

УДК 66.095.92

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В СИНТЕЗЕ СПИРТОВ Cu–Co-СОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДОДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ КОНТАКТОВ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2017 г. М. В. Чудакова, М. В. Куликова\*, М. И. Иванцов, Г. Н. Бондаренко, М. Н. Ефимов, А. А. Васильев, Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева, С. Н. Хаджиев

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

\*E-mail: m\_krylova@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 16.01.2017 г.

Изучены физико-химические и каталитические свойства Cu–Co-содержащих твердодисперсных композиционных контактов на основе пиролизованной целлюлозы, сформированных методом матричной изоляции под действием ИК-излучения. Показана возможность синтеза спиртов из CO и H<sub>2</sub> в присутствии синтезированных композиционных контактов с наноразмерными частицами твердой дисперсной фазы Cu–Co. С использованием методов рентгенофазового анализа, ИК-Фурье спектроскопии НПВО (ATR) и магнитометрии *in situ* установлено влияние условий синтеза композиционных контактов на их структуру и активность в реакции получения спиртов из синтез-газа.

**Ключевые слова:** катализ в дисперсной фазе, композиционные материалы, ИК-Фурье спектроскопия, магнитометрии *in situ*, наноразмерные Cu–Co-катализаторы, ИК-пиролиз, получение спиртов из синтез-газа.

DOI: 10.7868/S0028242117040025

Катализ в дисперсной фазе с наноразмерными частицами катализатора — наногетерогенный катализ, привлекает все большее внимание исследователей [1], в первую очередь для реакций, реализуемых в сларри-реакторах с жидкой дисперсионной средой.

Вместе с тем, катализ в дисперсной фазе наночастиц с твердой дисперсионной средой может также дать мощный толчок для развития ряда промышленно важных реакций. В этом плане значительный интерес представляют металл–углеродные наноконпозиционные материалы, имеющие широкий спектр областей потенциального использования, в том числе в различных нефтехимических процессах [2].

Ранее авторами [3] были подробно исследованы композиционные материалы, полученные методом матричной изоляции с применением ИК-пиролиза в синтезе Фишера–Тропша и установлена взаимосвязь между условиями формирования композита, его структурой и каталитической активностью [4]. Данные системы продемонстрировали высокую активность в синтезе Фишера–Тропша: производительность по жидким углеводородам (УВ) C<sub>5+</sub> на порядок превышала промышленные аналоги; при этом важно отметить, что поскольку активная фаза катализатора формируется непосредственно в ходе синтеза композита, то дополнительная стадия восстановления для этих систем не требуется. В последнее время большое количество работ посвящается разработке наноразмерных стабильных каталитических систем для получения спиртов из синтез-газа [5–7], а, как известно, одними из наиболее перспективных катализаторов для данного процесса являются модифицированные катализаторы синтеза Фишера–Тропша [8].

В настоящей работе были получены Cu–Co-содержащие твердодисперсные композиционные контакты на основе целлюлозы, подробно изучено влияние условий их формирования на структуру и фазовый состав, исследована каталитическая активность в условиях получения спиртов C<sub>2+</sub>ОН из синтез-газа.

В настоящей работе были получены Cu–Co-содержащие твердодисперсные композиционные контакты на основе целлюлозы, подробно изучено влияние условий их формирования на структуру и фазовый состав, исследована каталитическая активность в условиях получения спиртов C<sub>2+</sub>ОН из синтез-газа.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наноразмерные твердодисперсные композиционные контакты Cu–Co/целлюлоза получали следующим способом. Прекурсор готовили путем совместного растворения в дистиллированной воде нитратов меди Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O (Acros Organics, 99%) и кобальта Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Acros Organics, 99%) и пропитки целлюлозы данным раство-

ром. Соотношение  $\text{Cu} : \text{Co} = 3 : 1$ . Соотношение целлюлоза :  $\text{Me} = 5 : 1$ . Полученную суспензию подвергали ультразвуковому диспергированию на установке (“МЭЛФИЗ”) в течение 15 мин. Прокursor сушили в термошкафу при  $70^\circ\text{C}$  до постоянного веса и далее осуществляли ИК-отжиг при заданной температуре ( $350$  и  $500^\circ\text{C}$ ) в атмосфере азота в течение 10 мин в лабораторной установке импульсного фотонного отжига [9]. В качестве источника излучения использовали галогенные лампы КГ-220. Интенсивность ИК-излучения контролировали по температуре разогрева образца, измеряемой с помощью термопары хромель-алюмель.

