УДК 53.091+544.4

DOI: 10.15372/KhUR2022354

Механохимическая активация как эффективный способ получения каталитических материалов

О. Н. БАКЛАНОВА, О. А. КНЯЖЕВА, А. В. ВАСИЛЕВИЧ, В. А. ДРОЗДОВ, Н. Н. ЛЕОНТЬЕВА, А. В. ЛАВРЕНОВ

Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск (Россия)

E-mail: baklanova@ihcp.ru

Аннотация

Выполнен аналитический обзор литературных данных и результатов собственных исследований, посвященных изучению физико-химических характеристик и каталитических свойств высокодисперсных массивных полиметаллических катализаторов Ni–Mo–W, Ni–Mo и карбидсодержащих катализаторов Mo_2C/C типа “ядро – оболочка”. Дополнительно рассмотрены каталитические углеродные системы, в которых активными центрами являются функциональные кислородсодержащие поверхностные группы. Показано, что все рассматриваемые каталитические объекты могут быть успешно синтезированы методом механохимической активации.

Ключевые слова: массивные и нанесенные катализаторы, механохимическая активация, карбиды металлов, технический углерод, химия поверхности

ВВЕДЕНИЕ

Механохимическая активация (МХА) широко используется при получении гетерогенных катализаторов, в том числе промышленных [1]. В производстве катализаторов способ МХА дает ряд важных технологических решений и преимуществ: повышение реакционной способности исходных веществ и компонентов, снижение многостадийности процесса, уменьшение потребления энергии, безотходность. Кроме облегчения технологичности синтеза и его осуществления непосредственно в активаторах преимущество метода МХА также заключается в возможности приготовления высокодисперсных моно- и гетерофазных катализаторов в термодинамически метастабильном состоянии, обладающем повышенной активностью по сравнению с равновесным.

В процессе МХА исходных твердых смесей происходят измельчение и пластическая деформация компонентов (веществ). При этом увеличивается число точечных контактов, осуществляется их постоянное обновление, реализуются процессы размножения и миграции дефектов в объеме твердых тел, причем подвижность частиц может быть достаточной для перемешивания вещества на молекулярном уровне и интенсификации диффузионно-контролируемых реакций.

В России одной из первых работ, посвященной механохимическим процессам, считается исследование Ф. М. Флавицкого, наблюдавшего протекание твердофазных реакций при механической обработке порошков. Позднее эти работы были продолжены в Ленинградском государственном университете, а затем в Томском государственном университете. Далее сибирская школа по механохимии неорганических веществ развивалась в Сибирском отделении Академии наук, где были развернуты работы как в части развития теории механохимических процессов, так и в направлении использования механохимии для решения прикладных задач, связанных с переработкой минерального сырья, неорганическим синтезом, материаловедением, адсорбцией и катализом [1].

© Бакланова О. Н., Княжева О. А., Василевич А. В., Дроздов В. А., Леонтьева Н. Н., Лавренов А. В., 2022

Р. А. Буяновым впервые были проведены исследования механокатализа в условиях, когда каталитическая реакция и механическое воздействие происходят одновременно [2]. Был осуществлен ряд важных и интересных каталитических превращений: пиролиз бутана на оксиде магния, гидрогенолиз бутадиена на гидридах металлов. Р. А. Буяновым развито новое направление механохимии: проведение механохимических реакций при высоких (до 10 МПа) давлениях водорода, кислорода и аммиака. Разработан метод "механического сплавления" для получения гидридов интерметаллических соединений, которые оказались более эффективными катализаторами гидрирования по сравнению с традиционными. Также было подробно изучено применение МХА для приготовления более эффективных железо-калиевых катализаторов дегидрирования [3]. Группой сотрудников под руководством Р. А. Буянова был выполнен комплекс исследовательских работ [4–17] с применением МХА для приготовления катализаторов и носителей на основе оксида алюминия. Были детально изучены превращения гидроксида алюминия в ходе МХА и при последующих обработках. При изучении термических превращений активированного гидраргиллита (гиббсита) была обнаружена новая кристаллическая модификация оксида алюминия – π-Al_2O_3. Детальное исследование процессов, происходящих в ходе МХА разных по структуре и составу гидроксидов алюминия, позволило разработать новые методы приготовления катализаторов, носителей и сорбентов на основе оксида алюминия.

