

# Применение металлуглеродных катализаторов в процессах превращения низших алифатических спиртов<sup>†</sup>

М.А.Ряшенцева, Е.В.Егорова, А.И.Трусов, Е.Р.Нугманов, С.Н.Антонюк

*Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук*

*119991 Москва, Ленинский просп., 47, факс (495) 135–5328*

*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова*

*117571 Москва, просп. Вернадского, 86, факс (495) 434–8711*

Рассмотрены различные углеродные материалы, включая углеродные нанотрубки и графитизированные нановолокна, применяемые в качестве носителей в гетерогенном катализе. Проанализированы методы модифицирования катализаторов и достигнутые с их помощью результаты для трех важных процессов органического синтеза — превращения метанола в метилформиат, этанола в ацетальдегид и изопропилового спирта в ацетон. Библиография — 117 ссылок.

## Оглавление

|                                                                   |      |
|-------------------------------------------------------------------|------|
| I. Введение                                                       | 1119 |
| II. Углеродные материалы и их применение в гетерогенном катализе  | 1120 |
| III. Превращения низших спиртов на металлуглеродных катализаторах | 1124 |
| IV. Заключение                                                    | 1130 |

## I. Введение

Одним из важных направлений развития химической промышленности является разработка синтезов органических соединений различных классов на основе ненефтяного сырья. Все более актуальным становится применение в органическом синтезе так называемых одноуглеродных соединений, таких как монооксид и диоксид углерода, метанол и метан. Альтернативой производству важнейших органи-

ческих соединений из нефти и природного газа может стать их получение из угля.

В 2000 г. в мире было произведено 39 млн 752 тыс. т метанола,<sup>1</sup> а в России в первом квартале 2004 г. его производство составило 798 тыс. т. Метанол является сырьем для получения многих химических соединений — формальдегида, уксусной кислоты, этиленгликоля и др. Разрабатываются и другие перспективные процессы переработки метанола, например получение метилформиата, играющего важную роль в производстве продуктов основного органического синтеза. Наибольшее количество метилформиата, мировое производство которого составляет ~160 тыс. т в год,<sup>2</sup> расходуется на получение муравьиной кислоты,<sup>3,4</sup> применяемой в качестве консерванта в сельском хозяйстве. Другие направления переработки метилформиата включают синтезы формамидов<sup>5</sup> и *N*-формилморфолина. Он является также растворителем для жиров, жирных кислот, ацетилцеллюлозы, целлюлозы, коллоидов и средством борьбы с паразитами и насекомыми-вредителями.<sup>6</sup> Кроме того, метилформиат может применяться для получения монооксида углерода высокой степени чистоты, диметилкарбоната, дифосгена, метилгликоля<sup>7</sup> и использоваться вместо синтез-газа в процессах карбонилирования и алкоксикарбонилирования алкенов.

Традиционно метилформиат получают карбонилированием метанола в присутствии алкоколятов щелочных металлов.<sup>2,8</sup> Но очистка сырья от примесей требует значительных капитальных вложений, и данный способ рентабелен лишь при больших объемах производства. Однако продукты переработки метилформиата в основном применяются в мало-

**М.А.Ряшенцева.** Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории катализа на редких и рассеянных элементах ИОХ РАН. Телефон: (495)137–6518, e-mail: ryashentseva@comail.ru

**Е.В.Егорова.** Кандидат технических наук, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива МГАТХТ. Телефон: (495)246–4823, e-mail: nhsigt@mitht.ru

**А.И.Трусов.** Кандидат технических наук, ассистент той же кафедры. Телефон: (495)246–4823, e-mail: nhsigt@mitht.ru

**Е.Р.Нугманов.** Кандидат технических наук, ассистент той же кафедры. Телефон: (495)246–4823, e-mail: nhsigt@mitht.ru

Область научных интересов авторов: гетерогенный катализ, использование углеродных материалов в катализе, химия одноуглеродных соединений, альтернативные источники химического сырья.

**С.Н.Антонюк.** Кандидат технических наук, старший преподаватель той же кафедры. Телефон: (495)246–4823, e-mail: antonyuk@mitht.ru

Область научных интересов: физико-химические методы исследования катализаторов, химия одноуглеродных соединений, водородная энергетика.

Дата поступления 30 августа 2006 г.

<sup>†</sup>Посвящается академику О.М.Нефедову в связи с семидесятипятилетием.

тоннажной химии, и поэтому все более актуальной становится организация предприятий малой мощности, расположенных в непосредственной близости от потребителя. Наиболее близок к промышленной реализации процесс дегидрирования метанола,<sup>9</sup> который не требует применения повышенного давления и сравнительно мало чувствителен к наличию примесей в исходном сырье.

Другим перспективным промежуточным продуктом органического синтеза становится в последние годы этанол. Существуют экологически чистые технологии его получения из органических отходов и биомассы с помощью ферментов микробного происхождения.<sup>10</sup> Мировое производство этилового спирта в настоящее время достигает 40 млрд л в год и, по прогнозам специалистов, в дальнейшем будет увеличиваться.<sup>11</sup> Одним из направлений переработки этанола является его каталитическое дегидрирование с получением ацетальдегида — ценного полупродукта для производства широкого спектра соединений. Такой способ синтеза ацетальдегида имеет ряд преимуществ: отсутствие ядовитых отходов, достаточно мягкие условия проведения реакции и получение наряду с ацетальдегидом водорода, который можно использовать в других процессах.

Еще один низкомолекулярный спирт — изопропиловый — применяют для получения ацетона без образования побочных продуктов.

Как известно, организация рентабельного химического производства возможна только при наличии активных и высокоселективных катализаторов. Важным этапом разработки эффективных каталитических систем является поиск носителей, поскольку они оказывают большое влияние на структуру и свойства катализаторов. Большие перспективы имеет применение в качестве носителей новых углеродных материалов волокнисто-грубчатой структуры и углерод-углеродных композиций.

В настоящем обзоре обсуждаются проблемы, связанные с разработкой эффективных низкопроцентных (т.е. с низким содержанием металла) металлуглеродных катализаторов, в том числе способы их приготовления, модифицирования и активации, а также нахождение оптимальных условий проведения на них реакций дегидрирования низших алифатических спиртов ( $C_1-C_3$ ) с образованием соответствующих эфиров, альдегидов и кетонов.

## II. Углеродные материалы и их применение в гетерогенном катализе

### 1. Получение и свойства углеродных материалов различной природы

Углеродные материалы уже давно применяются в гетерогенном катализе, они могут служить как собственно катализаторами, так и носителями для активного компонента. Такие материалы обладают рядом ценных характеристик: регулируемой удельной поверхностью и адсорбционной емкостью, высокой термической и химической стабильностью, большой механической прочностью, долгим сроком службы и т.д.<sup>12</sup> В 1998 г. с использованием катализаторов на углеродных носителях осуществлялось около 70 промышленных химических процессов.<sup>13</sup>

В настоящее время наряду с традиционными углеродными носителями (активными углями, графитом и сажей) существует целый ряд новых углеродных материалов:<sup>14</sup> углеродные волокнистые материалы,<sup>15–17</sup> различные интеркаляты графита, фуллерены, карбиноподобные структуры (карболиты), наноуглеродные структуры, пироуглероды, углерод-углеродные композиционные материалы.<sup>13, 14, 17, 18</sup> Эти новые материалы отличаются от традиционных носи-

телей низким содержанием минеральных примесей, что особенно важно при приготовлении каталитических систем. К числу их достоинств относятся также устойчивость к кислой или основной среде, стабильность при высоких температурах, возможность управления пористой структурой. Технология производства многих новых углеродных материалов обеспечивает получение разнообразных форм, в частности гранул, тканей, сотовых блоков, что создает немало удобств при разработке и оптимизации реакционных узлов, применяемых в процессах получения многих ценных продуктов органического синтеза. Кроме того, использование углеродного носителя облегчает регенерирование активного компонента катализатора, что особенно важно, если таким компонентом является драгоценный металл.<sup>13, 15</sup> Однако ассортимент промышленных пористых углеродных материалов, которые можно использовать в качестве носителей для катализаторов, довольно ограничен. Для приготовления промышленных катализаторов до сих пор в основном применяют активные угли, полученные из каменноугольного или растительного сырья.

#### а. Активные угли

Активные угли (АУ) получают пиролизом различных углеродсодержащих материалов, например древесины, торфа, каменного угля и продуктов нефтепереработки. Эти углеродные материалы обладают развитой пористой структурой, однако их микропористая структура не всегда оптимальна для нанесения катализаторов. Нередко условиям каталитических процессов не удовлетворяют форма и размер гранул активных углей. Кроме того, к их недостаткам относятся высокое содержание минеральных примесей и серы, а также низкая механическая прочность.<sup>17</sup> Современные каталитические технологии требуют применения углеродных материалов с определенным сочетанием свойств и более крупными и регулируемыми порами. Такими характеристиками обладают носители нового типа на основе синтетических композиционных углерод-углеродных материалов.<sup>17</sup>

#### б. Углерод-углеродные композиционные материалы

Исходным сырьем для синтеза пористых композиционных углерод-углеродных материалов, сочетающих в себе преимущества активных углей и графита, служит технический углерод. Известно несколько методов получения таких материалов. Согласно одному из них, технический углерод смешивают с углеводородным связующим, и эту массу формуют или гранулируют, получая зерна заданной формы. Затем зерна подвергают термообработке в инертной или восстановительной среде. В процессе термообработки происходит карбонизация углеводородного связующего и образуется пористый углерод, который скрепляет между собой глобулы технического углерода.<sup>17</sup> Другой подход, разработанный в Институте катализа СО РАН, включает несколько последовательных стадий. На первом этапе из технического углерода получают матрицы в виде гранул сферической или более сложной формы. Затем следует стадия уплотнения матриц посредством отложения углерода, образующегося при пиролизе газообразных углеводородов.<sup>19–21</sup> Полученный пористый углеродный материал представляет собой глобулярную систему, в которой первичные морфологические единицы технического углерода связаны между собой пиролитическим углеродом. На данной стадии образуются мезо- и макропористые композиты с низкой удельной поверхностью ( $2-10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ). На следующем этапе осуществляют их активацию путем частичной селективной газификации. Текстуру и другие свойства пористых материалов можно регулиро-

**Таблица 1.** Некоторые свойства пористых углеродных материалов типа сибунита и активных углей.<sup>17</sup>

| Параметр                                                      | Сибуниты  | Активные угли     |
|---------------------------------------------------------------|-----------|-------------------|
| Удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$        | 2–800     | 600–1800          |
| Общий объем пор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$            | 0.2–1.2   | 0.2–1.2           |
| Объем микропор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$             | 0.01–0.15 | 0.2–0.6           |
| Объем мезопор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$              | 0.2–0.8   | 0.1–0.3           |
| Объем макропор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$             | 0.1–0.7   | 0.1–1.0           |
| Средний радиус пор, нм                                        | 4–200     | от < 1.5 до > 100 |
| Содержание золы, мас. %                                       | < 1       | > 3               |
| Прочность при раздавливании, $\text{кг} \cdot \text{см}^{-2}$ | 40–200    | 5–60              |

вать, варьируя природу технического углерода и его свойства, степень уплотнения его матрицы пироуглеродом, степень обгара массы композита при активации, природу газифицирующего агента и условия активации.<sup>22,23</sup> Именно этим способом были созданы синтетические пористые углерод-углеродные композиционные материалы нового класса для адсорбции и катализа, которые получили название сибунит (сибирский углеродный носитель).

В пористой структуре получаемых данным способом материалов присутствуют макро-, мезо- и микропоры. Объем и размер мезо- и макропор можно регулировать, изменяя размеры первичных глобул технического углерода, их взаимное расположение и соотношение между техническим и пиролизическим углеродом. Обработка паром и кислородом позволяет увеличить объем микропор и тонких мезопор, не вызывая существенного изменения размеров крупных пор.<sup>24</sup> Некоторые характеристики сибунита и активных углей представлены в табл. 1.

Таким образом, технология синтеза сибунитов позволяет направленно изменять их текстурные характеристики практически во всем диапазоне, необходимом для решения задач катализа и адсорбции.<sup>25</sup> К достоинствам этих композитов относятся также воспроизводимость пористой структуры, высокая химическая чистота и механическая прочность, большая активность и значительный срок службы катализаторов на их основе. Материалы проявляют высокую термическую стабильность, а их химическая стойкость в окислительных средах значительно выше, чем у активных углей, полученных из растительного и каменноугольного сырья.