Синтез спиртов из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  проводили в точной каталитической установке с фиксированным слоем катализатора в условиях непрерывной работы при давлении 5 МПа и объемной скорости подачи синтез-газа  $300 \text{ ч}^{-1}$  (использовали синтез-газ с мольным отношением  $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ ) в интервале температур  $230$ – $290^\circ\text{C}$ . Подъем температуры осуществляли ступенчато (на  $20^\circ\text{C}$  каждые 12 ч). В конце каждого изотермического режима осуществляли отбор проб газа и жидкости на анализ. Образцы композиционного материала – порошки с насыпной плотностью:  $\text{Cu}$ – $\text{Co}$ /целлюлоза ( $T_{\text{синт}} = 350^\circ\text{C}$ ) –  $0.2738 \text{ г/см}^3$ ,  $\text{Cu}$ – $\text{Co}$ /целлюлоза ( $T_{\text{синт}} = 500^\circ\text{C}$ ) –  $0.3123 \text{ г/см}^3$  – “разбавляли” равным объемом кварца для уменьшения сопротивления слоя порошка потоку газа и помещали на слой кварца для предотвращения просыпания материала из активной зоны реактора.

Исходный синтез-газ и газообразные продукты синтеза анализировали методом ГАХ на хроматографе “Кристаллюкс-4000”. Детектор – катарометр, газ-носитель – гелий. Использовали две хроматографические колонки. Для разделения  $\text{CO}$  и  $\text{N}_2$  применяли колонку, заполненную молекулярными ситами СаА ( $3 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$ ), при изотермическом режиме  $80^\circ\text{C}$ . Для разделения  $\text{CO}_2$  и углеводородов  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$  использовали колонку, заполненную *Nuе* *Sep R* ( $3 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$ ); режим программированный  $80$ – $200^\circ\text{C}$ ,  $8^\circ\text{C/мин}$ .

Для определения фракционного состава смесь УВ анализировали на хроматографе “Кристаллюкс-4000М”. Детектор – пламенно-ионизационный. Скорость подачи газов: азот –  $30 \text{ мл/мин}$ , водород –  $25 \text{ мл/мин}$ , воздух –  $250 \text{ мл/мин}$ . Для анализа использовали капиллярную колонку *OV-351* ( $50 \text{ м} \times 0.32 \text{ мм}$ ). Температурный режим:  $50^\circ\text{C}$  (2 мин) –  $50$ – $260^\circ\text{C}$ ,  $6^\circ\text{C/мин}$  –  $260$ – $270^\circ\text{C}$ ,  $5^\circ\text{C/мин}$  –  $270^\circ\text{C}$  (10 мин).

Кислородсодержащие продукты синтеза анализировали методом ГЖХ на хроматографе “Chrom-5”. Детектор – пламенно-ионизационный, газ-носитель – азот, скорость подачи азота  $25 \text{ мл/мин}$ . Температурный режим – програм-

мированный:  $65$ – $90^\circ\text{C}$ ,  $3^\circ\text{C/мин}$ ;  $90$ – $175^\circ\text{C}$ ,  $7.5^\circ\text{C/мин}$ , 10 мин. Колонку заполняли 5% *Carbowax 20M* на Хроматоне *NAW* ( $3.5 \times 3 \text{ мм}$ ). Для количественного расчета концентраций оксигенатов в воде использовали метод внутреннего стандарта (стандарт – изобутиловый спирт).

Оценку активности катализатора осуществляли по следующим показателям: конверсия  $\text{CO}$  – процентное отношение массы прореагировавшего  $\text{CO}$  к массе  $\text{CO}$ , вошедшего в реакционную зону; выход продуктов – количество продукта (г), полученного при пропускании через катализатор  $1 \text{ м}^3$  синтез-газа, приведенного к нормальным условиям.

Фазовый анализ выполняли при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре “Дифрей-401” (Россия) на  $\text{Cr-K}\alpha$ -излучении с фокусировкой по Бреггу–Брентано.

