

УДК 661.666:661.715.3

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ НА УГЛЕРОДЕ

© 2020 г. О. А. Княжева^{1,*}, О. Н. Бакланова^{1,**}, А. В. Лавренов^{1,***}

¹ Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, 644040 Омск, Россия

*e-mail: knyazheva@ihcp.ru

**e-mail: baklanova@ihcp.ru

***e-mail: lavr@ihcp.ru

Поступила в редакцию 14.02.2020 г.

После доработки 29.04.2020 г.

Принята к публикации 15.07.2020 г.

Рассмотрены возможности формирования катализаторов дегидрирования углеводородов, активные центры которых определяются присутствием в их составе непереходных металлов или их оксидов, а исключительно кислородсодержащими функциональными группами, находящимися на поверхности пористого углеродного материала. Показана перспективность применения углеродных катализаторов взамен традиционных металл/металлооксидных систем в реакциях прямого и окислительного дегидрирования пропана и этилбензола.

Ключевые слова: *углерод, функциональные группы, углеродные катализаторы, дегидрирование углеводородов*

DOI: 10.31857/S0023117720060055

Углеродные материалы находят широкое применение в гетерогенном катализе, прежде всего в качестве носителей металлических и оксидных катализаторов различных окислительно-восстановительных процессов. В попытках снизить стоимость, повысить избирательность действия, минимизировать загрязнения окружающей среды целый ряд исследователей занимаются поиском и разработкой твердых систем, не содержащих в своем составе переходных металлов или их оксидов, но достаточно эффективных для практического применения, в частности, в реакциях дегидрирования углеводородов [1]. В качестве основы таких, альтернативных традиционным системам, рассматриваются углеродные материалы с функционализированной поверхностью [1–3]. Углеродные материалы с кислородсодержащими группами на поверхности наряду с дегидрированием углеводородов могут позволять осуществлять реакции дегидратации спиртов, восстановления оксидов азота [4] (табл. 1).

Для получения углеродных катализаторов используют графит, технический углерод, многостенные углеродные нанотрубки, активные угли [2, 3]. Наиболее важными преимуществами углерода при его использовании для получения катализаторов являются устойчивость и стабильность в агрессивных средах, развитая пористость, возможность встраивания гетероатомов непосредственно в структуру углеродного материала.

В работе кратко рассмотрены процессы функционализации углеродных материалов за счет формирования на их поверхности кислородсодержащих групп, даны примеры влияния типа функциональных групп на проявления каталитических свойств.

Способы функционализации поверхности углеродного материала. Окисление — наиболее распространенный способ нанесения функциональных кислородсодержащих групп на поверхность углеродного материала. В результате окислительной обработки на углеродной поверхности формируются кислотные кислородсодержащие группы (фенольные, карбоксильные, лактонные, ангидридные) и основные кислородсодержащие группы (эфирные, карбонильные, хинонные, пиронные), представленные на рис. 1 [4, 5].

Традиционным способом окисления углеродных материалов является жидкофазная функционализация при использовании таких окислительных систем, как минеральные кислоты и смеси на их основе HNO_3 , $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, HClO_4 , и др., KMnO_4 и др. [6–14]. Известно, что обработка минеральными кислотами представляет собой многочасовой (до 24 ч) процесс, осуществляемый при кипячении реакционной массы. Окисление углеродного материала минеральными кислотами приводит к формированию на его поверхности, кислотных кислородсодержащих групп (фенольные, лактонные и карбоксильные группы).

Таблица 1. Газофазные каталитические реакции, протекающие под действием углеродных катализаторов [4]

Каталитическая реакция	Активный центр (тип функциональных групп)	
Окислительное дегидрирование углеводородов	Хинонные группы	
Дегидратация спиртов	Карбоксильные группы	
Восстановление NO _x	Карбоксильные группы	
	Лактонные группы	

Вторая задача при проведении окислительной функционализации углеродных материалов – это определение типа функциональных групп на углеродной поверхности при окислении и количественная оценка. Для количественной оценки кислородсодержащих групп, образующихся на поверхности углеродного материала, наиболее широкое распространение получил метод кис-

лотно-основного титрования, предложенный Боэмом в 60-х годах прошлого столетия [15]. Метод кислотно-основного титрования основан на разнице констант кислотности поверхностных групп и, следовательно, различной силе их взаимодействия с основаниями. В качестве титрантов используют NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃. По взаимо-

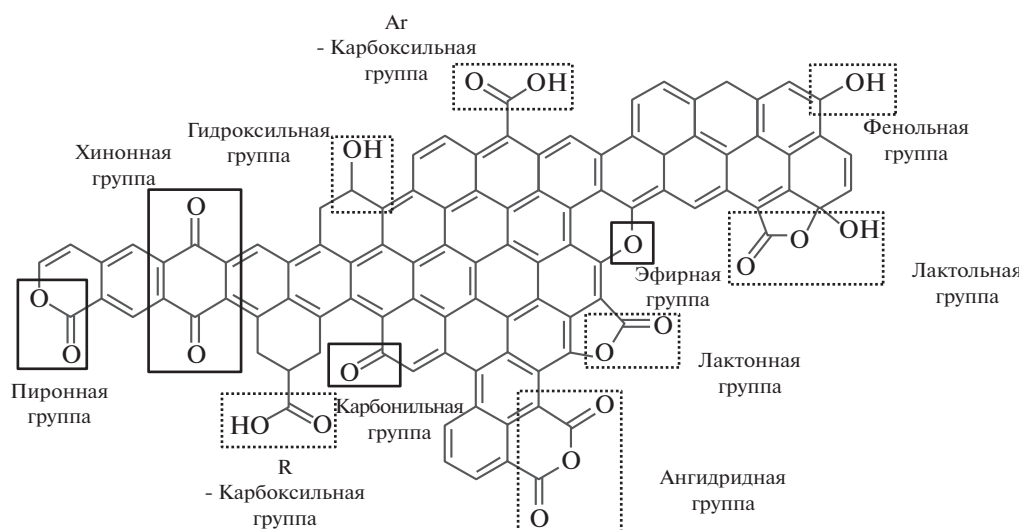
**Рис. 1.** Кислородсодержащие группы, формирующиеся на углеродной поверхности в процессе окисления (пунктирная линия – кислотные кислородсодержащие группы, сплошная – основные кислородсодержащие группы) [5].

