

УДК 661.666:661.715.3

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ НА УГЛЕРОДЕ

© 2020 г. О. А. Княжева<sup>1,\*</sup>, О. Н. Бакланова<sup>1,\*\*</sup>, А. В. Лавренов<sup>1,\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> 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, многослойные 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 катаитических 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, пирановые), 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  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ , и др.,  $\text{KMnO}_4$  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 катализитические реакции, протекающие под действием углеродных катализаторов [4]

Каталитическая реакция	Активный центр (тип функциональных групп)
Окислительное дегидрирование углеводородов	Хинонные группы
Дегидратация спиртов	Карбоксильные группы
Восстановление NOx	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 Боном 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  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ . 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, мэkv/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 мэkv/г).

В [18] показано, что при окислении углеродных нанотрубок смесью  $HNO_3+H_2SO_4$  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  $CO_2$  с последующей обработкой углеродного материала озоновоздушной 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.

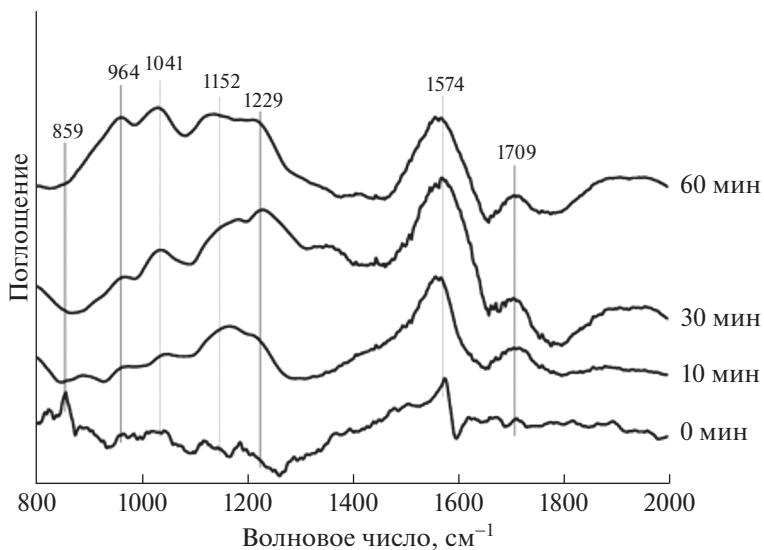
Авторами показано, что процесс предварительного высокотемпературного окисления технического углерода сопровождается удалением кислородсодержащих групп, находящихся на углеродной поверхности и выгоранием аморфной части технического углерода. Вторая стадия газофазного окисления технического углерода озоновоздушной смесью при 20°C приводит к формированию на его поверхности фенольных и карбоксильных групп в количестве 0.79 и 0.56 мэkv/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 м<sup>2</sup>/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 м<sup>2</sup>/г. Дальнейшее увеличение времени МА до 60 мин приводит к снижению удельной поверхности до 230–250 м<sup>2</sup>/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<sup>-1</sup>, относящаяся к симметричным продольным валентным колебаниям связей  $-C=C-$  ароматических колец. Также в ИК-спектре графита присутствует п.п. при 859 см<sup>-1</sup>, соответствующая деформационным колебаниям связей –



**Рис. 2.** ИК-спектры графита и МА графита при ускорении мелющих тел 100 г [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  $\text{cm}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям связей —C—O в спиртовых и фенольных функциональных группах. В ИК-спектрах проявляется интенсивная п.п. при 1229  $\text{cm}^{-1}$ , 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  $\text{cm}^{-1}$ , 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 г в течение

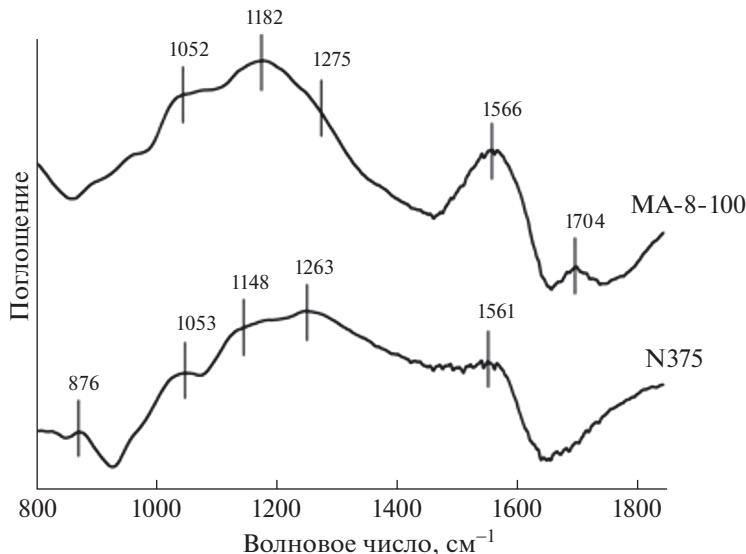
**Таблица 3.** Суммарное количество кислотных кислородсодержащих групп на поверхности механоактивированного графита [30]