В серии работ с использованием активированного гидроксида алюминия были отработаны методики синтеза и технологии получения разных по свойствам алюмосиликатов. Так, было установлено, что при МХА смеси гидраргиллита и силикагеля образуется гидратированный алюмосиликат, из которого при нагревании формируется сначала алюмосиликатная шпинель, а затем муллит [18, 19].

Выше перечислена лишь небольшая часть механохимических исследований, проведенных в Институте катализа СО РАН (ИК СО РАН, Новосибирск) под руководством Р. А. Буянова. Учитывая высокую эффективность применения механохимических процессов при синтезе катализаторов, в Центре новых химических технологий ИК СО РАН (ЦНХТ ИК СО РАН, Омск) были начаты исследования по изучению влияния параметров МХА на закономерности формирования и свойства высокодисперсных массивных полиметаллических Ni–Mo–W, Ni–Mo катализаторов гидрогенизационных процессов нефтепереработки и полифункциональных карбидсодержащих Mo_2C/C-катализаторов типа "ядро – оболочка", а также на изменение структуры, морфологии и каталитическую активность углеродных материалов.

В настоящей статье приведен обзор результатов по разработкам новых механохимических технологий, полученных в ЦНХТ ИК СО РАН:

– механохимический синтез массивных Ni–Mo–W и Ni–Mo катализаторов гидрогенизационных процессов;

– механохимический синтез карбидсодержащих катализаторов состава Mo_2C/C;

– механохимическое воздействие на трансформацию структуры и морфологии углеродных материалов.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ДЛЯ СИНТЕЗА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МАССИВНЫХ Ni–Mo–W И Ni–Mo КАТАЛИЗАТОРОВ

Использование метода МХА, являющегося основой для создания безотходных технологий производства различных материалов, в том числе катализаторов, весьма перспективно. Кроме положительного экологического эффекта применение МХА при синтезе катализаторов, как правило, приводит к улучшению их свойств. Например, к увеличению селективности реакции разложения тиофена на дисульфиде молибдена [20]. Данный факт является следствием того, что в процессе МХА происходит не только измельчение веществ, но и их последующая агрегация [21, 22], обусловленная разогревом частиц в момент теплового удара до температуры плавления и переходом веществ в вязкопластическое состояние. Последнее сопровождается высоким дефектообразованием и формированием активных частиц и радикалов, определяющих возможность химических взаимодействий между исходными реагентами. Дополнительное преимущество метода МХА состоит в том, что размер частиц готового катализатора в этом случае, как правило, не превышает 1–2 мкм [23], а это на порядок ниже по сравнению с размерами частиц массивных катализаторов, получаемых по традиционным "мокрым" технологиям с использованием воды в качестве растворителя. Уменьшение размеров частиц способствует увеличению внешней поверхности в несколько раз и, безусловно, повышает активность подобных ка-

тализаторов при проведении каталитического процесса в “slurry”-режиме.

Изучено влияние условий МХА на процесс взаимодействия соединений Ni, Mo, W для получения активных компонентов массивных катализаторов гидрогенизационных процессов, например процесса гидрообессеривания. В качестве исходных соединений [24, 25] выбраны следующие: гидроксокарбонат никеля (ГКН, $n\mathrm{Ni(OH)_2} \cdot m\mathrm{NiCO_3}$), парамолибдат аммония (ПМА, $(\mathrm{NH_4})_6\mathrm{Mo_7O_{24}} \cdot 4\mathrm{H_2O}$) и метавольфрамат аммония (МВА, $(\mathrm{NH_4})_6\mathrm{H_2W_{12}O_{40}}$).

На рис. 1 представлены результаты высокотемпературных рентгеновских исследований смеси состава Ni/Mo/W = 3 : 1 : 1 после МХА при изменении температуры от 30 до 550 °С. Видно, что при температурах выше 450 °С образуются сложные соли $\mathrm{NiMoO_4}$ (ICID, [31-902]) и $\mathrm{NiWO_4}$ (ICID, [72-480]). Пики оксидных фаз отсутствуют. На дифрактограммах два пика ($2\theta = 39.4$ и $46.7°$) могут быть отнесены к Pt (ICID, [04-802]), присутствие которой обусловлено наличием нагревателя. Хорошо окристаллизованный пик при $2\theta = 35.1°$ идентифицировать не удалось. Можно предположить, что появление этого пика связано с образованием в процессе МХА сложной тройной соли, в состав которой входят все три металла (Ni, Mo, W).