Таблица 2. Количество кислотных кислородсодержащих групп, образующихся на поверхности технического углерода [29]

Углеродный образец	Кислотные кислородсодержащие группы, мэкв/г		
	карбоксильные	фенольные	лактонные
N339	0.14	0.29	0.08
N339 после высокотемпературной газификации	~0.00	~0.00	~0.00
N339 после высокотемпературной газификации и газофазного окисления O ₃	0.56	0.79	0.32

действию с гидроксидом натрия определяется общая кислотность поверхности, которая обеспечивается присутствием фенольных, лактонных и карбоксильных групп. Использование карбоната натрия позволяет дифференцировать вклад в кислотность суммы лактонных и карбоксильных групп, а гидрокарбоната — только карбоксильных. Для определения кислородсодержащих групп основного характера, в частности карбонильных, используют растворы этилата или метилата натрия в этаноле или в метаноле соответственно.

В работе [17] показано, что обработка технического углерода марки *Vulcan XC 72R* азотной кислотой при температуре 80°C в течение 24 ч приводит к увеличению содержания карбоксильных, лактонных и фенольных групп в 2–8 раз соответственно. При этом количественное содержание основных групп на углеродной поверхности в процессе окисления остается практически неизменным (0.207–0.231 мэкв/г).

В [18] показано, что при окислении углеродных нанотрубок смесью HNO₃+H₂SO₄ в соотношении 1:3 по массе на их поверхности формируются серосодержащие функциональные группы.

Основными недостатками метода окисления углеродной поверхности минеральными кислотами являются длительность процесса окисления, присутствие в атмосфере токсичных продуктов реакции и разрушение первичной структуры углеродного материала. Вышеперечисленные недостатки процесса обработки углеродных материалов минеральными окислителями могут быть исключены при проведении окисления углеродной поверхности с использованием газофазных окислителей, таких как водяной пар, кислород, озон и др. [19–28]. Использование газофазного окисления углеродного материала, как правило, проводят при температурах выше 700°C. Применение высоких температур при окислении часто приводит к горению углеродного материала и сопровождается разрушением его первоначальной структуры. В работе [29] было проведено высокотемпературное окисление печного технического углерода марки N339 при 1000°C в среде CO₂ с последующей обработкой углеродного материала озон-воздушной смесью с концентрацией озона 0.07%

во вращающемся реакторе при температуре 20°C. Для окисленных углеродных образцов методом кислотно-основного титрования было определено количество кислотных кислородсодержащих групп, образующихся на поверхности технического углерода. Результаты представлены в табл. 2.

Авторами показано, что процесс предварительного высокотемпературного окисления технического углерода сопровождается удалением кислородсодержащих групп, находящихся на углеродной поверхности и выгоранием аморфной части технического углерода. Вторая стадия газофазного окисления технического углерода озон-воздушной смесью при 20°C приводит к формированию на его поверхности фенольных и карбоксильных групп в количестве 0.79 и 0.56 мэкв/г соответственно.

Другим способом окисления углеродных материалов является их механическая активация (МА) в окислительной среде.

В работе [30] проведена МА синтетического графита (удельная поверхности 3 м²/г) в высокоэнергетической планетарной мельнице АГО-2 в окислительной среде в течение 1–60 мин при ускорении мелющих тел 100 g. Установлено, что при механической активации графита в течение 7–12 мин удельная поверхность увеличивается до 427–460 м²/г. Дальнейшее увеличение времени МА до 60 мин приводит к снижению удельной поверхности до 230–250 м²/г.

Методом инфракрасной (ИК) спектроскопии проведена качественная оценка кислородсодержащих групп, образующихся на поверхности графита в процессе механической активации. На рис. 2 представлены ИК-спектры исходного синтетического графита и графита после механической активации.