Традиционные углеродные носители и сорбенты могут иметь лишь форму таблеток, сферических гранул или зерен диаметром не более 3–5 мм. В то же время в ряде химических процессов наиболее эффективны носители для катализаторов, обладающие сложной геометрической формой (кольца, соломка, лепестки, микроблоки и блоки сотовой структуры).<sup>26</sup> Использование в качестве носителя сибунита позволяет решить эту проблему.

## в. Углеродные волокнистые материалы

В последнее время появилось множество публикаций и патентов, посвященных углеродным материалам волокнообразной структуры. Чаще всего углеродные волокнистые материалы (волокна, шнуры, войлоки, ткани, пряжа, вата) получают пиролизом полимерных волокон и волокнистых изделий с последующей высокотемпературной обработкой. После предварительной активации их можно использовать в качестве сорбентов, ионообменников и носителей для катализаторов.<sup>27–29</sup> Активированные волокнистые углеродные материалы обладают не только высокой удельной поверхностью и развитой пористостью, но и значительной термической и химической стабильностью. Существующие техно-

логии позволяют вырабатывать материалы разнообразной формы, что значительно расширяет возможности аппаратного оформления процессов.

Сырьем для производства углеродных волокнистых материалов служат волокна из поливинилхлорида, фенольных полимеров, поливинилового спирта, полиакрилонитрила, гидратцеллюлозы и др. Свойства получаемых материалов, в том числе химическая устойчивость, в значительной степени определяются выбором исходного полимера, условиями его карбонизации и температурной обработки (активации), а также введением различных добавок.<sup>30</sup> Например, углеродные волокна на основе гидратцеллюлозы проявляют более высокую химическую устойчивость, чем волокна из полиакрилонитрила (ПАН), полученные в таких же условиях. В табл. 2 приведены характеристики углеродных волокон, полученных из ПАН.<sup>30</sup>

Получение волокнистых углеродных материалов из гидратцеллюлозы осуществляют в несколько стадий:<sup>31</sup> 1) исходное сырье (волокно, ткань или войлок) обрабатывают таким образом, чтобы повысить его стойкость к кислороду; 2) образец сушат при температуре от 25 до 150°C, при этом с поверхности волокна улетучиваются вода, оксиды углерода и карбонилсодержащие соединения; 3) материал нагревают до 200–300°C, что сопровождается его частичным окислением; 4) осуществляют высокотемпературную обработку волокон, приводящую, в зависимости от температурного режима, к их карбонизации или графитизации; 5) поверхность волокон активируют, а затем подвергают аппретированию и шлихтованию.

Первая стадия сводится к удалению физически связанной воды. Дегидратация на второй стадии приводит к образованию фрагментов, содержащих карбонильные группы и  $\text{C}=\text{C}$ -связи. На третьей стадии в результате термического расщепления связей  $\text{C}-\text{C}$  и  $\text{C}-\text{O}$  образуются  $\text{H}_2\text{O}$  и газообразные продукты разложения ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и т.д.). Протекающая на четвертой стадии карбонизация начинается при температуре 375–450°C, а заканчивается при 1200°C. При этом в результате газификации происходит удаление всех атомов органического полимера, кроме углерода, и углеродные волокна приобретают ленточную структуру. Графитизация требует более высокой температуры и заканчивается при 2200–2800°C. На этой стадии происходит окончательная термическая деструкция полимера и накапливаются ароматические фрагменты, что сопровождается возрастанием степени упорядоченности ленточных структур, увеличением модуля упругости и электропроводности волокон. Наконец,

**Таблица 2.** Характеристики углеродных волокон, получаемых из полиакрилонитрила.<sup>30</sup>

| Характеристика                                                                    | Волокно           |                   |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|
|                                                                                   | карбонизированное | графитизированное |
| Плотность, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$                                        | 1.3–1.65          | 1.3–1.9           |
| Удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$                            | 0.3–1000          | 0.15–3.0          |
| Температурный коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$ | 4                 | 2                 |
| Удельная теплоемкость, $\text{кДж} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$       | 0.66              | 0.66              |
| Коэффициент теплопроводности, $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ | 0.837–20.934      | 83.74–125.6       |
| Электрическое сопротивление $\rho \cdot 10^5, \text{Ом} \cdot \text{м}$           | 0.4–70            | 0.003–0.6         |
| Температура сублимации, °C                                                        | —                 | 3600              |
| Гигроскопичность, %                                                               | 0.1–10            | 1                 |
| Прочность на растяжение, МПа                                                      | 350–700           | 1200–3100         |
| Модуль упругости, ГПа                                                             | 30–200            | 300–700           |

активацию (пятую стадию) проводят для увеличения удельной поверхности материала. Ее осуществляют нагреванием углеродных волокон в среде окислительного агента (кислорода воздуха, водяного пара, диоксида углерода) при 600–900°C в течение 30–60 мин.

В процессе активации волокнистого углеродного материала, как и углерод-углеродного композиционного материала (сibunита), происходит выгорание его аморфной составляющей, что приводит к формированию микропористой структуры.<sup>32</sup> При дальнейшем окислении частичному выгоранию подвергаются более упорядоченные структуры и формируются макропоры. Химическая активность углеродных волокон зависит от их структуры, которая определяется в основном условиями проведения этой стадии и в меньшей степени природой исходного полимера.<sup>30</sup> В настоящее время около 90% всех углеродных волокон на основе полимеров расходуется на производство композиционных материалов.<sup>33</sup> Углеродные волокна используют также в теплоизоляционных материалах, они находят применение и в медицине.<sup>34, 35</sup>

#### г. Углеродные нановолокна и нанотрубки

В настоящее время все более широкое распространение получают углеродные нановолокна (УНВ), образующиеся при разложении газообразных углеводородов на поверхности частиц металла, входящих в состав катализатора. Сначала на поверхности частиц формируются отложения углерода, содержащие некоторое количество водорода. Они растворяются в металле и диффундируют через него, формируя на другой стороне частицы тонкую пленку графита.<sup>16</sup> Для получения УНВ чаще всего используют катализаторы, в состав которых входят железо, кобальт, никель, хром, ванадий, молибден или их сплавы. Важнейшим требованием к таким катализаторам является способность растворять углерод и/или образовывать карбиды. Процесс проводят при температурах от 700 до 1200 К, в качестве сырья обычно используют метан, СО, синтез-газ, ацетилен и этилен.<sup>16, 36</sup>

Большое внимание уделяется выяснению механизма образования и морфологии углеродных нановолокон.<sup>37</sup> Как было установлено,<sup>38</sup> волокнистый углерод, полученный из смеси оксидов углерода с метаном на никелевом катализаторе, состоит из одинарных волокон диаметром 2000–3000 нм, содержащих микровключения никеля. Исследования проводили в интервале температур от 500 до 650°C при соотношениях реагирующих компонентов  $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$  от 0.5 до 2.0 и  $\text{CO} : \text{CH}_4$  от 0.5 до 3.5. Длина волокон на несколько порядков превышает их диаметр и определяется продолжительностью контакта катализатора с реакционной смесью. Согласно предложенной схеме,<sup>38</sup> формирование волокнистого углерода протекает через метастабильный карбидоподобный комплекс никеля с углеродом, который при использовании смеси  $\text{CO}_2$  с  $\text{CH}_4$  образуется в результате диссоциации метана, а при использовании смеси  $\text{CO}$  с  $\text{CH}_4$  — в результате диссоциации метана и диспропорционирования монооксида углерода.

В работе<sup>39</sup> были изучены закономерности образования углерода волокно-трубчатой структуры при диспропорционировании СО. Процесс проходит в три последовательные стадии. На первой формируются каталитически активные фазы, которыми являются карбиды различного состава. На второй стадии в результате диспропорционирования СО на каталитически активных поверхностях образуется поверхностный углерод. Наконец, третья стадия состоит в объемно-пространственном преобразовании поверхностного углерода в волокно-трубчатую структуру, внутрь которой вовлекаются микрочастицы катализатора.

Структура волокнистого углерода сильно зависит от условий синтеза.<sup>37</sup> Морфология углеродных волокон определяется химической природой катализатора и условиями их получения. Кроме того, на размеры нановолокон непосредственно влияют размеры частиц катализатора.

В работе<sup>15</sup> предложена классификация углеродных наноматериалов волокно-трубчатой структуры в зависимости от их строения и свойств. Их подразделяют на два вида: углеродные нанотрубки (УНТ) и графитизированные нановолокна. Главное различие между ними состоит в отсутствии у последних внутренней полости. Диаметр графитизированных нановолокон больше диаметра нанотрубок, он может достигать 500 нм. Нанотрубки, в свою очередь, подразделяют на две основные категории: однослойные и многослойные. В идеале однослойные углеродные нанотрубки представляют собой свернутый в цилиндр и закапсулированный одноатомный слой графита. Внутренний диаметр таких структур составляет от 0.4 до 2.5 нм, а длина — от нескольких микрон до нескольких миллиметров. Многослойные нанотрубки можно рассматривать как набор коаксиально расположенных однослойных трубок последовательно возрастающего диаметра.<sup>15</sup> Число слоев в многослойной нанотрубке может изменяться от двух до нескольких десятков, а расстояние между стенками соседних трубок составляет 0.34 нм. Графитизированные нановолокна в зависимости от расположения слоев подразделяют на три основных типа: пластинчатые, лентоподобные и елочные.

В настоящее время основными производителями углеродных волокно-трубчатых наноматериалов являются США и Япония, в меньшей степени Европа и Корея. Материалы волокно-трубчатой структуры находят применение в производстве композитов, их используют наряду с традиционными волокнами на основе полимеров (полиакрилонитрила, вискозы).<sup>37</sup> Нановолокна и нанотрубки применяют также при производстве электродов,<sup>40</sup> они доказали свою эффективность как адсорбенты и аккумуляторы водорода.<sup>16, 37</sup>

#### 2. Окислительное модифицирование углеродных носителей

Как известно,<sup>13</sup> взаимодействие между углеродом и активным компонентом металлуглеродных катализаторов практически отсутствует. Важным этапом процесса приготовления нанесенных катализаторов является закрепление предшественника активного компонента на поверхности углерода. Для этого прибегают, в частности, к окислению поверхности углеродного материала. В процессе окислительной обработки образуется ряд поверхностных функциональных групп (кислотных, основных и нейтральных).<sup>41</sup> К кислотным относятся карбоксильные, ангидридные и лактонные, к слабокислотным и нейтральным — фенольные, карбонильные, хинонные и эфирные, а к основным — главным образом пиронные и хроменные группы. Для определения количества, термической стабильности и природы поверхностных кислородсодержащих группировок применяют метод температурно-программированной десорбции (ТПД).<sup>41</sup> Эти группировки разрушаются в ходе процесса, причем при разложении карбоксильных, ангидридных и лактонных группировок образуется диоксид углерода, а при разложении фенольных, карбонильных, хинонных и пиронных групп — монооксид углерода. Структуры поверхностных кислородсодержащих групп, газообразные продукты их разложения в процессе ТПД и температуры, при которых это разложение происходит, исследованы в работе<sup>42</sup>. Помимо взаимодействия свободного активного центра углеродной поверхности с кислородом возможно превращение одних кислородсодержащих групп в другие.

Возможность внедрения кислорода в структуру углеродных носителей обусловлена особенностями строения последних. На границе базальных плоскостей в структуре графита имеются атомы углерода с ненасыщенными валентностями. Высокая концентрация неспаренных электронов в этих областях оказывает существенное влияние на процесс хемосорбции. Графит слабо хемосорбирует кислород, так как в кристаллитах этого материала граничная область мала по сравнению с базальной плоскостью. В то же время микрокристаллические углеродные материалы, такие как активированные угли, обладают менее упорядоченным строением, и размер граничной области в них значительно больше, что способствует хемосорбции кислорода.<sup>13</sup> На базальных плоскостях в кристаллитах активированных углей (в отличие от графита) имеется много разнообразных дефектов, которые также служат центрами хемосорбции окислителя.<sup>43</sup> Наконец, активированные угли обладают высокой пористостью и большой удельной поверхностью, а значит, и количество активных участков, на которых может хемосорбироваться окислитель, в этих материалах достаточно велико.