Следует отметить, что молибдаты и вольфраматы никеля как предшественники наилучшим образом обеспечивают получение высокоактивных сульфидных катализаторов гидропроцессов [26]. Кроме того, присутствие пика при $2\theta = 35.1°$ фиксируется и на дифрактограмме несульфидированного предшественника массивного высокоактивного катализатора NEBULA [27]. Вышеизложенное позволяет предположить, что введение МХА в технологию синтеза катализаторов (например, процесса гидроочистки) позволит повысить их активность благодаря увеличению доли необходимых фаз и развитию их поверхности.

На основании анализа полученных результатов предложен механизм взаимодействия ГКН, ПМА, МВА в процессе МХА. Гидроксокарбонат никеля – стабильная малоактивная матрица, на чьей поверхности частиц расположены гидроксильные группы и адсорбированная вода, которая остается в материале (по результатам ДТА) до 320 °С. Известно [21, 28], что вода, сохраняющаяся в материале до температур выше 300 °С, в процессе МХА способствует созданию гидротермальных условий и растворению реагирующих компонентов. Поскольку для ПМА и МВА уже после 5 мин МХА реализуется режим пластического течения, то можно предположить, что частицы ПМА и МВА в процессе такой обработки размягчаются и футеруют частицы ГКН, вступая во взаимодействие с поверхностной влагой и частично растворяясь в ней. В ре-

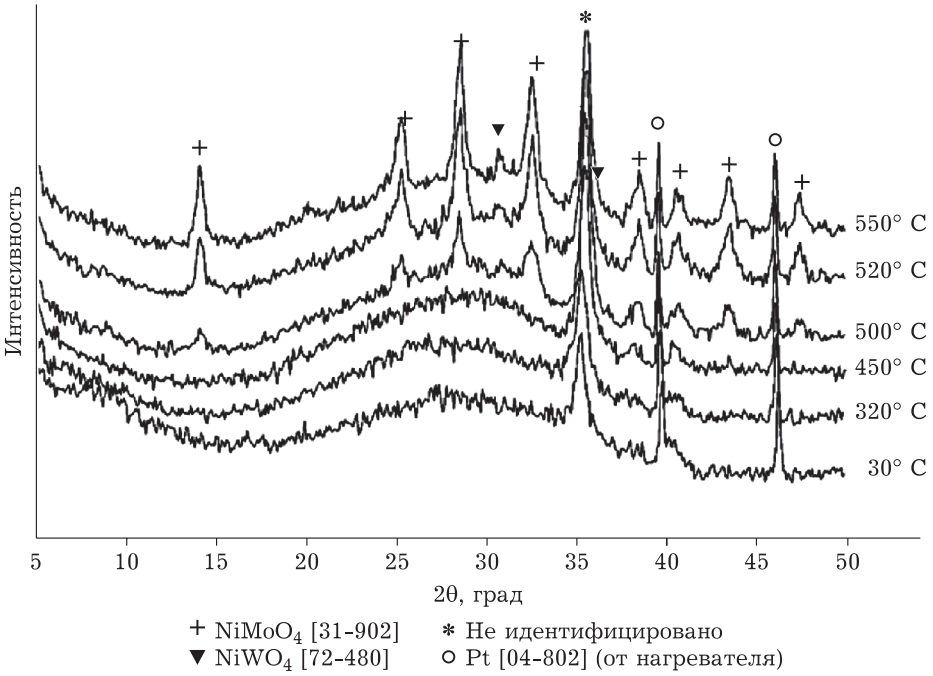

Рис. 1. Результаты оценки фазового состава смеси ГКН, ПМА и МВА состава Ni/Mo/W = 3 : 1 : 1 после МХА по рентгенограммам, полученным в высокотемпературной камере [25].

зультате механохимических реакций и образуются новые соединения сложного состава, например $NiMoO_4$, $NiWO_4$, а также тройные соли.