Авторами показано, что в ИК-спектре исходного графита (рис. 2, спектр — 0 мин) наблюдается малоинтенсивная полоса поглощения (п.п.) при 1574 см⁻¹, относящаяся к симметричным продольным валентным колебаниям связей —C=C ароматических колец. Также в ИК-спектре графита присутствует п.п. при 859 см⁻¹, соответствующая деформационным колебаниям связей —

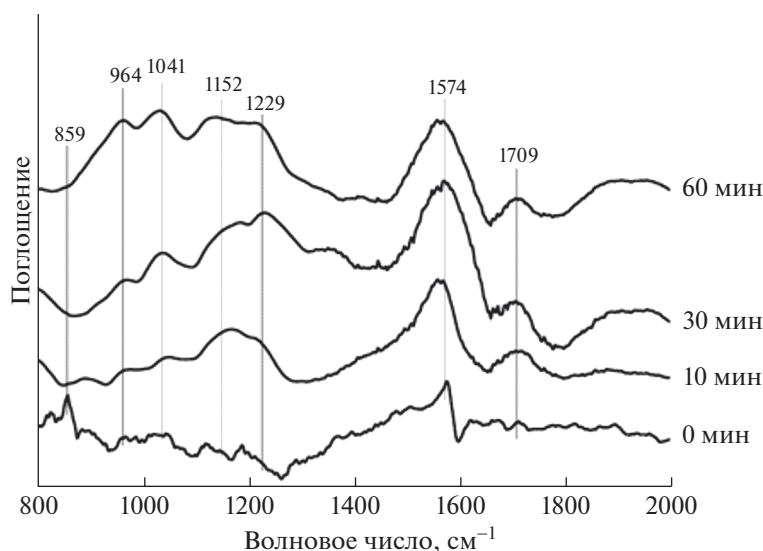


Рис. 2. ИК-спектры графита и МА графита при ускорении мелющих тел 100 g [30].

C=C—H в ароматических структурах. В ИК-спектрах механоактивированных образцов (рис. 2, спектры 10, 30 и 60 мин) данная п.п. исчезает и регистрируются новые п.п., отвечающие колебаниям связей кислородсодержащих функциональных групп. Так, интенсивные п.п. в спектральной области 1000–1180 см^{-1} относятся к валентным колебаниям связей —C—O в спиртовых и фенольных функциональных группах. В ИК-спектрах проявляется интенсивная п.п. при 1229 см^{-1} , которая относится к валентным колебаниям связи —C—O—C в простых эфирах и лактонах. Кроме того, в ИК-спектрах регистрируется хорошо выраженная п.п. при 1709 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связи —C=O. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что в процессе МА графита в атмосфере воздуха при ускорении мелющих тел 100 g в течение

10–60 мин происходит окисление поверхности графита, сопровождающееся появлением дополнительных фенольных, лактонных и карбонильных групп.

В [30] приведены результаты количественного определения по методике Бозма содержания кислотных кислородсодержащих функциональных групп на поверхности для исходного графита и механоактивированных образцов. Результаты представлены в табл. 3, из которой видно, что кислородсодержащие функциональные группы практически отсутствуют на поверхности исходного графита.

После проведения МА на воздухе суммарное количество кислородсодержащих групп монотонно возрастает до 0.8 мэкв/г при увеличении времени МА от 5 до 60 мин. В статьях [31, 32] описаны результаты изменения состава и структуры технического углерода (ТУ) после проведения механической активации ТУ в окислительной среде. В статьях рассмотрены процессы изменения состава и структуры исследуемых объектов, включая поверхностные слои. Проведена механическая активация технического углерода марки N 375 в окислительной среде при использовании в качестве мелющих тел стальных шаров с диаметрами 2, 5 и 8 мм, ускорении мелющих тел 30, 60 и 100 g и времени МА 5 мин. Механоактивированные образцы технического углерода были изучены методом ИК-спектроскопии. На рис. 3 представлены ИК-спектры технического углерода до и после механической активации, видно, что в спектральной области 1000–1200 см^{-1} проявляются полосы поглощения (п.п.), соответствующие валентным колебаниям связей —C—O в фенольных и спиртовых структурах.

Таблица 3. Суммарное количество кислотных кислородсодержащих групп на поверхности механоактивированного графита [30]

Время механической активации, мин	Суммарное количество кислотных кислородсодержащих групп, мэкв/г
Исходный графит	0.02
5	0.45
10	0.55
20	0.47
30	0.65
40	0.75
50	0.75
60	0.80

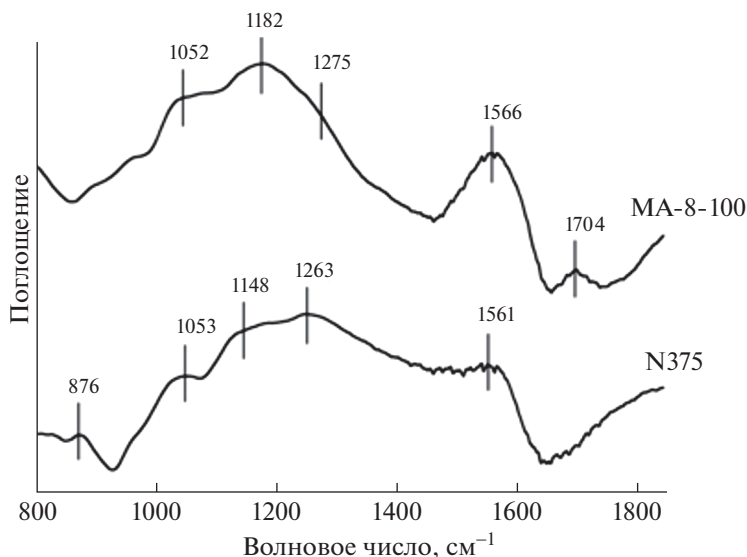


Рис. 3. ИК-спектры коммерческого технического угля N375 и образца MA-8-100, полученного в процессе механической активации N375 [32].