Следует отметить, что степень графитизации углеродных материалов влияет на их способность подвергаться окислению и, следовательно, на количество кислородсодержащих поверхностных групп, которые возникают при хемосорбции окислителя. На взаимодействие углеродного материала с окислителем сильное влияние оказывают также условия окислительной обработки, в частности температура реакции. При обработке кислородом углеродного материала возможна как физическая (обратимая), так и химическая (необратимая) адсорбция газа-окислителя. При низких температурах преобладает физическая адсорбция, но по мере повышения температуры возрастает роль хемосорбции. Хемосорбированные молекулы кислорода диссоциируют на атомы, которые взаимодействуют с углеродом поверхности, образуя поверхностные комплексы.<sup>44</sup>

Кислородсодержащие комплексы могут образовываться на углеродной поверхности при взаимодействии не только с кислородом, но и со многими другими газообразными окислительными агентами, такими как озон, оксиды азота или диоксид углерода.<sup>13, 30, 45</sup> Жидкими окислителями могут служить азотная и лимонная кислоты, растворы гипохлорита натрия и перманганата калия, пероксид водорода. Возможно также электрохимическое окисление углеродных материалов.<sup>30</sup>

Наиболее распространенными способами приготовления катализаторов являются пропитка углеродного носителя и его ионный обмен с раствором, в котором содержится предшественник активного компонента. Характер взаимодействия раствора соли металла с носителем в значительной степени зависит от природы и числа функциональных групп, образовавшихся на поверхности под воздействием окислителя.<sup>13</sup> Наибольшее количество металла наносится на углеродную поверхность в том случае, если максимально большая поверхность углеродного материала является химически доступной, т.е. если возникает наибольшее электростатическое притяжение между положительно заряженной поверхностью и анионами соли предшественника активного компонента или, наоборот, между отрицательно заряженной поверхностью и катионами соли.<sup>46, 47</sup> Так, после окислительной модификации лимонной кислотой адсорбционная способность гранулированных активных углей по отношению к ионам меди, вводимым из водного раствора, возрастает благодаря образованию кислородсодержащих, в основном карбоксильных, групп.<sup>45</sup>

Одним из факторов, влияющих на распределение металла, в частности платины, на поверхности углеродного носителя, является природа растворителя, используемого для пропитки.<sup>48</sup> Поскольку углеродные материалы, как пра-

вило, гидрофобны, они имеют очень низкое сродство к растворителям полярного характера и высокое сродство к неполярным растворителям.<sup>13</sup> Вследствие этого при пропитке гранул активных углей солью платины, растворенной в ацетоне, достигается более равномерное распределение соли по зерну носителя, чем при использовании водных растворов.<sup>48</sup> Наличие на поверхности углеродного материала кислородсодержащих группировок уменьшает его гидрофобность и создает более благоприятные условия для пропитки носителя водными растворами. Таким образом, кислородсодержащие группировки кислотного типа повышают гидрофильность углеродных носителей.<sup>49</sup>

В работах<sup>50, 51</sup> было исследовано влияние поверхностных группировок на дисперсность и спекание металлуглеродных катализаторов. Предварительное модифицирование поверхности может существенно влиять на взаимодействие активной фазы с носителем в процессе формирования катализатора, а также на дисперсность металла. Последнюю можно регулировать путем термического и химического модифицирования пористой структуры носителя, обеспечивающего образование поверхностных кислородсодержащих групп.<sup>41</sup> Так, окислительная обработка активного угля способствует более равномерному распределению никеля по зерну носителя в никельуглеродном катализаторе. Возможно, модифицирование угля облегчает диффузию никеля в поры носителя. Предварительная обработка углеродных носителей окислителями положительно сказывается и на стабильности катализаторов. Полагают,<sup>30</sup> что окисление благоприятствует возникновению кислотных ионообменных групп, способных образовывать хелаты с металлосодержащими соединениями, что препятствует миграции металла по углеродной поверхности. Поверхностные кислородсодержащие группы являются центрами химического связывания активного металлического компонента с углеродной поверхностью.<sup>49</sup> Наиболее сильный «якорный» эффект оказывают слабokислотные и нейтральные кислородсодержащие группировки, возможно, благодаря стабильности таких групп при температурах предварительной обработки катализаторов, тогда как группы кислотного типа разлагаются при этом с выделением диоксида углерода.

Постоянно возрастающее число публикаций, посвященных влиянию кислородсодержащих поверхностных группировок на свойства углеродных носителей и, в конечном счете, на свойства получаемых катализаторов, свидетельствует о перспективности этого направления исследований.

### 3. Металлуглеродные системы в катализе

Каталитические системы на основе активных углей составляют конкуренцию катализаторам на основе оксидных носителей. Так, применяемые для денитрификации воды палладиевые катализаторы с добавками In и Sn, нанесенные на активный уголь, сопоставимы по активности с катализаторами на основе оксидов металлов.<sup>52</sup> Катализаторы на активном угле используются в процессе конверсии метанола в синтез-газ.<sup>53</sup> В присутствии медь-хромовых катализаторов такого рода степень превращения метанола превышает 90%, причем продукты побочных реакций, в том числе метан, образуются лишь в следовых количествах.

Несмотря на довольно высокую стоимость углеродных волокнистых материалов, их все чаще используют в качестве носителей для активного компонента гетерогенных катализаторов.<sup>54, 55</sup> Описано<sup>14, 15, 37, 56</sup> применение катализаторов, нанесенных на углеродные волокнистые наноматериалы, в процессах гидрирования, гидроформилирования, разложения и окисления метанола. Катализаторы на углеродных волокнах, легированные Co, Ni, Cr и Mn, были испытаны в реакциях превращения вторичных спиртов.<sup>57, 58</sup> Благодаря

развитой пористой структуре и термической устойчивости новые углеродные материалы волокнистой структуры могут служить катализаторами окислительного дегидрирования органических соединений, в частности изопропилбензола.<sup>59,60</sup> Сравнительное исследование показало, что выход стирола на углеродных нанотрубках в 1.5 раза выше, чем на графите.<sup>60</sup> При этом не наблюдается потери УНТ вследствие окисления углерода, как это происходит при использовании в качестве катализатора сажи.

Рутениевые катализаторы на УНТ и оксидных носителях ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) ускоряют разложение  $\text{NH}_3$  с образованием водорода, свободного от примеси  $\text{CO}$ .<sup>61</sup> Наибольшую активность проявляет  $\text{Ru}/\text{УНТ}$ , что объясняется высокой дисперсностью активного компонента и химической чистотой носителя. Эти выводы подтверждены результатами исследований методами ТПД и туннельной микроскопии высокого разрешения.

Никелевый катализатор на носителе в виде углеродных нанотрубок проявляет значительно более высокую активность в реакции гидрирования бензола, чем аналогичный катализатор на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .<sup>62</sup> Авторы объясняют это тем, что на УНТ дисперсность активного компонента выше, а взаимодействие  $\text{Ni}$  с носителем слабее. Катализатор  $\text{Ni}/\text{УНТ}$  термически более стабилен, чем  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , поскольку уникальная пористая структура УНТ препятствует агрегации частиц  $\text{Ni}$ .

Углеродные нановолокна могут быть использованы в качестве носителя для никелевого катализатора процесса разложения этилена с целью получения водорода, не содержащего примеси  $\text{CO}$ .<sup>63</sup> Максимальный выход водорода на  $\text{Ni}/\text{УНВ}$  выше, чем на катализаторе  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$ , в 2.5 раза.

Сравнение железо-медных катализаторов, нанесенных на углеродное нановолокно, активный уголь и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , показало,<sup>64</sup> что степень гидрирования этилена на катализаторе  $\text{Fe-Cu}/\text{УНВ}$  более чем в 4 раза выше, чем на  $\text{Fe-Cu}/\text{AU}$  и  $\text{Fe-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Частицы активного компонента в катализаторе  $\text{Fe-Cu}/\text{УНВ}$  преимущественно имеют размер 12–16 нм, тогда как в системах  $\text{Fe-Cu}/\text{AU}$  и  $\text{Fe-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  — 6–10 и 2–8 нм соответственно. Результаты работы<sup>64</sup> согласуются с представлением<sup>63</sup> о том, что решающее влияние на активность катализаторов оказывает не дисперсность активного компонента, а пористая структура и химический состав носителей. Предполагают,<sup>64</sup> что в биметаллических каталитических системах может происходить обогащение поверхностного слоя углеродного волокна одной из составляющих активного компонента, благодаря чему возникает сильное взаимодействие металл–носитель. Такое взаимодействие маловероятно при использовании углеродного носителя, обладающего менее упорядоченной структурой.

В работе<sup>65</sup> медьсодержащие катализаторы на углеродных волокнах применялись для дегидрирования циклогексанола. Выход целевого продукта при  $350^\circ\text{C}$  составил 93%. При дегидрировании на этом катализаторе изопропилового спирта образовывался ацетон с выходом 95–96% при селективности 100%. Эта же система, модифицированная  $\text{Ti}$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiS}$ , была использована для каталитической очистки водорода и разложения  $\text{H}_2\text{S}$ ; в случае применения в качестве добавки титана сероводород практически полностью диссоциировал на водород и серу.

Исследование процесса денитрификации воды в присутствии  $\text{Pd-Cu}$ -катализаторов, нанесенных на углеродную ткань (УТ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2$ , показало,<sup>66</sup> что  $\text{Pd-Cu}/\text{УТ}$  проявляет в 2.7–3 раза более высокую активность, чем  $\text{Pd-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pd-Cu}/\text{SnO}_2$ . Скорость удаления нитратов на катализаторе  $\text{Pd-Cu}/\text{УТ}$  составила  $33 \text{ ммоль} \cdot (\text{г Кт})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$  (Кт — катализатор), тогда как на  $\text{Pd-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pd-Cu}/\text{SnO}_2$  она не превышала 12 и 15  $\text{ммоль} \cdot (\text{г Кт})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$  соответственно.

В работе<sup>67</sup> было выполнено сравнительное исследование  $\text{Co-Mo}$ -содержащих катализаторов, нанесенных на нанопористый углерод (НУ), а также на традиционные носители — активный уголь и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В процессах гидроdesульфуризации дибензотиофена и 4,6-диметилдибензотиофена активность катализаторов возрастала в ряду  $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Co-Mo}/\text{AU} < \text{Co-Mo}/\text{НУ}$ . Пористая структура НУ, сформированная преимущественно мезопорами, а также его большая удельная поверхность способствовали достижению высокой дисперсности, причем вероятность блокирования пор частицами металла, что характерно для активного угля, в данном случае была минимальной.

Целое семейство палладиевых катализаторов было создано на основе сибунита; в частности, разработаны катализаторы гидрирования ароматических нитросоединений и растительных масел, гидроочистки терефталевой кислоты от *n*-карбоксибензальдегида, гидрирования и диспропорционирования канифоли.<sup>24,68</sup> Кроме того, сибунит используют для приготовления сульфидных  $\text{Ni-Mo}$ -катализаторов гидроочистки<sup>69</sup> и гидродеметаллизации,<sup>70</sup> рениевых катализаторов дегидрирования циклогексана<sup>71</sup> и изопропилового спирта,<sup>72</sup> гидрирования этилацетата<sup>73</sup> и ряда других органических реакций.<sup>74</sup>

### III. Превращения низших спиртов на металлуглеродных катализаторах

#### 1. Синтез метилформиата дегидрированием метанола

Детальный термодинамический анализ процесса дегидрирования метанола в метилформиат (МФ) с учетом ряда побочных реакций (разложения метанола на монооксид углерода и водород, декарбонилирования метилформиата, дегидратации и паровой конверсии метанола) показал,<sup>75</sup> что константы равновесия побочных реакций существенно превышают константу равновесия дегидрирования метанола и вследствие этого равновесная концентрация МФ в продуктах реакции мала. Таким образом, синтез метилформиата данным способом целесообразен только при наличии высокоселективных катализаторов. Свойствами этих катализаторов определяется выбор оптимальной температуры проведения процесса. С повышением температуры возрастает содержание метилформиата в равновесной смеси, но вместе с тем увеличивается и скорость его разложения. Подавлению распада МФ способствуют высокие концентрации метанола и/или метилформиата.<sup>76</sup> При высокой температуре ( $240^\circ\text{C}$ ) и правильно подобранном парциальном давлении метанола удастся практически полностью предотвратить разложение МФ.

Повысить конверсию метанола можно также путем отвода водорода из зоны реакции с помощью современных мембранных технологий.<sup>76,77</sup> Для этой цели могут быть использованы, в частности, мембраны из сплава палладия с рутением, однако они подвергаются дезактивации под воздействием  $\text{CO}$ , образующегося в побочной реакции разложения метилформиата. Чтобы избежать этого, был разработан<sup>76</sup> реактор специальной конструкции, в котором мембрана не дезактивировалась даже при высоком ( $\sim 20\%$ ) содержании  $\text{CO}$  в газовой смеси, хотя при пропускании потока водорода с примесью  $\text{CO}$  в отсутствие каталитической смеси проницаемость мембраны для водорода существенно уменьшалась.