Исследован процесс механохимического синтеза каталитической системы на основе ГКН и ПМА [29–32]. Показано, что в процессе МХА протекают твердофазные реакции с образованием сложных рентгеноаморфных соединений Ni-Mo, при прокаливании которых при 520 °С формируются кристаллические молибдаты никеля модификаций α-$NiMoO_4$ и β-$NiMoO_4$ – активные предшественники массивных катализаторов гидрокрекинга. Проведены сравнительные испытания массивного и промышленного нанесенного сульфидных катализаторов в модельных реакциях превращения 1-метилнафталина и дибензотиофена (ДБТ). Установлено, что массивный катализатор, полученный методом МХА, обладает более высокой активностью, чем нанесенный промышленный катализатор. Об этом свидетельствует более высокий выход продуктов глубокого гидрирования 1-метилнафталина (декалин) и гидрогенолиза ДБТ (бензол и циклогексан) на массивном катализаторе.

Отработаны технологии синтеза дисперсных массивных катализаторов [33, 34] с использованием метода МХА, являющегося основой для создания безотходных технологий производства массивных Ni-Mo катализаторов с размерами частиц менее 10 мкм.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАРБИДСОДЕРЖАЩИХ Mo_2C/C КАТАЛИЗАТОРОВ ТИПА "ЯДРО – ОБОЛОЧКА"

Использование углерода в составе катализаторов в последние годы интенсивно расширяется благодаря введению новых активных компонентов – карбидов металлов, которые в сочетании с углеродными носителями демонстрируют высокую активность и стабильность [35]. Карбиды обладают металлоподобными свойствами. Металлическая природа карбидов обусловливает их способность к адсорбции и активации таких реагентов, как кислород, водород, аммиак, метан и оксид углерода. Следовательно, карбиды переходных металлов могут выступать эффективными катализаторами. В обзорах, посвященных Mo-карбидным катализаторам [36–38], сообщается, что карбиды металлов IV–VI групп проявляют активность во многих реакциях. Известно, что по электронным характеристикам карбиды молибдена подобны благородным металлам, принадлежащим группам IX и X [35]. Катализаторы на основе карбида молибдена (Mo_2C) проявляют высокую каталитическую активность и селективность в процессах гидрирования [39], гидродесульфуризации [40], гидродеоксигенации [41], в реакции раскрытия колец [42], а также в качестве электрокатализаторов [43, 44].

Важными преимуществами катализаторов на основе карбида молибдена являются высокая стабильность в присутствии каталитических ядов (CO и S) и низкая стоимость по сравнению с благородными металлами. Кроме того, при использовании металл-карбидных катализаторов для гидроочистки нефтяного сырья из технологического процесса может быть исключена стадия сульфидирования катализатора, что, безусловно, сделает процессы гидропереработки более экономичными.

К настоящему времени разработано много способов получения карбидов переходных металлов. Традиционным способом получения Mo_2C с высокой удельной поверхностью для применения карбида в катализе считается процесс температурно-программируемого восстановления оксида молибдена (MoO_3) углеводородными газами, такими как C_2H_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_2H_{10} [45]. Однако ввиду сложных условий синтеза и высоких температур науглероживания поверхность карбида загрязняется полимерным углеродом, образующимся за счет пиролиза углеводородных газов, что негативно сказывается на каталитических свойствах синтезированного карбида молибдена.

Учитывая вышеизложенное, был разработан способ получения карбида молибдена методом МХА [46]. В соответствии с ним механохимический синтез карбидсодержащих катализаторов Mo_2C/C проводили в планетарной мельнице АГО-2С в инертной среде. В качестве мелющих тел использовали шары диаметром 8 мм из нержавеющей стали марки ШХ-15, соотношение масс образца и мелющих тел – 1 : 40, ускорение мелющих тел – 60g–100g, время МХА – 30–60 мин [47].

В качестве исходных компонентов для МХА использовали ПМА ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) или оксид молибдена ($MoO_3$) и технический углерод марки П145. Навески для МХА взяты в стехиометрическом соотношении в соответствии с реакциями:

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot H_2O \rightarrow 7MoO_3 + NH_3 + H_2O \quad (1)$$

$$MoO_3 + C \rightarrow MoO_2 + CO \quad (2)$$

$$3MoO_2 + 5C \rightarrow Mo_2C + 4CO \quad (3)$$

Соль молибдена в механоактивируемую смесь вводили в виде водного раствора ПМА, исполь-

зуя способ пропитки технического углерода по влагоемкости.