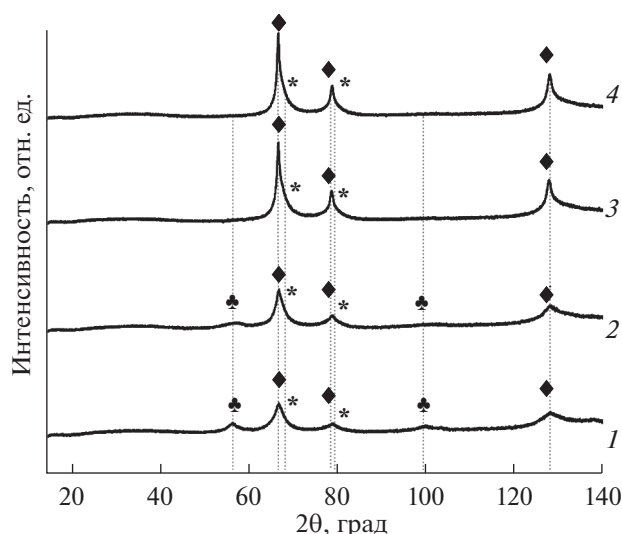
Регистрацию ИК-спектров проводили методом отражения на ИК-микроскопе *HYPERION-2000*, сопряженном с ИК-Фурье спектрометром *IFS-66 v/s Bruker* (диапазон  $600$ – $4000 \text{ см}^{-1}$ ). Регистрацию спектров комбинационного рассеяния света (КР) осуществляли с помощью прибора *Horiba JobinYvon LabRAM HR 800 UV*. Для возбуждения спектров использовали излучение ионного аргонового лазера с длиной волны  $514.53 \text{ нм}$ ; мощность на образце не превышала  $7 \text{ мВатт}$ . Накопление сигнала проводили в течение 200 с.

Магнитометрические исследования *in situ* проводили в установке на основе вибрационного магнитометра [10]. Масса навески составляла  $20 \text{ мг}$ , величину магнитного поля изменяли источником постоянного тока *GPR-30H10D* в диапазоне от  $-0.6$  до  $0.6 \text{ Тл}$ . Измерителем РШ1-10 осуществляли измерения значений величины магнитного поля. Колебания измерительной ячейки совершались с постоянной амплитудой  $0.5 \text{ мм}$  в вертикальной плоскости с частотой  $73 \text{ Гц}$  при комнатной температуре. Время выдержки образца в магнитном поле составляло  $120 \text{ с}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения влияния температуры формирования контактов на структурные характеристики материалов, сформированные твердодисперсные композиционные материалы были подробно изучены с использованием ряда физико-химических методов.

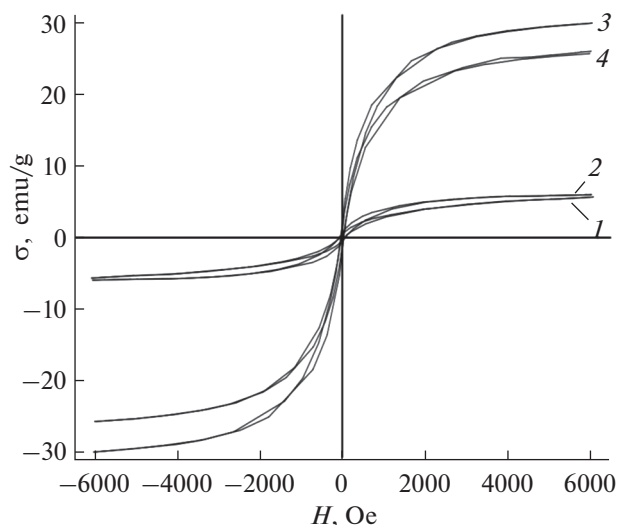
Методом рентгенофазового анализа установлено, что в исходном композите  $\text{Cu}$ – $\text{Co}$ /целлюлоза-350 (рис. 1, кривая 1), присутствуют оксиды металлов ( $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CoO}$ ), а также частицы металлической меди. На дифрактограммах нанокompозита  $\text{Cu}$ – $\text{Co}$ /целлюлоза-500 (рис. 1, кривая 3) присутствует ассиметричное уширение пиков, указывающее на наличие в составе не только на-



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов: 1 – Cu–Co/целлюлоза-350; 2 – Cu–Co/целлюлоза-350 (CO + H<sub>2</sub>); 3 – Cu–Co/целлюлоза-500; 4 – Cu–Co/целлюлоза-500 (CO + H<sub>2</sub>) (♣ – Cu<sub>2</sub>O + CoO; \* – Co; ◆ – Cu).