В спектральной области $1200\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ исследуемых механоактивированных образцов регистрируются п.п., отвечающие валентным колебаниям связей —C—O в эфирных и лактонных структурах. Наблюдаемые п.п. в спектральной области $1540\text{--}1590\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям связей —C=C в ароматическом кольце сопряженных систем. В спектральной области $1680\text{--}1720\text{ см}^{-1}$ регистрируется п.п., которая относится к валентным колебаниям связей —C=O карбонильной группы, сопряженной с ароматическим кольцом.

Далее механоактивированные образцы технического угля были проанализированы методом кислотно-основного титрования и установлено, что в процессе механической активации технического угля на его поверхности образуются кислородсодержащие функциональные группы в количестве $0.21\text{--}0.34\text{ мэкв/г}$.

Авторами [32] проведен анализ пористой структуры механоактивированного технического угля и установлено, что с увеличением интенсивности режимов МА удельная поверхность возрастает, а величина суммарного объема пор и объема мезопор снижается. Исследование механоактивированных образцов ТУ методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показало, что механическая активация технического угля при интенсивности энергетического воздействия более 7 Вт/г приводит к разрушению агломератов и агрегатов и появлению мелких частиц размером $2\text{--}5\text{ нм}$.

Количественный анализ функциональных групп на углеродной поверхности с использованием методов термoproграммируемой десорбции CO и CO₂ и

рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В последние годы для количественного анализа функциональных групп на углеродной поверхности расширяется использование термопрограммируемой десорбции оксида углерода и диоксида углерода (ТПД-CO и CO₂), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и дифференциального термического анализа.

При использовании метода ТПД-CO и CO₂ [34] углеродный образец нагревают в вакууме, после чего летучие продукты распада (CO и CO₂) отщепившихся функциональных групп анализируют масс-спектрометрически. В табл. 4 представлены поверхностные кислородсодержащие группы на углеродной поверхности и летучие продукты разложения по данным ТПД-CO и CO₂ [4, 33, 34].

По данным ТПД, пик CO₂ формируется при температурах $75\text{--}375$ и $165\text{--}625^\circ\text{C}$ в результате разложения карбоксильных, лактонных и ангидридных групп соответственно. Пик CO образуется в результате разложения в диапазоне температур $675\text{--}955^\circ\text{C}$ следующих групп: фенольных, эфирных, кетонных, хинонных групп (табл. 4) [33].

В работе [35] была проведена функционализация активного угля (АУ) (*Ajinomoto Fine-Tech*) методом обработки АУ азотной кислотой в течение 3 ч при температуре 90°C (АУ-HNO₃). Окисленный активный уголь был исследован методами ТПД-CO и CO₂ и кислотно-основным титрованием по Боэму. Результаты кислотно-основного титрования исходного и окисленного образцов, приведенные в табл. 5, свидетельствуют о том, что в процессе окисления активного угля азотной кислотой ко-

Таблица 4. Температурные интервалы разложения кислородсодержащих групп на углеродной поверхности по данным ТПД-СО и СО₂

Кислородсодержащие группы на углеродной поверхности	Летучий продукт при разложении по данным ТПД-СО-СО ₂	Температурный интервал разложения кислородсодержащих групп, °С
Карбоксильные	СО ₂	175–225
Лактонные	СО ₂	325–375
Фенольные	СО	575–675
Карбонильные	СО	775–875
Ангидридные	СО + СО ₂	325–375
Эфирные	СО	675
Хинонные	СО	775–875

Таблица 5. Результаты кислотно-основного титрования по Боэму и ТПД-СО и СО₂, для исходного и функционализированного АУ [35]

Образец	Титрование по Боэму		ТПД-СО и СО ₂	
	суммарное количество кислотных групп, ммоль/г	карбоксильные группы, ммоль/г	СО, ммоль/г	СО ₂ , ммоль/г
АУ	0.35	0.09	0.88	0.32
АУ-ННО ₃	3.38	2.03	3.42	2.34

личество кислотных групп на углеродной поверхности увеличивается в 9.6 раза.

Результаты кислотно-основного титрования согласуются с результатами ТПДСО и СО₂, согласно которым количество СО₂, являющегося продуктом разложения ангидридных, карбоксильных и лактонных групп, для окисленных образцов увеличивается в 7 раз. Результаты ТПД СО и СО₂ иллюстрируют и тот факт, что в процессе окисления активных углей азотной кислотой на углеродной поверхности образуются основные группы: карбонильные, эфирные и хинонные, о чем свидетельствует увеличение количества СО в 4 раза.

Известно, что метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) позволяет исследовать элементный состав, химическое и электронное состояния атомов на углеродной поверхности [36–42]. Из спектров РФЭС могут быть получены соотношения атомов кислорода и углерода на поверхности. Более детальную информацию о поверхностных функциональных группах можно получить из разложения 1s сигналов кислорода или углерода. В работе [37] методом РФЭС было определено атомное соотношение О/С активного угля, которое составило 0.029. Авторы разложили сигналы 1s и 1s. Установлено, что в спектре углерода кроме основной линии с энергией 284.5 эВ, соответствующей –С=С-связям графита, авторы выделили еще четыре линии, относящиеся к кислородсодержащим группам: 286.0 эВ (–С–О – фенолы и эфиры), 287.0 эВ

(–С=О – карбонильные группы), 288.5 эВ (–СОО – карбоксильные, ангидридные и сложноэфирные группы) и 290.5 эВ (π–π*-переход на поверхности графита). Пять различных энергий связи авторы выделили в спектре кислорода: 530.0 эВ (неорганический кислород), 531.5 эВ (–С=О – карбонильные и хинонные группы), 532.9 эВ (–С–О – фенолы и лактонные), 533.9 эВ (–С=О – карбоксильные группы) и 536.0 эВ (адсорбированная вода).