Наиболее активны в реакции дегидрирования метанола медьсодержащие катализаторы,<sup>78</sup> причем существенное значение имеет взаимодействие носителя с компонентами каталитической системы. Отсутствие сильного взаимодействия активного компонента с носителем в металлуглеродных

катализаторах облегчает восстановление металла на поверхности,<sup>79,80</sup> поэтому в качестве носителей для медных катализаторов были испытаны широко известные, но не применявшиеся ранее в этой реакции углеродные материалы.

Были исследованы следующие носители:<sup>81–84</sup> 1) активный уголь АУ<sub>1</sub> на основе торфяного сырья; 2) активный уголь АУ<sub>2</sub>, приготовленный из коксовой скорлупы (диаметр гранул 1.7–3.35 мм, содержание влаги 2.80 мас.%, содержание золы 0.60 мас.%, насыпная плотность 0.510 г·см<sup>-3</sup>, прочность на истирание 95–99%, рН 7.5); 3) углерод волокно-трубчатой структуры (ДВУ), полученный разложением газообразных углеводородов на железном катализаторе с последующим удалением железа большим избытком 37%-ного раствора соляной кислоты, отмыванием от хлорид-ионов и высушиванием при комнатной температуре в течение 24 ч и при 105°C в течение 3 ч (размер кристаллитов графита 53 Å, плотность 3.862 г·см<sup>-3</sup>); 4) нетканый углеродный материал (УВ), полученный из гидратцеллюлозного волокна (суммарный объем пор > 0.8 см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup>, поверхностная плотность 120 г·м<sup>-2</sup>, содержание углерода > 99 мас.%, толщина слоя > 0.8 мм); 5) тканый углеродный материал (УТ), полученный на основе волокон из ПАН (содержание углерода 98–99%, прочность на разрыв 700–800 Н); 6) сибунит марки П-232, полученный путем отложения пироуглерода на матрице из технического углерода с последующей активацией (суммарный объем пор по воде 0.57 см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup>, насыпная плотность 0.597 г·см<sup>-3</sup>).

Катализаторы, содержащие по 5 мас.% меди, готовили пропиткой перечисленных носителей раствором соли меди (нитрата, ацетата или нитрата тетрааммиаката) с последующей сушкой при 100°C и восстановлением образцов в токе водорода при 400°C.

Анализ состава реакционной смеси в проточном реакторе при объемной скорости подачи метанола 3.0 ч<sup>-1</sup> и температуре от 200 до 400°C показал,<sup>84,85</sup> что достаточно высокую конверсию метанола во всем температурном интервале обеспечивает только Cu/сибунит. Возможно, это связано с тем, что для формирования каталитических центров на угле требуется более высокая концентрация металла, чем на оксидных носителях.<sup>86</sup> Наибольшая степень превращения метанола (63.3%) достигается при 350°C, но при дальнейшем росте температуры она снижается. Степень превращения на остальных катализаторах составила 12% и ниже.<sup>87,88</sup>

В жидкой фазе помимо метилформиата присутствуют непрореагировавший метанол и вода, привносимая со спиртом, в газовой фазе — водород и монооксид углерода. Выше 250°C в газовой фазе появляются также СО<sub>2</sub>, а при 300°C и метан. Наибольшую селективность образования МФ (88.9% при 200°C) обеспечивает катализатор Cu/АУ<sub>2</sub>, но он проявляет низкую активность. Кроме того, с ростом температуры его селективность существенно уменьшается. Выше 300°C наибольшую селективность проявляет образец Cu/УТ.

Причиной снижения активности катализаторов с ростом температуры могут быть несколько факторов.

Во-первых, может происходить агломерация частиц металла на поверхности носителя вследствие их миграции или спекания.<sup>89</sup> Спекание может происходить уже в ходе приготовления и предварительной обработки катализатора. Миграция частиц активного компонента (металла) по поверхности носителя и образование крупных агломератов могут быть вызваны термодинамической нестабильностью мелких частиц.

Во-вторых, к дезактивации может приводить блокирование поверхности активного компонента и самого носителя углеродными отложениями различной природы.<sup>89</sup>

Измерения показали, что удельная поверхность медьсодержащих катализаторов после проведения на них испытаний в диапазоне температур 200–400°C практически не

изменяется. Это свидетельствует в пользу предположения о том, что причиной снижения активности является спекание частиц активного компонента. Удельная поверхность образца на основе сибунита после проведения серии опытов несколько возрастает. Возможно, наряду со спеканием меди происходит ее частичное удаление с гранул носителя током реакционной смеси. Это можно объяснить практическим отсутствием взаимодействия активного компонента с углеродным носителем.<sup>13</sup>

Данные, полученные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), указывают, что активный компонент катализатора 5% Cu/сибунит после восстановления оказывается локализованным преимущественно на поверхности зерен носителя. В отработанном образце его содержание существенно уменьшается. Это свидетельствует о миграции частиц меди в процессе превращения метанола по поверхности, а не внутрь зерна сибунита. Анализ предварительно измельченных зерен отработанного образца показал, что в пористом пространстве зерна сибунита содержится значительно меньше частиц меди, нежели в поверхностном слое.<sup>85</sup> Таким образом, в процессе приготовления и предварительной активации формируется катализатор корочкового типа, а снижение его активности связано с миграцией частиц меди по поверхности носителя.

Как уже отмечалось, наиболее эффективным из перечисленных катализаторов в реакции дегидрирования метанола в МФ является Cu/сибунит. В его присутствии выход МФ при 275°C и конверсии метанола 45% составил 28.4%. Однако серьезным недостатком катализаторов на основе сибунита является их невысокая термическая стабильность. Активность таких катализаторов резко снижается при температурах выше 275°C.

Одним из способов повышения стабильности нанесенных катализаторов является описанное выше окислительное модифицирование углеродного носителя,<sup>49</sup> которое позволяет уменьшить его гидрофобность и обеспечить более равномерное распределение активного компонента. С этой целью сибунит предварительно окисляли, обрабатывая его 10- и 20%-ными растворами Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> или ННО<sub>3</sub> либо пропуская через него воздух при температуре 400–500°C (см.<sup>85,90</sup>). На промытый дистиллированной водой и высушенный при 100°C модифицированный носитель наносили медь. Медьсодержащие катализаторы на таких носителях проявляли значительно более высокую селективность и термическую стабильность. Максимальный выход МФ (36.8% при 325°C) был достигнут в присутствии образца на основе сибунита, обработанного 20%-ной ННО<sub>3</sub>. Образец содержал 2.8% кислорода, внедренного в него в процессе окисления. На катализаторах, носители для которых были модифицированы 20%-ным раствором Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> и воздухом при 500°C, максимальный выход МФ составил соответственно 32.9% (при 300°C) и 29.7% (при 275°C). Стоит отметить, что после жидкофазного окисления сибунита максимальный выход МФ достигался при более высоких температурах, чем на немодифицированном образце.<sup>91,92</sup>

Другим способом повышения стабильности катализаторов является введение в них тугоплавких модифицирующих добавок (промоторов). Предполагалось, что использование для этих целей оксида цинка<sup>85,90</sup> будет способствовать поддержанию оптимальной дисперсности меди в катализаторе 5% Cu/сибунит и обеспечит более сильное взаимодействие между активным компонентом и углеродным носителем. Однако введение от 0.25 до 3.75 мас.% оксида цинка вызвало значительное снижение селективности процесса, хотя термическая стабильность катализатора действительно увеличилась.

Другим важным качеством модифицирующей добавки является ее способность селективно ускорять целевую реак-

**Таблица 3.** Влияние добавок рения в медьсибунитные катализаторы на конверсию метанола и селективность образования метилформиата (давление 0.1 МПа, объемная скорость 7.5 ч<sup>-1</sup>).<sup>83</sup>

| Параметр                | Добавка Re, мас. % |      |      |      |      |               |      |      |      |
|-------------------------|--------------------|------|------|------|------|---------------|------|------|------|
|                         | 2% Cu/сибунит      |      |      |      |      | 4% Cu/сибунит |      |      |      |
|                         | 0                  | 0.25 | 0.5  | 1.0  | 2.0  | 0             | 0.25 | 0.5  | 1.0  |
| Общая конверсия (%) при |                    |      |      |      |      |               |      |      |      |
| 200°C                   | 1.6                | 1.5  | 1.4  | 1.3  | 1.1  | 1.3           | 1.5  | 2.7  | 2.3  |
| 250°C                   | 4.3                | 4.1  | 3.7  | 3.5  | 3.4  | 2.2           | 5.8  | 5.2  | 4.7  |
| 300°C                   | 5.9                | 6.2  | 6.4  | 6.9  | 7.1  | 3.1           | 8.7  | 8.4  | 8.6  |
| Селективность (%) при   |                    |      |      |      |      |               |      |      |      |
| 200°C                   | 69.0               | 66.4 | 62.5 | 60.0 | 59.2 | 65.8          | 63.5 | 62.3 | 53.5 |
| 250°C                   | 59.1               | 52.5 | 49.9 | 42.4 | 35.1 | 55.6          | 52.6 | 52.5 | 44.3 |
| 300°C                   | 42.1               | 36.0 | 28.4 | 17.1 | 12.5 | 20.0          | 28.2 | 25.5 | 20.8 |

цию. Как известно, ренийсодержащие катализаторы обладают хорошими дегидрирующими свойствами.<sup>71, 93</sup> Поэтому в реакции разложения метанола при 200–400°C были испытаны моно- и биметаллические катализаторы на основе сибунита, содержащие медь и рений.<sup>83</sup>

Синтез метилформиата из метанола на оксидных медьсодержащих катализаторах сопровождается разложением образующегося МФ на монооксид углерода и водород или на диоксид углерода и метан.<sup>77, 94</sup> Кроме того, могут протекать реакции декарбонилирования МФ,<sup>75, 95</sup> паровая конверсия монооксида углерода<sup>96</sup> и паровая конверсия метанола.<sup>97, 98</sup> При высоких степенях превращения селективность образования МФ в результате его разложения быстро снижается. Кинетика и механизм превращения МФ на оксидных медьсодержащих катализаторах подробно рассмотрены в работах<sup>77, 94, 99, 100</sup>.

В присутствии монометаллических медь- и ренийсодержащих сибунитных катализаторов конверсия метанола в МФ при повышении температуры от 200 до 250°C возрастает, а затем начинает снижаться. Рост содержания рения от 1 до 2% повышает селективность процесса при 250°C с 33.3 до 42.9%. Такое же увеличение содержания меди в монометаллическом образце вызывает повышение селективности с 46.5 до 59.1%. Однако разложение МФ на катализаторе 1% Cu/сибунит протекает более интенсивно, чем на образце 1% Re/сибунит: при 200°C на первом образуется в три раза больше метанола, чем на втором. При этом на катализаторе 1% Re/сибунит соотношение CO : H<sub>2</sub> = 1 : 1, что отвечает стехиометрии реакции разложения МФ, тогда как на медьсибунитном катализаторе оно составляет 2 : 1. Можно предположить, что селективность образования МФ изменяется антибатно конверсии метанола. При высокой конверсии в результате разложения МФ на CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> селективность образования целевого продукта быстро снижается.

Дегидрирующая активность биметаллических катализаторов Cu–Re/сибунит, содержащих 2 и 4% меди, при повышении температуры реакции от 200 до 300°C изменяется незначительно (табл. 3).<sup>83</sup> Введение в образец 4% Cu/сибунит от 0.25 до 1% рения в три раза увеличивает общую конверсию метанола при 300°C. Селективность при этом несколько возрастает. Наибольшей дегидрирующей активностью обладает катализатор, содержащий 4% Cu и 0.25% Re на сибуните. Существенное возрастание активности катализатора означает, что без такой добавки спекание меди при высоких температурах протекает интенсивнее. Введение 0.25% рения в катализатор 4% Cu/сибунит увеличивает не только его активность и селективность, но и стабильность.<sup>83</sup>

Таким образом, модифицирование рением позволяет создать эффективный медьсибунитный катализатор дегидрирования метанола в метилформиат.