ночастиц меди, но и наночастиц кобальта. После обработки композиционных материалов смесью CO и H<sub>2</sub> в течение 120 ч при T = 230–290°C на дифрактограмме образца Cu–Co/целлюлоза-350 (CO + H<sub>2</sub>) (рис. 1, кривая 2) заметно увеличение интенсивности фазы чистой меди и уменьшение интенсивности пиков фазы оксидов (CoO, Cu<sub>2</sub>O), что, возможно, связано с частичным восстановлением меди синтез-газом, тогда как фазовый состав образца Cu–Co/целлюлоза-500 (CO + H<sub>2</sub>) в среде синтез-газа не изменяется.

На основании результатов магнитометрических измерений *in situ* (рис. 2) можно сделать вывод о том, что в процессе синтеза нанокomпозиционного материала происходит формирование магнитной фазы металлического кобальта, причем величина показателя намагниченности насыщения ( $\sigma_s$ ) свидетельствует о том, что в образце, полученном при 500°C происходит восстановление большего количества кобальта, чем при 350°C.



**Рис. 2.** Зависимости намагниченности от величины магнитного поля для образцов: 1 – Cu–Co/целлюлоза-350; 2 – Cu–Co/целлюлоза-350 (CO + H<sub>2</sub>); 3 – Cu–Co/целлюлоза-500; 4 – Cu–Co/целлюлоза-500 (CO + H<sub>2</sub>).

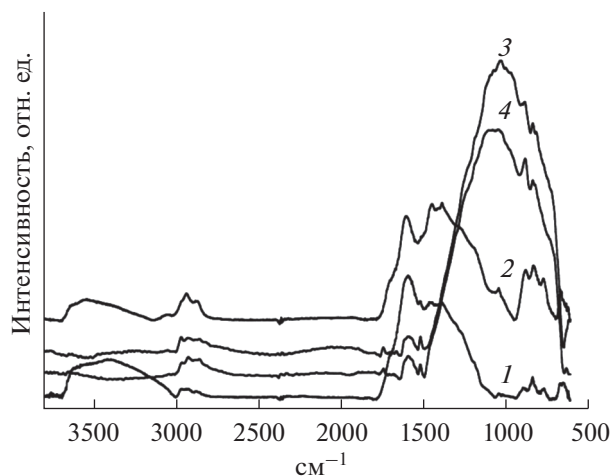
Параметры, характеризующие полевые зависимости намагниченности (рис. 2), представлены в табл. 1.

На основании данных табл. 1 для образца Cu–Co/целлюлоза-350 можно отметить, что в среде синтез-газа наблюдается уменьшение намагниченности насыщения, что может быть связано с незначительным окислением части наночастиц кобальта. Параметр  $\sigma_r/\sigma_s$  позволяет оценить долю несуперпарамагнитных частиц [11], а увеличение отношения  $\sigma_r/\sigma_s$  свидетельствует о том, что при обработке композита синтез-газом происходит укрупнение частиц магнитной фазы. Однако, приняв во внимание рост коэрцитивной силы ( $H_c$ ), можно предположить, что частицы в образце преимущественно не превышают 20 нм (размер однодоменной частицы кобальта).

Для образца Cu–Co/целлюлоза-500 обработка синтез-газом приводит к уменьшению намагниченности насыщения ( $\sigma_s$ ), что также может сви-

**Таблица 1.** Основные параметры, характеризующие полевые зависимости (коэрцитивная сила,  $H_c$ ; остаточная намагниченность,  $\sigma_r$ ; намагниченность насыщения,  $\sigma_s$ )

	Cu–Co/ целлюлоза-350	Cu–Co/ целлюлоза-350 (CO + H <sub>2</sub> )	Cu–Co/ целлюлоза-500	Cu–Co/ целлюлоза-500 (CO + H <sub>2</sub> )
$H_c$	55	72	38	27
$\sigma_r$	0.328	0.606	1.823	1.071
$\sigma_s$	7.211	6.554	32.343	29.30
$\sigma_r/\sigma_s$	0.05	0.1	0.056	0.03



**Рис. 3.** ИК-спектры Co–Cu-катализаторов основе целлюлозы: 1 – Cu–Co/целлюлоза-350; 2 – Cu–Co/целлюлоза-350 (CO + H<sub>2</sub>); 3 – Cu–Co/целлюлоза-500; 4 – Cu–Co/целлюлоза-500 (CO + H<sub>2</sub>).