В работе [43] описана методика оценки степени функционализации углеродной поверхности при использовании дифференциального термического анализа (ДТА). Авторами было проведено окисление многостенных углеродных нанотрубок марки “Таунит-М” раствором КМnО₄. Исходный и окисленные образцы были исследованы методом синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter фирмы Netzsch. Во время измерений камера образца продувалась воздухом с расходом 30 мл/мин, камера термовесов – инертным газом (аргон) с расходом 10 мл/мин. Температурная программа включала в себя выдержку при температуре 30°С в течение 10 мин, нагрев от 30 до 900°С со скоростью 10°С/мин и охлаждение образцов до комнатной температуры со скоростью 15°С/мин. Полученные результаты показали, что исходный углеродный материал устойчив к термическому разложению на воздухе в интервале температур 25–440°С, а для окисленного материала “Таунит-М” на ТГ-кривой наблюдаются 3 температурных интервала снижения массы образца. Первый – в ин-

Таблица 6. Каталитические свойства традиционных и углеродных катализаторов в реакции дегидрирования пропана (условия реакции: температура 600°C, C₃H₈: N₂ = 1 : 19)

Катализатор	S _{ВЕТ} , м ² /г	Скорость подачи пропана, мл/мин	Степень превращения пропана, %	Селективность образования пропилена, %	Время “жизни” катализатора, ч	Источник
CrO _x /Al ₂ O ₃	130	30	41.8	89.8	4	[43]
Pt/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	220	50	47.3–25.9	92	10	[44]
ОМС-1	624	40	69.3–44.5	85.1	100	[46]
НОМС	675	40	20.1–10.3	66.1	50	[47]
СОМС	758	40	22.6–12.1	95.1	50	[47]
МСО	310	40	32.9–21.2	66.3	50	[48]
ВМС	690	20	33.9	84.6	24	[49]
NPC	908	20	18.6	88.0	24	[49]
PMC	679	20	37.1	89.2	24	[49]
1%P/CMK	1338	20	28	88.0	24	[50]
CMSC-3-700	1400	20	41.3–24.7	93.5	10	[51]
so-MWCNTs	134	20	11.2–5.8	87.9	4	[52]

тервале температур 25–150°C связан с удалением адсорбированной воды, второй интервал температур 150–320°C соответствует декарбоксилированию функционализированных групп на поверхности УНТ, третий интервал температур от 320 до 400°C, по мнению авторов, может быть связан с отщеплением гидроксильных групп.

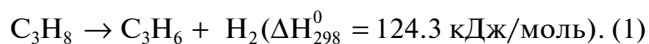
Таким образом, анализ литературы показал возрастающий интерес к разработке методик окисления различных углеродных материалов: графита, углеродных нанотрубок, активного угля, технического углерода и др. и привлечению широкого спектра физико-химических методов для оценки качественного и количественного состава функционального покрова углеродной поверхности.

Каталитические свойства функционализированных углеродных материалов в реакции дегидрирования пропана. В настоящее время широкое использование в процессах дегидрирования алканов получили нанесенные катализаторы состава CrO_x/Al₂O₃ и Pt-Sn/MgAlO₄, которые являются достаточно эффективными и селективными [43, 44]. Однако применение соединений хрома в качестве катализатора может приводить к загрязнению окружающей среды, а катализаторы на основе платины имеют высокую стоимость, что ограничивает их использование [2, 3]. В связи с этим поиск эффективных каталитических систем, отличающихся экологической чистотой и низкой стоимостью, по-прежнему является актуальной задачей.

В последнее время увеличилось количество исследований, посвященных решению задачи получения углеродных материалов, на поверхно-

сти которых находятся кислотные и основные кислородсодержащие функциональные группы так называемых углеродных катализаторов. В многочисленных публикациях показано, что подобные углеродные катализаторы проявляют высокую эффективность и селективность в реакциях дегидрирования алканов [45–51]. В табл. 6 представлены результаты исследования реакции дегидрирования пропана с использованием традиционных (хром- или платинсодержащих) и углеродных катализаторов, представляющих собой углеродные материалы с функционализированной поверхностью [57, 58].

Известно [59], что реакция прямого дегидрирования пропана – это эндотермический процесс (1), поэтому для достижения максимальной конверсии пропана данный процесс проводят при высокой температуре (550–700°C):



В статье [46] описана методика синтеза методом самосборки (*self-assembly*) упорядоченного мезопористого углерода ОМС-1, согласно которой резорцин, формальдегид и цеолитная матрица F127 (*Pluronic F127*) смешиваются с этанолом в водно-кислом растворе с последующим низкотемпературным автоклавированием и карбонизацией. Для синтезированного углеродного образца, обозначенного в табл. 6 ОМС-1, методом РФЭС был исследован химический состав поверхности и показано, что в спектре кислорода O1s можно выделить три энергии связи 531.1 эВ (–C=O – карбонильные и хинонные группы), 532.9 эВ (–C–O – фенолы и лактонные) и 535.1 эВ (адсорбированная вода). Суммарное количество кислорода по данным РФЭС составило 6.7%. Бы-

ли проведены каталитические испытания мезопористого углерода ОМС-1 и установлено, что данный углеродный материал (табл. 6) проявляет высокую каталитическую активность в реакции прямого дегидрирования пропана. Начальная конверсия пропана при использовании мезопористого углерода ОМС-1 в качестве катализатора при температуре реакции 600°C составляет 69.3%. После работы катализатора в течение 100 ч конверсия пропана снизилась до 44.5% при селективности пропилена 85.1%. Выход пропилена при использовании мезопористого углерода ОМС-1 в качестве катализатора 38 мас. %, сопоставим с результатами, полученными при использовании нанесенных катализаторов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Установлено, что высокая каталитическая активность углеродных катализаторов в реакции дегидрирования алканов обусловлена присутствием групп $-\text{C}=\text{O}$, входящих в состав карбонильных и хинонных групп на углеродной поверхности, которые являются в данной реакции активными центрами.