## 2. Синтез ацетальдегида дегидрированием этанола

Наиболее активными в реакции дегидрирования спиртов являются медьсодержащие катализаторы.<sup>12, 101</sup> Чаше всего медь наносят на силикагель.<sup>102</sup> Считается, что образование ацетальдегида происходит на поверхности металлической меди, поскольку в УФ-спектре образца Cu/SiO<sub>2</sub> присутствует единственный пик при 560 нм, приписываемый Cu<sup>0</sup> (см.<sup>103</sup>). Активированный уголь, имеющий основной характер, также катализирует реакцию дегидрирования этанола.<sup>104</sup> На окисленных углях может протекать как дегидрирование, так и дегидратация этанола, приводящая к образованию диэтилового эфира и этилена. Дегидратация происходит на кислотных поверхностных центрах Брэнстеда и ее степень возрастает по мере повышения общей поверхностной кислотности. Однако окисление угля способствует и интенсификации образования ацетальдегида, поскольку дегидрирование катализируется кислотными центрами Льюиса. По-видимому, реакция дегидрирования может протекать как на основных, так и на кислотных поверхностных центрах, причем не обязательно на центрах обоих видов одновременно. Кроме того, возрастание интенсивности образования ацетальдегида с увеличением удельной поверхности позволяет предположить, что дегидрирование катализируется не только внешними, но и некоторыми внутренними поверхностными группами.<sup>104</sup>

Главным недостатком медьсодержащих катализаторов является небольшой срок их службы. В связи с проблемой повышения стабильности катализаторов дегидрирования этилового спирта важное значение приобретает исследование свойств носителей, их взаимодействия с компонентами каталитической системы, подбор модифицирующих добавок и условий предварительной обработки.

С целью выбора наилучшего носителя для катализатора синтеза ацетальдегида изучено превращение этанола на трех носителях, не содержащих активного компонента, — галюмине (алюмокальциевом цементе), силикагеле и сибуните.<sup>105–107</sup> В присутствии галюмина, который содержит оксид алюминия, среди жидких продуктов кроме ацетальдегида были обнаружены соединения C<sub>4</sub>, а именно бутан-1-ол, диэтиловый эфир и метилэтилкетон, которые образуются на кислотных центрах. На силикагеле во всем исследованном температурном интервале (200–500°C) в основном протекает реакция дегидратации с образованием большого количества этилена. Ацетальдегид, а выше 250°C и диэтиловый эфир образуются в незначительных количествах. На сибуните ниже 250°C разложения спирта не происходит, а при повышении температуры появляются незначительные количества CO, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>. Выше 400°C среди продуктов реакции присутствует ацетальдегид. На сибуните конверсия спирта

при 500°C составляла только 2%, тогда как на оксидных носителях (галюмине и силикагеле) она достигала 80 и 70% соответственно. Среди медьсодержащих катализаторов на этих носителях максимальную активность в реакции дегидрирования проявила система Cu/сибунит: выход ацетальдегида составил 43% при 400°C. Из-за более низкой селективности систем на основе оксидных носителей выход на них ацетальдегида меньше на 11–13%.

Таким образом, сибунит, в отличие от оксидных носителей, в меньшей степени способствует протеканию побочных реакций в процессе синтеза ацетальдегида из этилового спирта.

Установлено,<sup>91,92</sup> что конверсия спирта на медьсибунитном катализаторе возрастает с увеличением содержания меди от 0.3 до 10 мас.%. Одновременно селективность образования ацетальдегида снижается и образуются побочные продукты — бута-1,3-диен, этилацетат, бутан-1-ол и ацетон. Увеличение содержания меди в катализаторе от 3 до 5 мас.% понижает селективность на 22%. Максимальный выход ацетальдегида (54%) достигается на катализаторе 3% Cu/сибунит. При содержании меди 5% выход ацетальдегида снижается до 43%, дальнейшее увеличение количества меди не приводит к значительному изменению этого показателя. По-видимому, полученные катализаторы относятся к корочковому типу. Медь в них находится в поверхностном слое, что делает недоступным для протекания реакции внутреннее пористое пространство сибунита. Это подтверждается уменьшением удельной поверхности образцов по мере роста содержания в них меди. Метод РФЭС также подтвердил более высокое содержание меди в поверхностном слое катализатора 5% Cu/сибунит (2.9 ат.%), чем в 3% Cu/сибунит (2.2 ат.%).

В табл. 4 показано изменение состава продуктов превращения этанола на наиболее эффективном катализаторе 3% Cu/сибунит в зависимости от температуры.

Подбирая условия предварительной обработки медьсибунитного катализатора, можно значительно увеличить выход целевого продукта.<sup>101</sup> Предварительное прокаливание катализатора 3% Cu/сибунит в токе аргона с последующим восстановлением в токе водорода при 400°C позволило достичь наибольшего выхода ацетальдегида (69.2% при 375°C). Стадия предварительного прокаливания существенно влияет на селективность процесса. С повышением температуры прокаливания от 200 до 400°C возрастает селективность образования ацетальдегида. Восстановление катализатора водородом увеличивает конверсию этанола, что позволяет повысить выход ацетальдегида на 10–14%. Различия в выходах ацетальдегида в присутствии невосстановленного и восстановленного катализаторов можно объяснить различным состоянием меди на поверхности носителя. Методом РФЭС показано, что в восстановленном образце 64%

атомов меди находится в состоянии либо Cu<sup>0</sup>, либо Cu<sup>+</sup>, а остальные 36% — в состоянии Cu<sup>2+</sup>. В образце, подвергнувшись только прокаливанию (без восстановления), эти величины составляют соответственно 51 и 49%, причем медь присутствует, скорее всего, только в состояниях Cu<sup>+</sup> и Cu<sup>2+</sup>. По-видимому, более высоким содержанием Cu<sup>2+</sup> в прокаленном образце и объясняются худшие показатели процесса в присутствии невосстановленного катализатора.

Крайне важной характеристикой катализаторов, особенно предназначенных для промышленного применения, является их стабильность. Однако катализатор 3% Cu/сибунит резко теряет активность при температурах выше 400°C. Как показали исследования методом РФЭС, под влиянием реакционной среды медь в температурном интервале 200–500°C переходит в состояние Cu<sup>2+</sup>, менее активное в процессе превращения этанола. Срок непрерывной стабильной работы катализатора в условиях, обеспечивающих максимальный выход целевого продукта (375°C, объемная скорость 0.3 ч<sup>-1</sup>), составляет 30 ч, затем его активность снижается.<sup>108</sup> Анализ РФЭС-спектра отработанного образца указывает на незначительное увеличение содержания Cu<sup>2+</sup> по сравнению с исходным состоянием. Это дает основание утверждать, что главной причиной снижения активности катализатора Cu/сибунит в процессе его длительной работы является агломерация частиц меди.

Чтобы воспрепятствовать агломерации частиц меди в крупные кристаллиты и усилить ее взаимодействие с поверхностью носителя, в катализатор вводили добавки оксидов магния и хрома. Оксид магния понижает как активность, так и селективность медьсибунитного катализатора, тогда как оксид хрома значительно увеличивает его активность при температурах выше 400°C. Однако возрастание конверсии спирта в два раза по сравнению с конверсией в присутствии немодифицированного катализатора сопровождалось снижением селективности. Наилучшие результаты были достигнуты при соотношении медь:оксид хрома = 20:1 (выход ацетальдегида при 375°C составил 63.3%). Кроме того, добавка оксида хрома значительно увеличивает продолжительность работы катализатора. В условиях, обеспечивающих максимальный выход ацетальдегида, система способна стабильно работать не менее 80 ч.

Таким образом, применение в качестве носителя углеродного материала (сибунита) позволяет создать эффективный катализатор синтеза ацетальдегида. Улучшить показатели процесса можно путем подбора оптимальных условий предварительной обработки медьсибунитных катализаторов. Повышению их стабильности способствует введение модифицирующей добавки оксида хрома. Достигнутый выход ацетальдегида значительно превышает показатели, полученные при использовании известных промышленных катализаторов.<sup>101</sup>

**Таблица 4.** Состав продуктов превращения этанола на катализаторе 3% Cu/сибунит при различных температурах.<sup>101</sup>

| T, °C | Содержание продуктов, мол. % (см. <sup>а</sup> ) |       |       |      |                  |      |      |      |      |                               |                |      |                 |                 |      |  |
|-------|--------------------------------------------------|-------|-------|------|------------------|------|------|------|------|-------------------------------|----------------|------|-----------------|-----------------|------|--|
|       | Э                                                | АА    | Эт    | ДЭЭ  | H <sub>2</sub> O | ЭА   | МЭК  | БТ   | Ац   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> | CO   | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | БД   |  |
| 200   | —                                                | 3.68  | 77.01 | —    | 16.21            | —    | —    | —    | —    | —                             | 3.10           | —    | 0.01            | —               | —    |  |
| 250   | —                                                | 11.67 | 58.14 | —    | 14.48            | 0.31 | 0.09 | —    | —    | 0.03                          | 15.27          | —    | 0.01            | —               | —    |  |
| 300   | —                                                | 18.97 | 34.83 | 0.16 | 12.89            | 0.54 | 0.25 | 0.09 | сл.  | 0.09                          | 30.52          | —    | 0.04            | —               | 1.62 |  |
| 350   | —                                                | 23.05 | 16.07 | 0.14 | 11.38            | 0.51 | 0.32 | 0.06 | 0.12 | 0.08                          | 43.01          | 0.07 | 0.08            | 0.06            | 5.05 |  |
| 400   | сл.                                              | 27.86 | 12.05 | 0.16 | 12.11            | 0.26 | 0.32 | 0.04 | 0.20 | 0.05                          | 42.08          | 0.21 | 0.06            | 0.16            | 4.44 |  |
| 450   | 0.02                                             | 13.65 | 56.95 | —    | 15.70            | 0.16 | —    | 0.18 | 0.10 | 0.05                          | 12.30          | 0.25 | 0.04            | 0.21            | 0.39 |  |
| 500   | 0.10                                             | 8.74  | 61.63 | —    | 15.49            | 0.05 | —    | —    | —    | 0.09                          | 12.16          | 0.63 | 0.06            | 0.57            | 0.62 |  |

<sup>а</sup>Э — этан, АА — ацетальдегид, Эт — этанол, ДЭЭ — диэтиловый эфир, ЭА — этилацетат, МЭК — метилэтилкетон, БТ — бутан-1-ол, Ац — ацетон, БД — бута-1,3-диен, сл. — следы.

### 3. Синтез ацетона из изопропилового спирта

Изопропиловый спирт легче других алифатических спиртов подвергается дегидрированию с образованием ацетона и дегидратации с образованием пропена.

Традиционные медьсодержащие катализаторы дегидрирования спиртов в альдегиды обычно содержат значительное количество металла. Так, например, в отечественном промышленном катализаторе марки СНМ-1 ( $\text{CuO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) присутствует 64%  $\text{CuO}$ . Высокой дегидрирующей способностью обладает 30%-ный ренийевый катализатор на активированном угле, однако он быстро теряет свою активность.

Модифицирование металлических катализаторов превращения изопропилового спирта может быть осуществлено заменой активированного угля на сибунит.<sup>72</sup> В ряду монометаллических 1%-ных  $\text{Cu}$ -,  $\text{Re}$ -,  $\text{Ni}$ - и  $\text{Pd}$ -сибунитных катализаторов наибольшей активностью в рассматриваемой реакции обладает 1%  $\text{Re}$ /сибунит (табл. 5). Выход на нем ацетона при 250°C был близок к выходу, достигаемому при 195°C на катализаторе, содержавшем 30% рения на активированном угле.<sup>108</sup>

На биметаллических катализаторах, содержащих по 1%  $\text{Re}$  и  $\text{Cu}$ ,  $\text{Re}$  и  $\text{Ni}$  или  $\text{Re}$  и  $\text{Pd}$ , степень превращения изопропилового спирта в ацетон значительно выше, чем на монометаллических 1%-ных образцах  $\text{Cu}$ /сибунит,  $\text{Ni}$ /сибунит и  $\text{Pd}$ /сибунит. Так, введение рения в палладийсодержащий катализатор увеличивает его активность в 35 раз, а стабильность — почти вдвое. Активность биметаллических катализаторов при сохранении высокой селективности (77–90%) остается практически неизменной после 6–9 ч работы.

Преимущество биметаллических катализаторов перед монометаллическими, возможно, объясняется тем, что в присутствии рения облегчается восстановление второго металла ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$  или  $\text{Pd}$ ). Активность перечисленных выше биметаллических катализаторов в процессе дегидрирования спирта возрастает в ряду  $\text{Re} - \text{Cu} < \text{Re} - \text{Ni} < \text{Re} - \text{Pd}$ .