детельствовать об окислении части наночастиц кобальта – возможно образование немагнитных соединений на поверхности частиц, и, как следствие, уменьшение намагнитченности из-за выведения части кобальта из магнитного взаимодействия, а величина параметра  $\sigma_r/\sigma_s$ , в отличие от образца, синтезированного при 350°C, уменьшается, что указывает на уменьшение размера наночастиц фазы кобальта. Значение величины коэрцитивной силы, уменьшается и это связано, вероятнее всего, с тем, что размеры частиц в образце также не превышают 20 нм.

Для определения структуры исходных композиционных материалов, полученных при 350°C и 500°C, и катализаторов после обработки CO + H<sub>2</sub>, системы были исследованы методом ИК-Фурье спектроскопии.

Рис. 3 иллюстрирует значительные отличия в спектрах катализаторов Cu–Co/целлюлоза, синтезированных при 350 и 500°C. В спектре катализатора Cu–Co/целлюлоза-350 (рис. 3, спектр 1), несмотря на широкую полосу средней интенсивности 3600–3200 см<sup>-1</sup> от OH-групп, присутствие исходной целлюлозы в образце можно исключить, поскольку в спектре катализатора отсутствует характерная для целлюлозы полоса 1023 см<sup>-1</sup> от C–O-связей. Основные полосы спектра 1580, 1380 см<sup>-1</sup> и слабые полосы при 700–800 см<sup>-1</sup> хорошо описывают систему сопряженных связей C=C–C=C различной длины. При этом высокая интенсивность полосы 1580 см<sup>-1</sup> указывает на повышенное содержание коротких линейных участков сопряжения, хотя сформированы и более длинные участки сопряжения и ароматические конденсированные кольца (несколько полос в области 1380

и 800 см<sup>-1</sup>), но доля последних невелика. Слабая полоса 1500 см<sup>-1</sup> может соответствовать отдельным неконденсированным ароматическим кольцам, а слабая полоса 654 см<sup>-1</sup> – связям Co–O в оксиде. В спектре катализатора Cu–Co/целлюлоза-500 (рис. 3, спектр 3) все указанные полосы от сопряженных связей присутствуют, однако их интенсивность мала по сравнению с интенсивностью широкой полосы от C–O-связей при 1020 см<sup>-1</sup>, которую нельзя связывать с целлюлозой, поскольку полностью отсутствуют связи –OH (3400–3500 см<sup>-1</sup>) в спектре этого образца. Эта интенсивная широкая полоса может быть отнесена к связям C–O–C окисленных участков сопряженных связей, возникших при отщеплении воды от целлюлозы в более мягких условиях. Следует отметить, что полосы, соответствующие коротким участкам сопряжения (1580 см<sup>-1</sup>), также как и изолированные ароматические кольца (1500 см<sup>-1</sup>) сохраняются и при температуре пиролиза 500°C.

При обработке композита Cu–Co/целлюлоза-350 синтез-газом в спектре образца происходят изменения, связанные с перераспределением интенсивностей полос от участков сопряжения разной длины: увеличивается доля более длинных участков сопряжения по сравнению с короткими, поскольку интенсивность полос в области 1300–1400 см<sup>-1</sup> и 800–850 см<sup>-1</sup> сильно возрастает. Кроме того, в спектре появляется широкая мало интенсивная полоса 3050 см<sup>-1</sup>, а также новые полосы в области 850–700 см<sup>-1</sup>, что указывает на появление в системе ароматических колец со связями C–H и можно предположить, что при обработке композита синтез-газом происходит гидрирование ароматических колец, образованных в ходе термических превращений в процессе пиролиза целлюлозы. Изменений в спектре катализатора Cu–Co/целлюлоза-500 после обработки синтез-газом (рис. 3, спектр 4) практически не наблюдается. Растет по интенсивности и немного сдвигается интенсивная полоса от C–O-связей, что легко объясняется незначительными структурными изменениями в окисленных участках поверхности, т.к. эта полоса чувствительна к величинам валентных углов C–O–C.

В КР-спектрах композиционных материалов, сформированных при 350°C и 500°C, до и после обработки синтез-газом (рис. 4, 5) наблюдается сильный шум за счет флуоресценции, что указывает на присутствие в образцах низкомолекулярных ароматических соединений.