В работе [47] авторами были приготовлены упорядоченные мезопористые угли (образцы НОМС и СОМС, табл. 6) методом самосборки по рецептуре, аналогичной ОМС-1, согласно которой резорцин, формальдегид и цеолитная матрица F127 смешивались с лимонной кислотой.

Авторами показано, что лимонная кислота играет ключевую роль при формировании пористой структуры углеродного материала, поскольку карбоксильные группы лимонной кислоты улучшают взаимодействие между резорцином, формальдегидом и матрицей F127. Последующая стадия карбонизации позволяет получить углеродный материал (образец СОМС табл. 6) с развитой удельной поверхностью 758 м²/г и однородной пористой структурой с размером пор 5 нм. Методом РФЭС авторы исследовали химический состав углеродных образцов НОМС и СОМС и обнаружили, что в спектре кислорода O1s можно выделить четыре энергии связи: 531.1 эВ ($-\text{C}=\text{O}$ – карбонильные и хинонные группы), 532.9 эВ ($-\text{C}-\text{O}$ – фенолы и лактонные) и 533.3 эВ ($-\text{C}-\text{O}$ в сложных эфирах и ангидридах), и 535.4 эВ (адсорбированная вода). Суммарное содержание кислорода в образцах НОМС и СОМС по данным РФЭС составило 4.0 и 4.6% соответственно. Установлено, что концентрация карбонильных и хинонных групп $-\text{C}=\text{O}$ находится на уровне 0.4%. Результаты, полученные методом РФЭС, согласуются с результатами каталитических испытаний, представленных в табл. 6, из которой видно, что углеродный катализатор СОМС, содержащий наибольшее количество карбонильных и хинонных групп, показал более высокую каталитическую активность и долгосрочную стабильность по сравнению с углеродным катализатором

НОМС. Для углеродного катализатора СОМС конверсия пропана составляет 22.6% и селективность по пропилену 95.1%.

Анализируя приведенные результаты, можно заключить, что каталитические свойства углеродных катализаторов в значительной степени определяются природой и количеством функциональных групп на его поверхности. В работах [48, 49] была показана взаимосвязь между введением гетероатомов (N, P и B), образованием кислородсодержащих групп на поверхности углеродного катализатора и их каталитическими свойствами в реакции прямого дегидрирования пропана (табл. 6). Установлено, что выбор гетероатомов очень важен, поскольку введение гетероатомов P и B способствует увеличению количества групп $-\text{C}=\text{O}$ на углеродной поверхности.

Авторам работы [50] удалось обнаружить, что обработка фосфорной кислотой активного угля способствует образованию на его поверхности не только кислородсодержащих групп, в частности $-\text{C}=\text{O}$, но и функциональных групп $-\text{P}=\text{O}$, которые могут выступать дополнительно активными центрами для реакции прямого дегидрирования пропана. В статье [51] в качестве углеродного катализатора (CMSC-3-700, табл. 6) был использован пористый углеродный материал с микро-, мезо- и макропорами, полученный щелочной активацией скорлупы ореха китайского каштана *Castanea mollissima* и карбонизацией при температурах 700 и 800°C. При сопоставлении результатов РФЭС и каталитических свойств углеродных катализаторов, карбонизованных при 700 и 800°C, показано, что углеродный катализатор, полученный при 700°C (CMSC-3-700), проявляет высокую каталитическую активность в течение 10 ч, обеспечивая конверсию пропана на уровне 41.3–24.7% при селективности 93.5%. Проведение карбонизации углеродного материала при 800°C каталитическая активность углеродного катализатора снижается. Авторы объясняют снижение каталитической активности углеродного катализатора при повышении температуры карбонизации до 800°C уменьшением количества карбонильных групп на углеродной поверхности.

Для ответа на вопрос, какие кислородсодержащие группы выступают в качестве активных центров, авторами работы [53] был разработан последовательный способ окисления многостенных углеродных нанотрубок (MWCNT). Количественное определение кислородсодержащих групп на углеродной поверхности проводили методами ТПД и РФЭС. Установлено, что каталитические свойства окисленного образца многостенных углеродных нанотрубок (MWCNT, табл. 6) зависят от количественного соотношения карбонильных и хинонных кислородсодержащих групп. Проведенные исследования подтверждают, что при исполь-

зовании окисленных углеродных материалов в качестве углеродных катализаторов активными центрами в реакции прямого дегидрирования пропана являются карбонильные группы C=O .

Реакция окислительного дегидрирования этилбензола. Углеродные катализаторы широко используются также в реакциях окислительного дегидрирования этилбензола [53–58]. Показано [58], что многие функционализированные углеродные материалы могут эффективно катализировать реакцию окислительного дегидрирования этилбензола. Установлено, что выход стирола при использовании углеродных катализаторов находится на уровне 55–62%, что сопоставимо с традиционными железооксидными катализаторами.