**Таблица 5.** Дегидрирование изопропилового спирта на моно- и биметаллических катализаторах, нанесенных на сибунит (объемная скорость 1.1 ч<sup>-1</sup>, реакция в токе водорода).<sup>72</sup>

| Содержание металлов            | Условия реакции |          | Степень превращения спирта, % |          | Селективность образования ацетона, % |
|--------------------------------|-----------------|----------|-------------------------------|----------|--------------------------------------|
|                                | <i>T</i> , °C   | время, ч | общая                         | в ацетон |                                      |
| 1% $\text{Re}$                 | 200             | 1        | 34.2                          | 26.5     | 77.0                                 |
|                                | 250             | 2        | 66.6                          | 54.7     | 82.0                                 |
| 1% $\text{Re} + 1\% \text{Cu}$ | 200             | 1        | 27.7                          | 21.0     | 75.8                                 |
|                                | 250             | 2        | 61.7                          | 49.0     | 79.4                                 |
| 1% $\text{Cu}$                 | 200             | 1        | 20.5                          | 15.3     | 74.6                                 |
|                                | 250             | 2        | 52.5                          | 43.7     | 83.2                                 |
| 1% $\text{Re} + 1\% \text{Ni}$ | 200             | 1        | 61.5                          | 53.0     | 86.0                                 |
|                                | 250             | 2        | 79.7                          | 64.0     | 80.3                                 |
| 1% $\text{Ni}$                 | 200             | 1        | 15.1                          | 12.1     | 80.1                                 |
|                                | 250             | 2        | 43.1                          | 33.3     | 77.3                                 |
| 1% $\text{Re} + 1\% \text{Pd}$ | 200             | 1        | 76.1                          | 55.5     | 82.7                                 |
|                                | 250             | 2        | 93.0                          | 77.2     | 83.0                                 |
| 1% $\text{Pd}$                 | 200             | 1        | 1.6                           | 1.6      | 100.0                                |

Рентгенофазовый анализ не выявил кристаллической фазы рения в биметаллическом катализаторе, содержащем по 2%  $\text{Re}$  и  $\text{Ni}$  на сибуните. Это позволяет предположить, что рений находится в высокодисперсном состоянии. Данные, приведенные в табл. 6, показывают, как влияют добавки рения на активность катализатора 2%  $\text{Cu}$ /сибунит в превращениях изопропилового спирта при температурах от 200 до 270°C.<sup>109</sup> Среди жидких продуктов, образующихся на монометаллическом (не содержащем рения) катализаторе, присутствуют ацетон и вода (вместе с непрореагировавшим спиртом), а в газовой фазе содержатся пропен и водород. При 200°C протекают параллельно дегидрирование и дегидратация. Через 30 мин после начала опыта общая конверсия

**Таблица 6.** Превращения изопропилового спирта на катализаторах 2%  $\text{Cu}$ /сибунит с добавкой различных количеств рения (проточная система, атмосферное давление, реакция в токе  $\text{H}_2$ , объемная скорость 1.0 ч<sup>-1</sup>, время реакции 30 мин).<sup>109</sup>

| Содержание $\text{Re}$ , % | <i>T</i> , °C | Состав жидкой фазы, % |                      |       | Конверсия, % |          |                        | Селективность, % |                      |
|----------------------------|---------------|-----------------------|----------------------|-------|--------------|----------|------------------------|------------------|----------------------|
|                            |               | ацетон                | $\text{H}_2\text{O}$ | спирт | общая        | в ацетон | в $\text{H}_2\text{O}$ | ацетон           | $\text{H}_2\text{O}$ |
| 0                          | 200           | 11.6                  | 1.1                  | 87.3  | 15.3         | 11.7     | 3.6                    | 76.6             | 23.4                 |
|                            | 235           | 28.6                  | 1.8                  | 69.6  | 33.8         | 28.1     | 5.7                    | 83.1             | 16.9                 |
|                            | 250           | 33.6                  | 1.7                  | 64.7  | 38.4         | 33.0     | 5.4                    | 86.0             | 14.0                 |
|                            | 270           | 37.7                  | 1.8                  | 60.5  | 42.7         | 37.0     | 5.7                    | 86.7             | 13.3                 |
| 0.25                       | 200           | 18.2                  | 1.0                  | 80.8  | 21.5         | 18.3     | 3.2                    | 85.0             | 15.0                 |
|                            | 235           | 39.2                  | 1.7                  | 59.1  | 43.9         | 38.6     | 5.3                    | 87.8             | 12.2                 |
|                            | 250           | 45.1                  | 2.4                  | 52.5  | 51.1         | 43.6     | 7.5                    | 85.4             | 14.6                 |
|                            | 270           | 56.4                  | 2.8                  | 40.8  | 62.4         | 53.8     | 8.6                    | 86.3             | 13.7                 |
| 0.5                        | 200           | 23.9                  | 2.0                  | 75.1  | 29.4         | 23.1     | 6.3                    | 78.6             | 21.4                 |
|                            | 235           | 46.8                  | 2.4                  | 50.8  | 52.6         | 45.2     | 7.4                    | 85.9             | 14.1                 |
|                            | 250           | 49.7                  | 2.2                  | 48.1  | 54.8         | 47.9     | 6.9                    | 87.4             | 12.6                 |
|                            | 270           | 57.3                  | 2.4                  | 40.3  | 62.6         | 55.2     | 7.4                    | 88.1             | 11.9                 |
| 1.0                        | 200           | 23.0                  | 2.6                  | 74.4  | 30.4         | 22.3     | 8.1                    | 73.3             | 26.7                 |
|                            | 235           | 37.3                  | 3.6                  | 59.1  | 46.1         | 35.2     | 10.9                   | 76.0             | 24.0                 |
|                            | 250           | 45.1                  | 3.6                  | 51.3  | 51.5         | 39.5     | 12.0                   | 76.0             | 24.0                 |
|                            | 270           | 53.6                  | 4.1                  | 42.3  | 62.0         | 49.8     | 12.2                   | 80.3             | 19.7                 |
| 2.0                        | 200           | 35.1                  | 3.1                  | 61.8  | 43.3         | 33.9     | 9.4                    | 78.3             | 21.7                 |
|                            | 235           | 51.0                  | 7.2                  | 41.8  | 64.8         | 44.5     | 20.3                   | 68.7             | 31.3                 |
|                            | 250           | 59.2                  | 8.9                  | 31.9  | 71.8         | 50.0     | 24.2                   | 67.5             | 32.3                 |
|                            | 270           | 65.4                  | 9.7                  | 24.9  | 80.1         | 54.2     | 25.9                   | 67.6             | 32.4                 |

спирта на катализаторе 2% Cu/сибунит составляет  $\sim 15.3\%$ , а отношение выходов ацетона и воды равно 3.3. С повышением температуры от 200 до  $270^\circ\text{C}$  дегидрирующая активность монометаллического катализатора возрастает в 3.2 раза. Увеличивается и селективность образования ацетона (с 76.6 до 86.7%). Если после 2 ч работы катализатора 2% Cu/сибунит при  $270^\circ\text{C}$  понизить температуру до  $200^\circ\text{C}$ , его первоначальная дегидрирующая активность практически полностью восстанавливается.

Рений, обладающий сравнительно высокой температурой плавления ( $3170^\circ\text{C}$ ), не подвергается рекристаллизации в процессе катализа, и поэтому его добавки должны способствовать повышению устойчивости каталитической системы.<sup>85</sup> Как видно из табл. 6, добавка рения в количестве 0.25% улучшает дегидрирующие свойства катализатора 2% Cu/сибунит в реакции превращения изопропилового спирта. Отсутствие на углеродном носителе сильного взаимодействия металл–носитель облегчает восстановление металла, которое может происходить на поверхности уже при  $200^\circ\text{C}$ .<sup>109</sup>

Одним из способов регулирования свойств медных и медь-рениевых катализаторов может быть воздействие на них плазмы тлеющего разряда в кислороде.<sup>110</sup> Влияние плазмы оценивали, измеряя глубину превращения изопропилового спирта в ацетон в интервале температур  $177\text{--}327^\circ\text{C}$  на катализаторах, подвергшихся обработке в следующих режимах: 1) обработка водородом, 2) обработка водородом с последующим проведением серии каталитических опытов и повторной обработкой водородом, 3) обработка плазмой с последующей обработкой водородом, 4) обработка плазмой, 5) обработка плазмой с последующим проведением серии каталитических опытов и заключительной обработкой водородом.

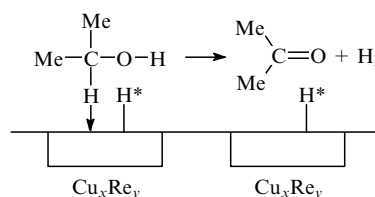
Выход ацетона после обработки по способу 3 медь-сибунитного катализатора снижался, а катализатора Cu–Re/сибунит — возрастал. Особенно сильное (многократное) повышение активности наблюдалось после обработки по способу 5. Для выявления причин изменения активности образцов в зависимости от способа их обработки были изучены температурные зависимости выхода ацетона ( $Y$ ) при малых степенях превращения в координатах уравнения Аррениуса ( $\ln Y$  как функция  $T^{-1}$ ). Как видно из табл. 7, найденные на основании этих зависимостей энергии активации ( $E_a$ ) и предэкспоненциальные множители ( $A_0$ ) для реакций дегидрирования изопропилового спирта на катализаторах 2% Cu/сибунит и (2% Cu + 0.25% Re)/сибунит достаточно близки. На образцах с более высоким содержанием рения (0.5, 1.0 и 2.0%) величины  $E_a$  существенно выше (48.4, 51.7 и  $57.5\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  соответственно).

Катализатор (2% Cu + 0.25% Re)/сибунит после обработки по способу 4 становится несколько более активным, что связано с увеличением числа активных центров, а не с изменением их структуры, о чем свидетельствует существен-

ное возрастание  $\ln A_0$  при небольшом изменении  $E_a$ . Уменьшение в аналогичных условиях энергии активации реакции на катализаторе (2% Cu + 0.5% Re)/сибунит является следствием существенного изменения структуры активных центров. Впрочем, влияние данного фактора компенсируется значительным уменьшением числа этих центров (множителя  $A_0$ ), так что выход ацетона на этом катализаторе лишь ненамного больше, чем на образце (2% Cu + 0.25% Re)/сибунит после такой же обработки. Повышение выхода ацетона на катализаторе (2% Cu + 1% Re)/сибунит можно объяснить только уменьшением энергии активации, поскольку  $A_0$  после обработки по способу 4 уменьшается. На катализаторе (2% Cu + 2% Re)/сибунит  $E_a$  и  $\ln A_0$  изменяются незначительно.

Обработка в режимах 1–5 по-разному влияет на активность медного и медь-рениевых катализаторов на сибуните; это позволяет предположить, что активные центры медь-рениевых катализаторов на сибуните представляют собой биметаллические кластеры  $\text{Cu}_x\text{Re}_y$  со связями Cu–Re. По всей видимости, в состав активного центра катализатора входит также атом водорода, поскольку самая высокая активность достигалась тогда, когда после плазменной обработки на образце проводили ряд последовательных опытов и в заключение обрабатывали его водородом (способ 5). Если же за плазменной обработкой не следовала обработка водородом, то активность возрастала незначительно или даже снижалась, что может объясняться удалением части водорода, входящего в состав активных центров.

Роль атомов рения в активных центрах, по-видимому, заключается в следующем. Во-первых, они стабилизируют структуру этих центров.<sup>72, 108</sup> Это подтверждается тем, что медь-рениевый катализатор на сибуните дольше сохраняет постоянную активность, чем катализатор без добавки рения. Во-вторых, при контакте атомов Re и Cu последний поляризуется положительно, что может облегчить смещение электрона от атома C в группе CH изопропилового спирта к атому меди в активном центре и далее к атому водорода, который также входит в состав центра. Это, в свою очередь, должно способствовать взаимодействию атома H центра с положительно поляризованным атомом водорода гидроксильной группы. Нужно иметь в виду, что работа выхода электрона у рения равна 5.0 эВ, а у меди — 4.4 эВ. Исходя из этого, стадию дегидрирования можно представить следующей схемой:



Неэмпирический квантово-химический расчет, выполненный с помощью программного комплекса GAUSSIAN-98, подтвердил высказанное предположение о структуре активного каталитического центра.<sup>111</sup> Более низкая активность катализатора (2% Cu + 2% Re)/сибунит по сравнению с (2% Cu + 0.5% Re)/сибунит, возможно, объясняется тем, что при избытке рения значительная его часть образует структуры, которые не входят в состав активных центров.