На КР-спектрах (рис. 4, 5) отчетливо проявляются 4 полосы, две из которых 1600 и 1350–60 см<sup>-1</sup> хорошо соотносятся с полосами G и D, характеризующими графитоподобные структуры, а две полосы 668 и 290 см<sup>-1</sup> могут быть отнесены к симметричным и антисимметричным колебаниям

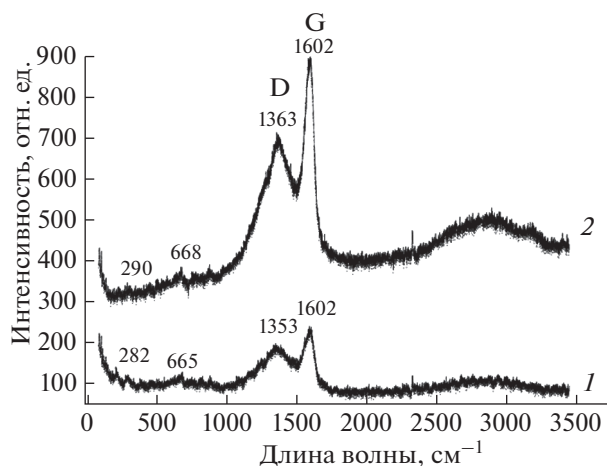


Рис. 4. Сравнение КР-спектров образцов катализаторов: Cu–Co/целлюлоза-350 (1); Cu–Co/целлюлоза-350 (CO + H<sub>2</sub>) (2).

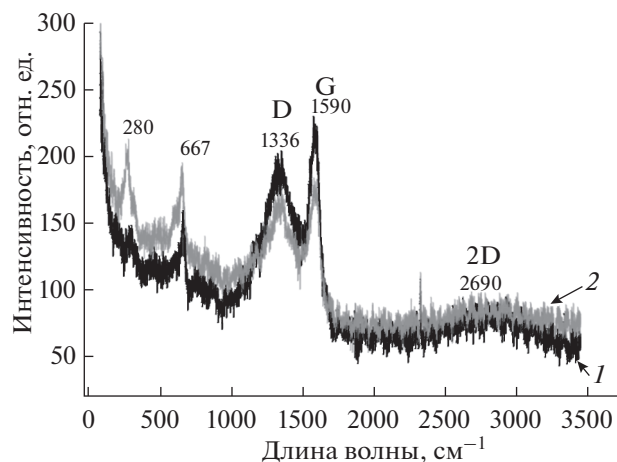


Рис. 5. Сравнение КР-спектров образцов катализаторов: Cu–Co/целлюлоза-500 (1); Cu–Co/целлюлоза-500 (CO + H<sub>2</sub>) (2).

связей М–О. Полоса в этой же области 654 см<sup>-1</sup> проявлялась и в ИК-спектрах (рис. 3). Абсолютные интенсивности этих полос для спектров, приведенных к базовой линии, приводятся в табл. 2.

Невысокая интенсивность полосы G, которая связана с валентными колебаниями связей С=С в достаточно протяженных плоских участках графитизованного углерода подчеркивает, что, во-первых, содержание образующихся в ходе пиролиза целлюлозы графитоподобных структур в катализаторах невысоко и, во-вторых, эти структуры не отличаются большой площадью, что следует из малой величины относительной интенсивности полос G/D. Полоса D относится к связям С–С с sp<sup>3</sup> углеродными атомами, т.е. концевым углеродным атомам плоской графитоподобной структуры, имеющим тетраэдрическое окружение.

Из данных табл. 2 следует, обработка композиций синтез-газом приводит к тому, что графитизация резко возрастает в образце катализатора Cu–Co/целлюлоза-350 (CO + H<sub>2</sub>), хотя в исходном катализаторе она была выше, чем в катализаторе Cu–Co/целлюлоза-500. Т.е. на катализаторе, приготовленном при 350°C, в полимерной матрице которого уже имеются участки сопряжения, в

среде синтез-газа идет формирование более совершенной графитоподобной структуры. Иначе ведет себя катализатор Cu–Co/целлюлоза-500: здесь в ходе обработки синтез-газом графитоподобных структур становится еще меньше. Эти результаты хорошо сопоставимы с результатами исследования методом ИК-спектроскопии (рис. 3). Связей М–О, судя по интенсивности полос 668 и 280 см<sup>-1</sup>, больше всего сохраняется в катализаторе, приготовленном при 350°C, а в среде синтез-газа их становится меньше. В катализаторе Cu–Co/целлюлоза-500 содержание таких связей практически не меняется. Следует отметить, что интенсивность этих полос во всех спектрах мала, т.е. содержание оксида металла в составе катализаторов невелико.