В работе [59] обнаружена линейная корреляция между каталитической активностью углеродного катализатора и соотношением функциональных групп на углеродной поверхности: карбонильные/хинонные. Показано, что окислительное дегидрирование этилбензола в присутствии углеродного катализатора протекает по механизму Марса – Ван-Кревелена, где каталитическая активность катализатора определяется окислительно-восстановительной способностью кислорода на углеродной поверхности. Авторами установлено, что на первой стадии происходит адсорбция углеводорода на углеродном катализаторе, далее протекает реакция дегидрирования на активных центрах, в качестве которых выступают группы C=O , входящие состав хинонных и карбонильных групп, и происходит их переход в гидроксильные группы. Присутствующий в реакции свободный кислород диссоциирует на базальную плоскость графитоподобных слоев и взаимодействует с гидроксильными группами с образованием хиноидных групп и воды, которая в дальнейшем десорбируется. Кроме окислительного дегидрирования этилбензола аналогичный механизм реакции в присутствии углеродного катализатора имеет окислительное дегидрирование 1-бутена в бутadiен [60], пропана в пропилен [61], этана в этилен [62].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Углеродные материалы (графит, активные угли, технический углерод, углеродные нанотрубки) могут быть использованы в качестве основы для формирования катализаторов дегидрирования углеводородов путем окисления в условиях химической обработки или энергетического воздействия.

Наиболее известный и распространенный метод функционализации поверхности углеродных материалов — это их обработка неорганическими окислителями, прежде всего минеральными кислотами. Кроме того, для окисления углеродных материалов используется механическая активация

в воздушной среде, преимуществом которой является более тонкое регулирование степени окисления при сохранении исходной структуры углеродного материала.

Каталитическая активность в реакциях дегидрирования углеводородов зависит от природы и количества кислородсодержащих групп, расположенных на поверхности углеродных материалов. При этом каталитически активными центрами являются карбонильные и хинонные группы.

В реакциях дегидрирования пропана и окислительного дегидрирования этилбензола углеродные катализаторы обладают активностью, которая сопоставима с активностью нанесенных платиновых, хромсодержащих и железооксидных катализаторов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119050790074-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen D.J., Wang Y.T., Klankermayer J.* // *Angew Chem, Int Ed.* 2010. V. 49. P. 9475.
2. *Hu Z.-P., Yang D., Wang Z., Yuan Z.-Y.* // *Chin. J. Catal.* 2019. V. 40. P. 1233.
3. *Sun X., Wang R., Su D.* // *Chin. J. Catal.* 2013. V. 34. P. 508.
4. *Figueiredo J.L., Pereira M.F.R.* // *Catal Today.* 2010. V. 150. P. 2.
5. *deClippel F., Dusselier M., Van de Vyver S., Peng L., Jacobs P.A., Sels B.F.* // *Green Chem.* 2013. V. 15. P. 1398.
6. *Kyotani T., Nakazaki S., Xu W.-H., Tomita A.* // *Carbon.* 2001. V. 39. P. 782.
7. *Rosca I.D., Watari F., Uo M., Akasaka T.* // *Carbon.* 2005. V. 43. P. 3124.
8. *Wang Z., Shirley M.D., Meikle S.T.* // *Carbon.* 2009. V. 47. P. 73.
9. *Ovejero G., Sotelo J.L., Romero M.D.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45. P. 2206.
10. *Glebova N.V., Nechitailov A.A.* // *Technical Physics Letters.* 2010. V. 36. № 10. P. 878.
11. *Datsyuk V., Kalyva M., Papagelis K.* // *Carbon.* 2008. V. 46. P. 833.
12. *Mazov I., Kuznetsov V.L., Simonova I.A.* // *Applied Surface Science.* 2012. V. 258. P. 6272.
13. *Rasheed A., Howe J.Y., Dadmun M.D., Britt P.F.* // *Carbon.* 2007. V. 45. P. 1072.
14. *Osorio A.G., Silveira I.C.L., Bueno V.L., Bergmann C.P.* // *Applied Surface Science.* 2008. V. 255. P. 2485.
15. *Boehm H.P.* // *Carbon.* 1994. V. 32. P. 759.
16. *Schönherr J., Buchheim J.R., Scholz P., Adelhelm P.* // *Journal of Carbon Research.* 2018. V. 4. P. 2.
17. *Carmo M., Linardi M., Guilherme J., Poco R.* // *Applied Catalysis A: General.* 2009. V. 355. P. 132.