Таким образом, 2%-ные медные катализаторы на сибуните, содержащие 0.25–0.5% рения, способны селективно дегидрировать изопропиловый спирт в ацетон. Обработка медного катализатора на сибуните плазмой тлеющего разряда в кислороде понижает выход ацетона, а аналогичная обработка медь-рениевого катализатора повышает его. Многократного повышения активности можно добиться

**Таблица 7.** Энергии активации и предэкспоненциальные множители для реакции дегидрирования изопропилового спирта на катализаторах 2% Cu/сибунит с добавками различных количеств рения до и после их обработки плазмой по способу 4 (см. текст).<sup>110</sup>

| Содержание Re, % | До обработки                              |           | После обработки                           |           |
|------------------|-------------------------------------------|-----------|-------------------------------------------|-----------|
|                  | $E_a$ , $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ | $\ln A_0$ | $E_a$ , $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ | $\ln A_0$ |
| 0                | 38.7                                      | 14.1      | —                                         | —         |
| 0.25             | 34.9                                      | 12.3      | 38.7                                      | 14.1      |
| 0.5              | 48.4                                      | 16.5      | 13.4                                      | 9.2       |
| 1.0              | 51.7                                      | 16.3      | 38.1                                      | 13.4      |
| 2.0              | 57.5                                      | 17.7      | 46.5                                      | 16.2      |

путем плазмохимической обработки катализатора с последующим проведением на нем серии опытов по превращению изопропилового спирта и, в заключение, восстановлением водородом.

#### 4. Каталитические свойства вулканических природных образований с о. Итуруп

На вулкане Кудрявый (о. Итуруп из группы Курильских островов) в газах фумарол (мелких отверстий и трещин, через которые из недр земли выходит глубинный газ) были обнаружены высокие концентрации соединений рения, меди и других металлов.<sup>112–114</sup> Вулканические породы представляют собой твердую силикатную массу, в которой распределены кристаллы сульфидных сублиматов. Установлено присутствие пирита ( $\text{FeS}_2$ ), галенита ( $\text{PbS}$ ), а также сульфида рения ( $\text{ReS}_2$ ). Сульфидные сублиматы образуют мелкие (обычно менее 40 мкм) обособленные выделения по границам зерен вулканической породы и в порах других минералов. В вулканической породе содержатся следующие металлы (в скобках указано содержание в мас.%): Re (0.005), Cu (0.005), Ag (0.0002), Zn (0.070), Cd (0.040), Ga (0.0015), In (0.020), Tl (0.0004), Co (0.0005), Ni (0.003), Ge (0.001), Sn (0.030), Pb (0.020), As (0.010), Sb (0.005), Bi (0.030), V (0.015), Mo (0.004). Эта порода проявляет высокую дегидрирующую активность, хотя в ней имеется на порядок меньше сульфидов металлов, в том числе рения, чем в обычных катализаторах дегидрирования.<sup>115</sup>

Каталитическими свойствами в реакциях дегидрирования и дегидратации изопропилового спирта обладают и синтетические образцы, полученные пропусканием вулканического газа в течение 14–17 сут через кварцевые трубки с образцами носителя. Для приготовления образцов были использованы три носителя — цеолит, оксид алюминия и сибунит. Образец на цеолите нацело дегидратировал изопропиловый спирт при 400°C, а образец на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  — при 300°C, дегидрирования на них не происходило. На сибуните, не подвергавшемся воздействию вулканических газов, при 400°C в равной степени протекали реакции дегидрирования и дегидратации, причем общая степень превращения спирта составила ~10%. Данные о каталитических свойствах сибунитных образцов представлены в табл. 8. Основной вклад в дегидрирующую активность вулканической породы и искусственных образцов вносят сульфиды Mn, Mo и Re.

Лучше всего рений и другие редкие элементы из вулканического газа адсорбируются на цеолите. Разработан способ выделения рения из цеолита, который может быть полезен при создании новых эффективных катализаторов для различных процессов органической химии и нефтехимии.<sup>74, 115–117</sup>

#### IV. Заключение

Приведенные данные свидетельствуют о широких перспективах применения современных углеродных материалов глобулярной и волоконно-трубчатой структуры, а также углерод-углеродного композиционного материала (сибунита) в качестве носителей для катализаторов. Металлсодержащие катализаторы на сибуните позволяют существенно повысить эффективность синтеза метилформиата, ацетальдегида и ацетона дегидрированием соответствующих алифатических спиртов. Созданы катализаторы, которые, несмотря на порядок более низкое содержание в них меди по сравнению с известными промышленными оксидными медьсодержащими катализаторами дегидрирования спиртов, обеспечивают значительное увеличение выхода целевого продукта. Высокую активность в реакции дегидрирования изопропилового спирта проявляют ренийсибунитные катализаторы. Биметаллические Re–Pd-, Re–Ni- и Re–Cu-катализаторы на основе сибунита обладают более высокой стабильностью, чем монометаллические системы. Замена активированного угля в качестве носителя на сибунит позволила снизить содержание рения с 30 до 1–2% без потери активности катализатора в реакции дегидрирования изопропилового спирта. Активность катализатора возрастает также после обработки в плазме тлеющего разряда в кислороде. Дегидрирующую и дегидратирующую способность в превращении изопропилового спирта проявляет вулканическая порода с о. Итуруп из группы Курильских островов (вулкан Кудрявый), содержащая оксиды Si, Al, Fe и др., а также сульфиды ряда металлов, включая Re и Cu. Синтетические образцы, полученные конденсацией высокотемпературных вулканических газов на сибуните, обладают только дегидрирующими свойствами. Выделения вулкана Кудрявый можно рассматривать как источник рения (в виде  $\text{ReS}_2$ ) для создания новых эффективных катализаторов.

Разработка новых металлсодержащих катализаторов дегидрирования алифатических спиртов с использованием в качестве носителя сибунита вместо оксидов металлов является основой для создания эффективного каталитиче-

Таблица 8. Превращение изопропилового спирта на образцах, полученных пропусканием вулканического газа через сибунит.<sup>116</sup>

| Температура газа, °C | Суммарное содержание металлов, мас. % | Условия реакции |            |                                    | Выход жидких продуктов, % | Степень превращения спирта, % |          |
|----------------------|---------------------------------------|-----------------|------------|------------------------------------|---------------------------|-------------------------------|----------|
|                      |                                       | T, °C           | время, мин | объемная скорость, ч <sup>-1</sup> |                           | общая                         | в ацетон |
| 339                  | 0.056                                 | 400             | 30         | 3.14                               | 98.0                      | 23.0                          | 21.1     |
|                      |                                       | 400             | 60         | 0.98                               | 96.7                      | 22.4                          | 19.4     |
|                      |                                       | 400             | 90         | 2.20                               | 96.6                      | 18.7                          | 15.6     |
| 610                  | 0.025                                 | 400             | 30         | 2.20                               | 89.0                      | 33.0                          | 23.0     |
|                      |                                       | 400             | 60         | 3.14                               | 97.6                      | 23.9                          | 22.0     |
|                      |                                       | 450             | 90         | 3.14                               | 91.1                      | 49.6                          | 42.1     |
|                      |                                       | 450             | 120        | 3.14                               | 100                       | 40.3                          | 40.3     |
|                      |                                       | 500             | 30         | 3.14                               | 84.6                      | 47.3                          | 33.0     |
|                      |                                       | 450             | 60         | 3.14                               | 100                       | 12.0                          | 11.9     |
| 610                  | 3.13                                  | 400             | 30         | 3.14                               | 100                       | 20.0                          | 20.0     |
|                      |                                       | 450             | 60         | 3.14                               | 96.7                      | 38.6                          | 37.7     |
| См. <sup>a</sup>     | См. <sup>a</sup>                      | 400             | 30         | 3.41                               | 97.7                      | 10.3                          | 5.3      |

<sup>a</sup> Исходный образец носителя, не подвергавшийся обработке вулканическим газом.

ского способа получения ценных полупродуктов органического синтеза, альтернативного существующим методам. Учитывая намечающуюся тенденцию к постепенному отказу от применения нефтяного сырья, использование в качестве исходного сырья низших алифатических спиртов представляется весьма перспективным направлением для химической промышленности.

## Литература

1. А.С.Виноградов, В.С.Воробьев, В.А.Гауд. *Современное состояние производства метанола*. Мир, Москва, 2001
2. О.А.Тагаев, М.Д.Гашук, Ю.А.Паздерский, И.И.Моисеев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2638 (1982)
3. А.Аguilo, Т.Нorlenko. *Hydrocarbon Process., Int. Ed.*, **59**, 120 (1980)
4. А.с. 1432048 СССР; *Бюл. изобрет.*, (39), 76 (1988)
5. Б.К.Кричевцов. *Диметилформамид*. ГИПХ, Ленинград, 1959
6. T.Simpson, V.Bicoba, J.Shannon, M.I.Wibawa, E.J.Mitcham. *Phytoparasitica*, 29 (2001)
7. M.Röper. *Erdöl Kohle Erdgas, Petrochem.*, **37**, 506 (1984)
8. Пат. 3816513 США; *Chem. Abstr.*, **81**, 63163 (1974)
9. Ю.А.Паздерский, В.П.Скачко, И.И.Моисеев. В кн. *Тезисы докладов III Всесоюзной научной конференции «Химические синтезы на основе одноуглеродных молекул»*. Москва, 1991. С. 58
10. А.А.Кухаренко, А.Ю.Винаров, Т.Е.Сидоренко, А.И.Бояринов. *Интенсификация микробиологического процесса получения этанола из крахмал- и целлюлозосодержащего сырья*. Москва, 1990
11. А.Т.Кадиева. Дис. канд. тех. наук. РАСХН, ВНИИПБТ, Москва, 2003
12. Ч.Сеттерфилд. *Практический курс гетерогенного катализа*. Мир, Москва, 1984
13. F.Rodriguez-Reinoso. *Carbon*, **36**, 159 (1998)
14. P.Scharff. *Carbon*, **36**, 481 (1998)
15. P.Serp, M.Corrias, P.Kalck. *Appl. Catal., A*, **253**, 337 (2003)
16. K.P.De Jong, J.W.Geus. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **42**, 481 (2000)
17. Г.В.Плаксин. *Химия в интересах устойчив. развития*, **9**, 609 (2001)
18. A.Oberlin. *Carbon*, **40**, 7 (2002)
19. Г.В.Плаксин. Дис. канд. хим. наук. Институт катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1991
20. В.Ф.Суровикин, В.Б.Фенелонов, Г.В.Плаксин, В.А.Семиколенов, Л.Г.Оккель. *Химия тв. топлива*, (3), 62 (1995)
21. В.Ю.Гаврилов, В.Б.Фенелонов, А.Л.Чувиллин, Г.В.Плаксин, В.Ф.Суровикин, Ю.И.Ермаков, В.А.Семиколенов. *Химия тв. топлива*, (2), 125 (1990)
22. Г.В.Плаксин, В.Ф.Суровикин, В.Б.Фенелонов, В.А.Семиколенов, Л.Г.Оккель. *Кинетика и катализ*, **34**, 1079 (1993)
23. В.Ю.Гаврилов, В.Б.Фенелонов, Г.В.Плаксин, В.Ф.Суровикин, В.А.Семиколенов. *Химия тв. топлива*, (4), 124 (1990)
24. В.А.Семиколенов. *Успехи химии*, **61**, 320 (1992)
25. В.Б.Фенелонов. *Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов*. Изд-во СО РАН, Новосибирск, 2004
26. Г.К.Боресков. *Гетерогенный катализ*. Наука, Москва, 1988
27. И.Н.Ермоленко, А.А.Морозова, И.П.Люблинер. *Сорбционно-активные волокнистые материалы и перспективы их использования в народном хозяйстве*. Наука и техника, Москва, 1976
28. С.С.Ставицкая, И.А.Тарковская, Т.Н.Бурушкина. *Катализ и катализаторы*, **3**, 58 (1985)
29. Т.М.Бутырин. *Высокопористые углеродные материалы*. Химия, Москва, 1976
30. I.N.Ermolenko, I.P.Lyubliner, N.V.Gulko. *Chemically Modified Carbon Fibers and Their Applications*. VCH, Weinheim; New York, 1990
31. *Углеродные волокна*. (Под ред. С.Синямуры). Мир, Москва, 1987
32. Л.И.Фридман, С.Ф.Гребенников. *Хим. волокна*, (6), 10 (1990)
33. G.P.Daumit. *Carbon*, **27**, 759 (1989)
34. В.Л.Сигал, О.А.Мысак. *Хим.-фарм. журн.*, **26** (4), 85 (1992)
35. О.В.Денисова, В.И.Гавричков, Г.У.Островидова. *Хим. волокна*, (4), 46 (1990)
36. Н.С.Печуро, В.К.Француз, Е.А.Синельникова, Б.В.Пешнев, О.Ю.Комарова. *Химия тв. топлива*, (5), 139 (1990)
37. В.К.Француз, А.П.Петрусенко, Б.В.Пешнев, А.Л.Лапидус. *Химия тв. топлива*, (2), 52 (2000)
38. А.В.Михайлова, А.М.Алексеев, В.С.Бесков. *Теорет. основы хим. технологии*, **30**, 195 (1996)
39. В.К.Француз, Б.В.Пешнев. *Химия тв. топлива*, (3), 76 (1997)
40. G.L.Che, B.B.Lakshmi, E.R.Fisher, C.R.Martin. *Nature (London)*, **393**, 346 (1998)
41. S.B.Wang, G.Q.Lu. *Carbon*, **36**, 283 (1998)
42. J.L.Figueiredo, M.F.R.Pereira, M.M.A.Freitas, J.J.M.Orfao. *Carbon*, **37**, 1379 (1999)
43. L.R.Radovic, C.Sudhakar. *Introduction to Carbon Technologies*. Secretariado de Publicaciones, University of Alicante, Spain, 1997
44. C.A.Leon, L.R.Radovic. In *Chemistry and Physics of Carbon*. (Ed. P.A.Thrower). Marcel Dekker, New York, 1994. P. 100
45. J.P.Chen, S.N.Wu, K.H.Chong. *Carbon*, **41**, 1979 (2003)
46. F.Carraso-Marin, J.M.Solar, L.R.Radovic. In *International Carbon Conference*. Paris, 1990. P. 171
47. C.A.Leon, J.M.Solar, V.Calemma, L.R.Radovic. *Carbon*, **30**, 797 (1992)
48. V.Machek, J.Hanika, K.Sporka, V.Ruziska, J.Kunz. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **46**, 3270 (1981)
49. C.Prado-Burguete, A.Linares-Solano, F.Rodriguez-Reinoso, C.Salinas-Martinez de Lecea. *J. Catal.*, **115**, 98 (1989)
50. L.R.Radovic, F.Rodriguez-Reinoso. In *Chemistry and Physics of Carbon*. (Ed. P.A.Thrower). Marcel Dekker, New York, 1994. P. 117
51. K.T.Kim, J.S.Chung, K.H.Lee, Y.G.Kim, J.Y.Sung. *Carbon*, **30**, 467 (1992)
52. L.Lemaignen, C.Tong, V.Begon, R.Burch, D.Chadwick. *Catal. Today*, **75**, 43 (2002)
53. H.Jüntgen. *Fuel*, **65**, 1436 (1986)
54. F.Rodriguez-Reinoso, I.Rodriguez-Ramos, C.Moreno-Castilla, A.Guerrero-Ruiz, J.D.Lopez-Gonzalez. *J. Catal.*, **99**, 171 (1986)
55. F.Rodriguez-Reinoso, I.Rodriguez-Ramos, C.Moreno-Castilla, A.Guerrero-Ruiz, J.D.Lopez-Gonzalez. *J. Catal.*, **107**, 1 (1987)
56. C.A.Bessel, K.Laubernds, N.M.Rodriguez, R.T.K.Baker. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1115 (2001)
57. И.Н.Ермоленко, А.М.Сафонова, Р.И.Бельская, Г.К.Березовик, Я.М.Паушкин. *Изв. АН БССР. Сер. хим. наук*, (6), 20 (1974)
58. R.A.Ross, C.Fairbridge, J.R.MacCallum. *Carbon*, **23**, 209 (1985)
59. R.Vieira, N.Keller. In *1st International Symposium on Carbon for Catalysis, CarboCat 2004*. Lausanne, Switzerland, 2004. P. 153
60. D.S.Su, N.Maksimova. In *1st International Symposium on Carbon for Catalysis, CarboCat 2004*. Lausanne, Switzerland, 2004. P. 155
61. S.F.Yin, B.Q.Xu, W.X.Zhu, C.F.Ng, X.P.Zhou, C.T.Au. *Catal. Today*, **93**, 27 (2004)
62. M.Wang, F.Li, R.Zhang. *Catal. Today*, **95**, 603 (2004)
63. P.G.Savva, C.N.Costa. In *1st International Symposium on Carbon for Catalysis, CarboCat 2004*. Lausanne, Switzerland, 2004. P. 89
64. N.M.Rodriguez, M.S.Kim, R.T.Baker. *J. Phys. Chem.*, **98**, 13108 (1994)
65. A.M.Safonova, O.K.Alexeeva. In *1st International Symposium on Carbon for Catalysis, CarboCat 2004*. Lausanne, Switzerland, 2004. P. 206
66. U.Matatov-Meytal, M.Sheintuch. In *1st International Symposium on Carbon for Catalysis, CarboCat 2004*. Lausanne, Switzerland, 2004. P. 67
67. J.J.Lee, S.Han, H.Kim. *Catal. Today*, **86**, 141 (2003)
68. В.А.Семиколенов. Дис. д-ра хим. наук. Институт катализа СО РАН, Новосибирск, 1993
69. А.Н.Старцев, С.А.Шкурпат, В.И.Зайковский, Э.М.Мороз, Ю.И.Ермаков, Г.В.Плаксин, М.С.Цеханович, В.Ф.Суровикин. *Кинетика и катализ*, **29**, 398 (1988)
70. В.В.Корольков, В.П.Доронин, А.Н.Старцев, О.В.Климов, Р.Н.Туреханова, В.К.Дуплякин. *Кинетика и катализ*, **35**, 96 (1994)