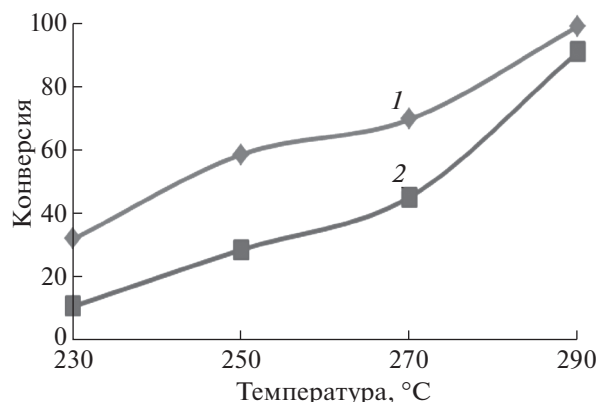
Каталитическая активность сформированных композиционных материалов была оценена в процессе превращения синтез-газа в спирты в интервале температур 230–290°C. Было определено, что температура формирования Cu–Со-композиционных материалов влияет на основные показатели процесса.

Видно, что с увеличением температуры синтеза спиртов в обоих случаях сохраняется тенденция к росту конверсии, которая достигает 90–100%, од-

Таблица 2. Интенсивности линий КР-спектров образцов Со–Cu/целлюлоза

Образцы	Интенсивности				G/D
	G	D	667 (Co–O)	280 (Co–O)	
Cu–Со/целлюлоза-350	150	118	47.5	43	1.27
Cu–Со/целлюлоза-500	142	116	37	36	1.22
Cu–Со/целлюлоза-350 (CO + H <sub>2</sub> )	522	330	35	34	1.58
Cu–Со/целлюлоза-500 (CO + H <sub>2</sub> )	91	79	36	40	1.15



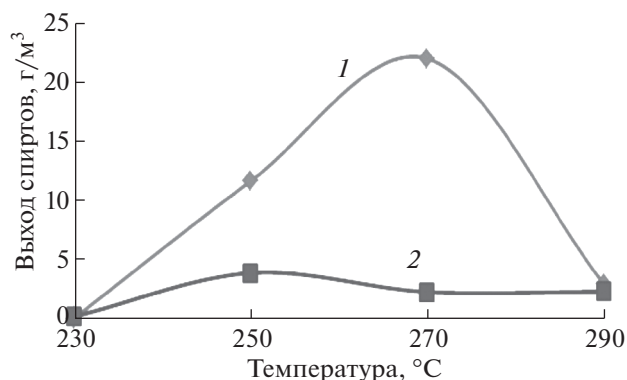


**Рис. 6.** Зависимость конверсии СО (%) от температуры синтеза композиционного материала для образцов: 1 – Cu–Co/целлюлоза-350; 2 – Cu–Co/целлюлоза-500.

нако повышение температуры синтеза катализатора с 350 (Cu–Co/целлюлоза-350) до 500°C (Cu–Co/целлюлоза-500) приводило к общему падению степени превращения СО во всем интервале температур. При этом важно отметить значительное отличие состава продуктов синтеза для данных образцов (рис. 7).

Видно, что в присутствии образца, синтезированного при 500°C, выход целевого продукта не превышает 4 г/м<sup>3</sup> во всем интервале температур, а повышение конверсии связано с образованием побочных продуктов, таких как метан и СО<sub>2</sub>. Использование катализатора, сформированного при 350°C, позволяет получить до 22 г/м<sup>3</sup> спиртов. Важно отметить, что состав получаемых спиртов также зависит от условий приготовления катализаторов. Из табл. 3 видно, что при использовании катализатора Cu–Co/целлюлоза-500 с увеличением температуры синтеза спиртов наблюдается рост целевой фракции спиртов C<sub>2+</sub>ОН с уменьшением содержания метанола, тогда как для катализатора Cu–Co/целлюлоза-350 с увеличением температуры синтеза содержание метанола возрастает до 52% с одновременным снижением выхода фракции C<sub>2+</sub>ОН.

Таким образом, установлено, что температура синтеза композиционных материалов на основе целлюлозы значительно влияет на структуру и



**Рис. 7.** Зависимость выхода спиртов (г/м<sup>3</sup>) от температуры пиролиза прекурсоров для образцов: 1 – Cu–Co/целлюлоза-350; 2 – Cu–Co/целлюлоза-500.