18. Lin T., Bajpai V., Ji T., Dai L. // Aust. J. Chem. 2003. V. 56. P. 635.
19. Smith Jr.M.R., Hedges S.W., La Count R. // Carbon. 2003. V. 41. P. 1221.
20. Huang J.-Q., Zhang Q., Zhao M.-Q., Wei F. // Carbon. 2010. V. 48. P. 1441.
21. Ran M., Sun W., Liu Y. // Journal of Solid State Chemistry. 2013. V. 197. P. 517.
22. Ajayan P.M., Ebbesen T.W., Ichihashi T. // Nature. 1993. V. 362. P. 522.
23. Yao V., Lordi S.X.C., Ma E. // J. Mater. Res. 1998. V. 13. P. 2432.
24. Solhy A., Machado B.F., Beausoleil J. // Carbon. 2008. V. 46. P. 1194.
25. Cataldo F.A. // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2008. V. 16. P. 1.
26. Simmons J.M., Nichols B.M., Baker S.E. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 7113.
27. Peng K., Liu L.-Q., Li H. // Carbon. 2011. P. 70.
28. Tang L.-C., Zhang H., Han J.-H. // Composites Science and Technology. 2011. V. 72. P. 7.
29. Kokhanovskaya O.A., Likholobov V.A. // AIP Conference Proceedings. 2019. V. 2143. P. 20032.
30. Baklanova O.N., Drozdov V.A., Lavrenov A.V., Vasilevich A.V., Muromtsev I.V., Trenikhin M.V., Arbuzov A.B., Likholobov V.A., Gorbunova O.V. // J. Alloy. Comp. 2015. V. 646. P. 145.
31. Бакланова О.Н., Княжева О.А., Лавренов А.В., Пьянова Л.Г., Пучков С.С., Кудря Е.Н., Арбузов А.Б., Митряева Н.С., Русских Г.С. // Журнал прикладной химии. Т. 90. № 12. С. 1654. [Russian Journal of Applied Chemistry, 2017, vol. 90. P. 1982. DOI:]. <https://doi.org/10.1134/S1070427217120138>
32. Baklanova O.N., Knyazheva O.A., Lavrenov A.V., Drozdov V.A., Trenikhin M.V., Arbuzov A.B., Kuznetsova Yu.V., Rempel A.A. // Microporous and Mesoporous Materials. 2019. V. 279. P. 193.
33. Figueiredo J., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Órfão J.J.M. // Carbon. 1999. V. 37. P. 1379.
34. Ferjancic Z., Matovic R., Bihelovic F. // J. Serb. Chem. Soc. 2011. V. 76. P. 757.
35. Mahardiani L., Saputro S., Baskoro F., Zinki N.M., Taufiq M. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2019. V. 578. P. 012003.
36. Полянская Е.М., Таран О.П. // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2017. № 10. С. 6.
37. Rey A., Faraldos M., Bahamonde A., Casas J.A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 8166.
38. Zhou J.-H., Dui Z.-J., Zhu J., Li P., Chen D., Dai Y.-C., Yuan W.-K. // Carbon. 2007. V. 45. P. 785.
39. Keleme S.R., Freund H. // Energy Fuels. 1988. V. 2. P. 111.
40. Georgiou P., Walton J., Simtzis J. // Electrochimica Acta. 2010. V. 55. P. 1207.
41. Desimoni E., Casella G.L., Morone A., Salvi A.M. // Surf. Interface Anal. 1990. V. 15. P. 627.
42. Rosenthal D., Ruta M., Schlögl R., Kiwi-Minsker L. // Carbon. 2010. V. 48. P. 1835.
43. Jiang F., Zeng L., Li S., Liu G., Wang S., Gong J. // ACS Catal. 2014. V. 5. P. 438.
44. Nawaz Z. // Rev. Chem. Eng. 2015. V. 31. P. 413.
45. Sun Y.-P., Fu K., Lin Y., Huang W. // Acc. Chem. Res. 2002. V. 35. P. 1096.
46. Liu L., Deng Q.F., Agula B., Zhao X., Ren T.Z., Yuan Z.Y. // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 8334.
47. Liu L., Deng Q.F., Agula B., Ren T.Z., Liu Y.P., Zhaorigetu B., Yuan Z.Y. // Catal. Today. 2012. V. 186. P. 35.
48. Liu L., Deng Q.F., Liu Y.P., Ren T.Z., Yuan Z.Y. // Catal. Commun. 2011. V. 16. P. 81.
49. Song Y., Liu G., Yuan Z.Y. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 94636.
50. Hu Z.P., Zhao H., Chen C., Yuan Z.Y. // Catal. Today. 2018. V. 316. P. 214.
51. Hu Z.P., Zhang L.F., Wang Z., Yuan Z.Y. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2018. V. 93. P. 3410.
52. Li L., Zhu W., Liu Y., Shi L., Liu H., Ni Y., Liu S., Zhou H., Liu Z. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 56304.
53. Mestl G., Maksimova N., Keller N., Roddatis V., Schlögl R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 40. P. 2066.
54. Keller N., Maksimova N., Roddatis V., Schuler M., Mestl G., Butenko Y., Kuznetsov V., Schlögl R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. P. 1885.
55. Su D., Maksimova N., Delgado J., Keller N., Mestl G., Ledoux M., Schlögl R. // Catalysis Today. 2005. V. 102–103. P. 110–114.
56. Su D., Maksimova N., Mestl G., Kuznetsov V., Keller V., Schlögl R., Keller N. // Carbon. 2007. V. 45. P. 2145.
57. Zhang J., Su D., Zhang A., Di W., Schlogl R., Hebert C. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 7319.
58. Yu D.S., Nagelli E., Du F., Dai L.M. // J. Phys. Chem. Lett. 2010. V. 1. P. 2165.
59. Pereira M.F.R., Órfão J.J.M., Figueiredo J.L. // Appl. Catal. A. 1999. V. 184. P. 153.
60. Liu X., Su D., Schlögl R. // Carbon. 2008. V. 46. P. 547.
61. Frank B., Zhang J., Blume R., Schlögl R., Su D. // Angew. Chem. Int. E. 2009. V. 48. P. 6913.
62. Frank B., Morassutto M., Schomacker R., Schlögl R., Su D. // Chem-Cat Chem. 2010. V. 2. P. 644.