71. М.А.Ряшенцева. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2119 (1996)
72. М.А.Ряшенцева. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2381 (1998)
73. М.А.Ряшенцева, В.И.Аваев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1006 (1999)
74. М.А.Ряшенцева. *Успехи химии*, **66**, 175 (1998)
75. Е.В.Егорова. Дис. канд. тех. наук. МИТХТ, Москва, 1998
76. С.В.Горшков, Г.И.Лин, А.Я.Розовский, Ю.М.Серов, С.Д.Ум. *Кинетика и катализ*, **40**, 104 (1999)
77. С.В.Горшков, А.Я.Розовский, Г.И.Лин, И.Н.Завалишин, С.Д.Ум. *Кинетика и катализ*, **38**, 896 (1997)
78. T.Sodesawa, M.Nagacho, A.Onoclera, F.Nazari. *J. Catal.*, **A**, **102**, 460 (1986)
79. Х.М.Миначев, В.И.Аваев, Е.С.Шпиро, М.А.Ряшенцева, Г.В.Антошин. В кн. *Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводородов (Тезисы Всесоюзного совещания)*. Новосибирск, 1978. С. 131
80. E.S.Shpigo, V.I.Avaev, G.V.Antoshin, M.A.Ryashentseva, Kh.M.Minachev. *J. Catal.*, **55**, 402 (1978)
81. М.А.Ряшенцева, Е.В.Егорова, А.И.Трусов, С.Н.Антонюк. В кн. *Тезисы докладов XIII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии»*. Тула, 2000. С. 168
82. М.А.Ряшенцева, Е.В.Егорова, А.И.Трусов, С.Н.Антонюк, А.Ю.Гуреева, В.К.Французов. В кн. *Тезисы докладов Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии»*. Москва, 2001. С. 285
83. М.А.Ряшенцева, Е.В.Егорова, А.И.Трусов, С.Н.Антонюк. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1559 (2002)
84. Е.В.Егорова, М.А.Ряшенцева, А.И.Трусов, А.Ю.Гуреева, С.Н.Антонюк. В кн. *Тезисы докладов VI Российской конференции «Механизмы каталитических реакций»*. Москва, 2002. С. 123
85. А.И.Трусов. Дис. канд. тех. наук. МИТХТ, Москва, 2005
86. М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев. *Рений и его соединения в гетерогенном катализе*. Наука, Москва, 1983
87. Е.В.Егорова, А.И.Трусов, Е.Р.Нугманов, С.Н.Антонюк, В.К.Французов. В кн. *Тезисы докладов расширенного заседания Научного совета «Перспективы развития углехимии и химии углеродных материалов в XXI веке»*. Звенигород, 2003. С. 35
88. А.И.Трусов, Е.В.Егорова, Е.Р.Нугманов, С.Н.Антонюк. В кн. *Тезисы докладов X Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии — 2004»*. Волгоград, 2004. С. 149
89. С.Н.Bartholomew. *Appl. Catal.*, **A**, **212**, 17 (2001)
90. А.И.Трусов, Е.В.Егорова, С.Н.Антонюк, Е.Р.Нугманов. *Ученые Записки МИТХТ*, (9), 40 (2003)
91. E.Nougmanov, E.Egorova, A.Trusov. In *1st International Symposium on Carbon for Catalysis, CarboCat 2004*. Lausanne, Switzerland, 2004. P. 117
92. Е.Р.Нугманов, А.И.Трусов, Е.В.Егорова, С.Н.Антонюк. В кн. *Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии. (Сб. статей молодых ученых)*. Изд-во СГУ, Саратов, 2004. С. 211
93. Пат. 2716842 Германия; *Chem. Abstr.*, **88**, 50308 (1978)
94. I.Rodriguez-Ramos, A.Guerrero-Ruiz, M.L.Rojas, J.L.G.Fiergo. *Appl. Catal.*, **A**, **68**, 217 (1991)
95. С.Н.Антонюк. Дис. канд. тех. наук. МИТХТ, Москва, 2005
96. В.Н.Гельман, А.А.Карвовская, Е.З.Голосман, А.И.Нечуговский. *Хим. пром-сть*, (12), 22 (1994)
97. S.Sato, M.Iijima, T.Nakayama, T.Sodesawa, F.Nozaiki. *J. Catal.*, **169**, 447 (1997)
98. Л.Шлегель, Д.Гутшник, А.Я.Розовский. *Кинетика и катализ*, **31**, 1000 (1990)
99. Kh.M.Minachev, K.P.Kotyaev, G.I.Lin, A.Ya.Rozovsky. *Catal. Lett.*, **4**, 299 (1989)
100. А.Я.Розовский, Г.И.Лин. *Теоретические основы процесса синтеза метанола*. Химия, Москва, 1990
101. Е.Р.Нугманов. Дис. канд. тех. наук. МИТХТ, Москва, 2005
102. А.с. 136325 СССР; *Бюл. изобрет.*, (5), 18 (1961)
103. N.Iwasa, N.Takezawa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 2619 (1991)
104. F.Carrasco-Marin, A.Mueden, C.Moreno-Castilla. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 9239 (1998)
105. Е.В.Егорова, А.И.Трусов, Е.Р.Нугманов, С.Н.Антонюк. В кн. *Тезисы докладов 2-ой Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»*. Москва, 2003. С. 98
106. Е.Р.Нугманов, Е.В.Егорова, А.И.Трусов, С.Н.Антонюк. В кн. *Тезисы докладов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии*. Казань, 2003. С. 450
107. Е.Р.Нугманов, Е.В.Егорова, А.И.Трусов, С.Н.Антонюк. *Нефтехимия*, **44**, 376 (2004)
108. З.В.Псху, Т.В.Ягодковская, В.Д.Ягодковский. *Журн. физ. химии*, **76**, 473 (2002)
109. М.А.Ряшенцева. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1622 (2002)
110. З.В.Псху, М.А.Ряшенцева, Т.В.Ягодковская, В.Д.Ягодковский, О.В.Егорова. *Журн. физ. химии*, **77**, 437 (2003)
111. З.В.Псху. Дис. канд. хим. наук. РУДН, Москва, 2003
112. M.A.Korzinsky, S.I.Tkachenko, K.I.Shmulovich. *Nature (London)*, **369**, 51 (1994)
113. A.A.Kremenetsky, F.I.Shaderman, G.S.Steinberg. In *Proceedings of the 8th International Symposium on Observation of the Continental Crust through Drilling*. Tsukuba, Japan, 1996. P. 369
114. А.А.Кременецкий. *Наука в России*, (3), 13 (1999)
115. М.А.Ряшенцева. *Катализ в пром-сти*, (3), 11 (2005)
116. М.А.Ряшенцева. *Нефтехимия*, **41**, 17 (2001)
117. М.А.Ряшенцева, Ф.И.Шадерман, Г.С.Штейберг. *Журн. физ. химии*, **74**, 2138 (2000)

## THE APPLICATION OF METAL-CARBON CATALYSTS IN PROCESSES OF CONVERSION OF LOW ALIPHATIC ALCOHOLS

**M.A.Ryashentseva, E.V.Egorova, A.I.Trusov, E.R.Nougmanov, A.N.Antonyuk**

*N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences*

*47, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)135–5328*

*M.V.Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology, Russian Federation*

*86, Prosp. Vernadskogo, 117571 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)434–8711*

Various carbon materials including carbon nanotubes and graphitised nanowires used as supports in heterogeneous catalysis are considered. Methods for catalyst modification and the results attained using them for three important processes of organic synthesis, transformation of methanol into methyl formate, ethanol into acetaldehyde and isopropyl alcohol into acetone, are analysed.

Bibliography — 117 references.

*Received 30th August 2006*