фазовый состав каталитической системы. Так, в ходе приготовления катализаторов Cu–Co/целлюлоза при 350°C целлюлоза полностью изменяет свою структуру полисахарида, превращаясь в углеродный материал с системой сопряженных двойных связей и невысоким содержанием графитизированных частиц. Активная фаза композита состоит преимущественно из оксидов металлов (Cu<sub>2</sub>O и CoO), частиц металлической меди и кобальта. Более высокотемпературный пиролиз при 500°C приводит к практически полному окислению сопряженных связей и формированию, по всей видимости, высокомолекулярных сшитых цепей со связями С–О–С с *sp*<sup>3</sup> углеродными атомами, при этом происходит полное восстановление меди и кобальта до металлического состояния. Подобная структура и фазовый состав композиционного материала интенсифицирует протекание побочных реакций при синтезе спиртов, и основными продуктами превращения СО является метан и СО<sub>2</sub>.

В ходе реакции превращения синтез-газа в спирты на катализаторах Cu–Co/целлюлоза-350, содержащих участки сопряженных связей  $-(C=C-C=C)-_n$ , происходит более глубокое сопряжение. Параллельно с частичным восстановлением меди и укрупнением частиц кобальта, графитоподобные структуры становятся более совершенными, а их количество растет. Ча-

**Таблица 3.** Состав кислородсодержащих продуктов реакции

T, °C	Содержание, %					
	Cu–Co/целлюлоза-350			Cu–Co/целлюлоза-500		
	K <sub>CO</sub> , %	C <sub>1</sub> ОН	C <sub>2+</sub> ОН	K <sub>CO</sub> , %	C <sub>1</sub> ОН	C <sub>2+</sub> ОН
250	59	23.9	76.1	29	17.4	82.6
270	70	52.3	47.7	45	6.9	93.1

стицы активной фазы композита связаны с системой полисопряжения, образующимися в ходе синтеза катализатора, создавая  $\pi$ -комплексы, что обеспечивает превращение СО в оксигенаты; при этом наблюдается высокое содержание спиртов  $C_{2+}$ .

Работа выполнена в рамках финансирования Программы Президиума РАН № 25 “Фундаментальные аспекты углеводородной энергетики” (тема № 18).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хаджиев С. Н.* // Наногетерогенный катализ. 2016. Т. 1. № 1. С. 3. [Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 6. P. 465.]
2. *Суздальев И. П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: Книжный дом “ЛИБРОКОМ”, 2009. 592 с.
3. *Дзидзигури Э. Л., Сидорова Е. Н., Багдасарова К. А., Земцов Л. М., Карпачева Г. П.* // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 2. С. 342. [Crystallography Reports. 2008. V. 53. № 2. P. 316.]
4. *Хаджиев С. Н., Куликова М. В., Иванцов М. И., Земцов Л. М., Карпачева Г. П., Муратов Д. Г., Бондаренко Г. Н., Окнина Н. В.* // Наногетерогенный катализ. 2016. Т. 1. № 1. С. 63. [Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 6. P. 522.]
5. *Kang X., Zhenghong B., Xingzhen Q., Xinxing W., Liangshu ZH., Kegong F., Minggui L., Yuhan S.* // Chinese J. of Catalysis. 2013. V. 34. P. 116.
6. *Wang J., Chernavskii P. A., Khodakov A. Y., Wang Y.* // J. of Catalysis. 2012. V. 286. P. 51.
7. *Liu G., Niu T., Pan D., Liu F., Liu Y.* // Applied Catalysis A: General. 2014. V. 483. P. 10.
8. *Fang K., Li D., Lin M., Xiang M., Wei W., Sun Y.* // Catalysis Today. 2009. V. 147. P. 133.
9. *Земцов Л. М., Карпачева Г. П., Ефимов М. Н., Муратов Д. Г., Багдасарова К. А.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 6. С. 977. [Polymer Science. Series A. 2006. V. 48. № 6. P. 633.]
10. *Чернавский П. А., Лунин Б. С., Захарян Р. А., Панкина Г. В., Перов Н. С.* // Приборы и техника эксперимента. 2014. № 1. С. 119 [Instruments and Experimental Techniques. 2014. V. 57. № 1. P. 78].
11. *Чернавский П. А., Панкина Г. В., Лунин В. В.* // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 6. С. 605. [Russian Chem. Reviews. 2011. V. 80. № 6. P. 579.]