГ	CH ₄	П**
1,0 % Ru/СПС MN 270	84,3	50,4	50,5	6,1	6,2	4,7	3,3	2,1	2,9	2,2	3,2	18,8
1,0 % Ru/СПС MN 100	77,0	12,7	12,7	1,6	2,0	3,3	2,3	1,7	5,2	5,2	5,6	60,4
1,0 % Ru/СПС MN 500	80,6	1,8	1,8	0,2	0,5	1,0	1,1	0,3	7,8	5,3	8,1	73,9

* 245 °C; 6 МПа H₂; 30 мл воды; 600 мин⁻¹; 0,028 ммоль Ru на 1 г целлюлозы.
 ** П – второстепенные и трудно идентифицируемые продукты гидрогенолиза и распада глюкозы.

сутствием функциональных групп и характерными морфологическими параметрами этого носителя. Катализаторы на основе его функционализированных аналогов (MN 100 и MN 500) в данном процессе практически не проявляют активности.

Использование катализатора 1,0 % Ru/СПС MN 270 позволяет достичь суммарного выхода сорбитола и маннитола в среднем около 50 %, что сравнимо с результатами, получаемыми при использовании более сложных и соответственно более дорогих каталитических систем. Более того, предварительные исследования показали, что при снижении температуры и увеличении времени процесса возможно увеличение выхода гекситолов до 60–70 %. Данный катализатор стабилен при многократном использовании.

Таким образом, в перспективе Ru-содержащие катализаторы на основе СПС MN 270 могут стать основой высокоэффективных каталитических систем, предназначенных для конверсии целлюлозной биомассы в сырье для химического синтеза и промышленного производства биотоплива второго поколения.

Работа выполнена в рамках проектов, финансируемых РФФИ (гранты № 12-03-31568, 12-08-33072 и 13-08-00126).

Литература

- Yang P., Kobayashi H., Fukuoka A. // Chin. J. Catal. 2011. 32. P. 716–722.
- Huber G.W., Iborra S., Corma A. // Chem. Rev. 2006. 106. P. 4044–4098.
- Corma A., Iborra S., Velty A. // Chem. Rev. 2007. 107. P. 2411–2502.
- Binder J.B., Raines R.T. // J. Am. Chem. Soc. 2009. 131. P. 1979–1985.
- Мурзин Д.Ю., Симакова И.Л. // Катализ в промышленности. 2011. № 3. С. 8–40.
- Fukuoka A., Dhepe P.L. // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. 45. P. 5161–5163.
- Luo C., Wang S., Liu H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. 46. P. 7636–7639.
- Dhepe P. L., Fukuoka A. // Catal. Surv. Asia. 2007. 11. P. 186–191.
- Sasaki M., Fang Z., Fukushima Y., Adschiri T., Arai K. // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. 39. P. 2883–2890.
- Sasaki M., Adschiri T., Arai K. // American Institute of Chemical Engineers. 2004. Vol. 50. № 1. P. 192–202.
- Kobayashi H., Ito Y., Komanoya T., Hosaka Y., Dhepe P.L., Kasai K., Haraa K., Fukuoka A. // Green Chem. 2011. 13. P. 326–333.
- Григорьев М.Е., Матвеева В.Г., Сульман Э.М. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. № 1. С. 54–57.
- Kobayashi H., Matsushashi H., Komanoya T., Haraa K., Fukuoka A. // Chem. Commun. 2011. 47. P. 2366–2368.
- Palkovits R., Tajvidi K., Procelewska J., Rinaldi R., Rupert A. // Green Chem. 2010. 12. P. 972–978.
- Kobayashi H., Komanoya T., Hara K., Fukuoka A. // Chem. Sus. Chem. 2010. Vol. 3. 4. P. 440–443.
- Shrotri A., Tanksale A., Beltramini J.N., Gurav H., Chilukuri S.V. // Catal. Sci. Technol. 2012. 2. P. 1852–1858.
- Woo H.J., Lee H. // Catalysis Communications. 2012. 19. P. 115–118.
- Geboers J., Van de Vyver S., Carpentier K., Jacobs P., Sels B. // Chem. Commun. 2011. 47. P. 5590–5592.
- Deng W., Tan X., Fang W., Zhang Q., Wang Y. // Catal. Lett. 2009. 133. P. 167–174.

20. Van de Vyver S., Geboers J., Dusselier M., Schepers H., Vosch T., Zhang L., Tendeloo G. Van, Jacobs P. A., Sels B.F. // Chem. Sus. Chem. 2010. 3. P. 698—701.
21. Van de Vyver S., Geboers J., Schutyser W., Dusselier M., Eloy P., Dornez E., Seo J.W., Courtin C.M., Gaigneaux E.M., Jacobs P.A., Sels B.F. // Chem. Sus. Chem. 2012. 5. P. 1549—1558.
22. Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Проскурина Н.А., Пастухов А.В., Павлова Л.А., Даванков В.А. // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 9—10. С. 109—117.

УДК 544.473-039.63

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ, УСТОЙЧИВОСТЬ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРСТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ В РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

© 2014 г. **А.В. Быков,**
Л.Ж. Никошвили,
Н.А. Любимова, К.П. Комар

Тверской государственный технический университет

Введение

Гетерогенный катализ играет огромную роль в современной химии и химической промышленности. Так, более 90 % химических производств включают каталитические стадии [1]. В связи с этим эффективный, контролируемый и дешевый дизайн катализаторов является одной из приоритетных задач современной химии. Наиболее развивающейся областью катализа является катализ наночастицами металлов и их оксидов. За последние десятилетия разработан ряд подходов к синтезу таких

систем: термическое испарение в вакууме [2—5], методы литографии и лазерной абляции [6—8], рост во вспомогательных буферных слоях [9—11], газовая конденсация и нанесение из пучков ионизованных кластеров [12, 13], методы электрохимического нанесения [14—18], золь-гель-синтезы [19, 20], методы импрегнации [21—23], синтеза из молекулярных кластеров в качестве прекурсоров [24].

В настоящее время накопилось множество исследований в области нанокатализа, посвященных поиску корреляций «каталитическая активность — размер частиц» [25—27]. Однако каталитическая активность зависит и от множества других факторов: геометрии частиц, состава, степени окисления, окружения, в том числе природы носителя в каталитической системе.

В последней четверти XX в. в ряде реакций была продемонстрирована возможность значительного

Быков А.В. — канд. хим. наук, доцент кафедры биотехнологии и химии. Тел.: (4822) 44-93-17. E-mail: BykovAV@yandex.ru, bykov@science.tver.ru

Никошвили Л.Ж. — канд. хим. наук, доцент той же кафедры. Тел. тот же. E-mail: nlinda@science.tver.ru

Любимова Н.А. — магистрант той же кафедры. Тел. и e-mail — те же

Комар К.П. — магистрант той же кафедры. Тел. тот же. E-mail: bykov@science.tver.ru