Время механической активации, мин	Суммарное количество кислотных кислородсодержащих групп, мэkv/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

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 кислотных кислородсодержащих групп монотонно возрастает до 0.8 мэkv/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 г 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  $\text{cm}^{-1}$  проявляются полосы поглощения (п.п.), соответствующие валентным колебаниям связей —C—O в фенольных и спиртовых структурах.



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

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

Далее механоактивированные образцы технического углерода были проанализированы методом кислотно-основного титрования и установлено, что в процессе механической активации технического углерода на его поверхности образуются кислородсодержащие функциональные группы в количестве 0,21–0,34 мэкв/г.

Авторами [32] проведен анализ пористой структуры механоактивированного технического углерода 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 углерода при интенсивности энергетического воздействия более 7 Вт/г приводит к разрушению агломератов и агрегатов и появлению мелких частиц размером 2–5 нм.

*Количественный анализ функциональных групп на углеродной поверхности с использованием методов термопрограммируемой десорбции CO и CO<sub>2</sub> и*

*рентгеновской фотозелектронной спектроскопии.* В последние годы для количественного анализа функциональных групп на углеродной поверхности расширяется использование термопрограммируемой десорбции оксида углерода и диоксида углерода (ТПД-СО и СО<sub>2</sub>), рентгеновской фотозелектронной спектроскопии (РФЭС) и дифференциального термического анализа.

При использовании метода ТПД-СО и СО<sub>2</sub> [34] углеродный образец нагревают в вакууме, после чего летучие продукты распада (CO и CO<sub>2</sub>) отщепившихся функциональных групп анализируют масс-спектрометрически. В табл. 4 представлены поверхностные кислородсодержащие группы на углеродной поверхности и летучие продукты разложения по данным ТПД-СО и СО<sub>2</sub> [4, 33, 34].

По данным ТПД, пик CO<sub>2</sub> формируется при температурах 75–375 и 165–625°C в результате разложения карбоксильных, лактонных и ангидридных групп соответственно. Пик CO образуется в результате разложения в диапазоне температур 675–955°C следующих групп: фенольных, эфирных, кетонных, хинонных групп (табл. 4) [33].

В работе [35] была проведена функционализация активного угля (АУ) (*Ajinomoto Fine-Techno*) методом обработки АУ азотной кислотой в течение 3 ч при температуре 90°C (АУ-HNO<sub>3</sub>). Окисленный активный уголь был исследован методами ТПД-СО и СО<sub>2</sub> и кислотно-основным титрованием по Ботэму. 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 CO<sub>2</sub>

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

**Таблица 5.** Результаты кислотно-основного титрования по Боэму и ТПД-СО и CO<sub>2</sub>, для исходного и функционализированного АУ [35]

Образец	Титрование по Боэму		ТПД-СО и CO <sub>2</sub>	
	суммарное количество кислотных групп, ммоль/г	карбоксильные группы, ммоль/г	CO, ммоль/г	CO <sub>2</sub> , ммоль/г
АУ	0.35	0.09	0.88	0.32
АУ-HNO <sub>3</sub>	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 CO<sub>2</sub>, согласно которым количество CO<sub>2</sub>, являющегося продуктом разложения ангидридных, карбоксильных и лактонных групп, для окисленных образцов увеличивается в 7 раз. Результаты ТПД СО и CO<sub>2</sub> 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 CO 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 O/C активного угля, которое составило 0.029. Авторы разложили сигналы C1s и O1s. Установлено, что в спектре углерода кроме основной линии с энергией 284.5 эВ, соответствующей –C=C-связям графита, авторы выделили еще четыре линии, относящиеся к кислородсодержащим группам: 286.0 эВ (–C–O – фенолы и эфиры), 287.0 эВ

(–C=O – карбонильные группы), 288.5 эВ (–COO – карбоксильные, ангидридные и сложноэфирные группы) и 290.5 эВ ( $\pi-\pi^*$ -переход на поверхности графита). Пять различных энергий связи авторы выделили в спектре кислорода: 530.0 эВ (неорганический кислород), 531.5 эВ (–C=O – карбонильные и хинонные группы), 532.9 эВ (–C–O – фенолы и лактонные), 533.9 эВ (–C=O – 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 KMnO<sub>4</sub>. 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°C в течение 10 мин, нагрев от 30 до 900°C со скоростью 10°C/мин и охлаждение образцов до комнатной температуры со скоростью 15°C/мин. Полученные результаты показали, что исходный углеродный материал устойчив к термическому разложению на воздухе в интервале температур 25–440°C, 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, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 19)

Катализатор	S <sub>БВТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	Скорость подачи пропана, мл/мин	Степень превращения пропана, %	Селективность образования пропилена, %	Время “жизни” катализатора, ч	Источник
CrO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	130	30	41.8	89.8	4	[43]
Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	220	50	47.3–25.9	92	10	[44]
OMC-1	624	40	69.3–44.5	85.1	100	[46]
HOMC	675	40	20.1–10.3	66.1	50	[47]
COMC	758	40	22.6–12.1	95.1	50	[47]
MCO	310	40	32.9–21.2	66.3	50	[48]
BMC	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.

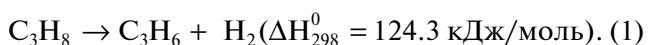
Таким образом, анализ литературы показал возрастающий интерес к разработке методик окисления различных углеродных материалов: графита, углеродных нанотрубок, активного угля, технического углерода и др. и привлечению широкого спектра физико-химических методов для оценки качественного и количественного 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<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt-Sn/MgAlO<sub>4</sub>, 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 м<sup>2</sup>/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 mollisima* 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 использо-

зовании окисленных углеродных материалов в качестве углеродных катализаторов активными центрами в реакции прямого дегидрирования пропана являются карбонильные группы  $\text{—C=O}$ .

*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  $\text{—C=O}$ , входящие состав хинонных и карбонильных групп, и происходит их переход в гидроксильные группы. Присутствующий в реакции свободной 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 бутадиен [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 актива-

ция 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

- Chen D.J., Wang Y.T., Klankermayer J. // *Angew Chem, Int Ed.* 2010. V. 49. P. 9475.
- Hu Z.-P., Yang D., Wang Z., Yuan Z.-Y. // *Chin. J. Catal.* 2019. V. 40. P. 1233.
- Sun X., Wang R., Su D. // *Chin. J. Catal.* 2013. V. 34. P. 508.
- Figueiredo J.L., Pereira M.F.R. // *Catal Today.* 2010. V. 150. P. 2.
- deClippel F., Dusselier M., Van de Vyver S., Peng L., Jacobs P.A., Sels B.F. // *Green Chem.* 2013. V. 15. P. 1398.
- Kyotani T., Nakazaki S., Xu W.-H., Tomita A. // *Carbon.* 2001. V. 39. P. 782.
- Rosca I.D., Watari F., Uo M., Akasaka T. // *Carbon.* 2005. V. 43. P. 3124.
- Wang Z., Shirley M.D., Meikle S.T. // *Carbon.* 2009. V. 47. P. 73.
- Ovejero G., Sotelo J.L., Romero M.D. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45. P. 2206.
- Glebova N.V., Nechitailov A.A. // *Technical Physics Letters.* 2010. V. 36. № 10. P. 878.
- Datsyuk V., Kalyva M., Papagelis K. // *Carbon.* 2008. V. 46. P. 833.
- Mazov I., Kuznetsov V.L., Simonova I.A. // *Applied Surface Science.* 2012. V. 258. P. 6272.
- Rasheed A., Howe J.Y., Dadmun M.D., Britt P.F. // *Carbon.* 2007. V. 45. P. 1072.
- Osorio A.G., Silveira I.C.L., Bueno V.L., Bergmann C.P. // *Applied Surface Science.* 2008. V. 255. P. 2485.
- Boehm H.P. // *Carbon.* 1994. V. 32. P. 759.
- Schönherr J., Buchheim J.R., Scholz P., Adelhelm P. // *Journal of Carbon Research.* 2018. V. 4. P. 2.
- 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., TaufiqM. // 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., Faraldo 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. // Electochimica 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., Schlägl 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., Schlägl 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., Schlägl R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. P. 1885.
55. Su D., Maksimova N., Delgado J., Keller N., Mestl G., Ledoux M., Schlägl R. // Catalysis Today. 2005. V. 102–103. P. 110–114.
56. Su D., Maksimova N., Mestl G., Kuznetsov V., Keller V., Schlägl R., Keller N. // Carbon. 2007. V. 45. P. 2145.
57. Zhang J., Su D., Zhang A., Di W., Schlägl 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., Schlägl R. // Carbon. 2008. V. 46. P. 547.
61. Frank B., Zhang J., Blume R., Schlägl R., Su D. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 6913.
62. Frank B., Morassutto M., Schomacker R., Schlägl R., Su D. // Chem-Cat Chem. 2010. V. 2. P. 644.