После проведения МХА образцы прокаливали в инертной атмосфере при 800 °С в течение 30 мин при скорости подъема температуры 5 °С/мин.

На рис. 2 приведены дифрактограммы для механоактивированных и прокаленных карбидсодержащих образцов. Видно, что состав смеси после МХА в течение 30 мин изменяется. Во-первых, на дифрактограмме образца присутствуют пики MoO_2, во-вторых, на всех дифрактограммах четко фиксируются пики карбида молибдена. Увеличение времени МХА до 60 мин не приводит к существенному изменению фазового состава по сравнению с фазовым составом образца, подвергнутого МХА в течение 30 мин.

При увеличении ускорения мелющих тел до 100*g* в составе образца появляются фазы, содержащие железо: Fe_7C_3 и $FeMoO_4$. Пик карбида молибдена на дифрактограмме при $2\theta = 40°$ становится более четким и интенсивным. На дифрактограмме прокаленного композита видны узкие пики Mo_2C и Fe_5C_2.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при выбранных параметрах процесса МХА с достаточно высокой степенью завершенности протекают реакции (1)–(3). Из дифрактограмм по методу добавления определяемой фазы [48] количественно определено содержание Mo_2C в композитном катализаторе, которое после МХА и прокалки составило 7.2 мас. %.

С учетом полученных результатов выбраны оптимальные технологические параметры механохимического синтеза карбидсодержащих катализаторов, которые обеспечивали получение материала, содержащего хорошо окристаллизованный Mo_2C и минимальное количество примесей: ускорение мелющих тел 100*g*, время МХА 30 мин [49].

Для карбидсодержащих катализаторов определены текстурные показатели: суммарный объем пор (V_Σ), удельная поверхность (S_{BET}), средний размер пор ($d_{пор}$) и средний размер частиц ($d_ч$) (табл. 1).

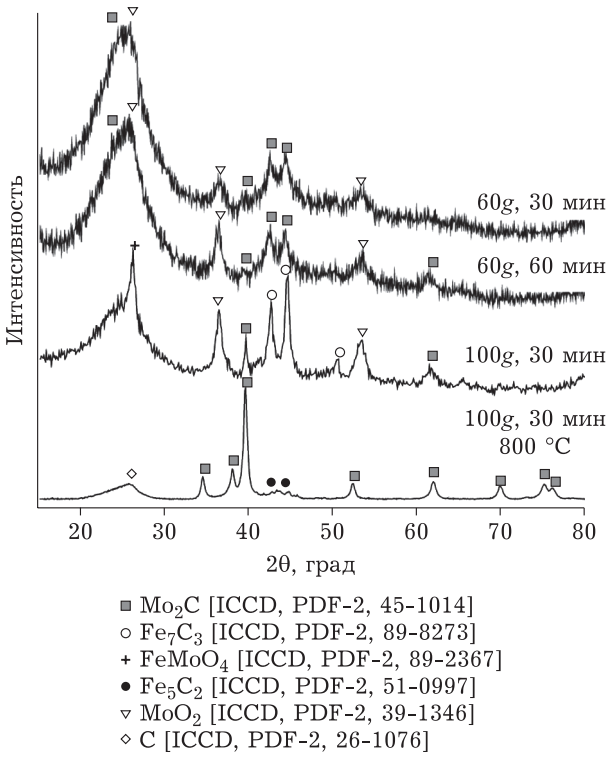

Рис. 2. Дифрактограммы образцов карбидсодержащих катализаторов, синтезированных при различных параметрах МХА.

Следует отметить высокую удельную поверхность S_{BET} = 125.3 м^2/г после МХА и прокаливания, на 10–12 % превышающую удельную поверхность твердого карбидизатора – исходного технического углерода марки П145. Суммарный объем пор и средний размер пор катализатора в 3.5–3.8 раза меньше по сравнению с исходным углеродным материалом. Последнее может быть обусловлено несколькими факторами: во-первых, осаждением молекул ПМА на поверхности пор углеродного материала в процессе пропитки, во-вторых, изменением морфологии и повышением степени упорядоченности структуры аморфного углеродного материала на стадии механохимического процесса карбидизации и последующего прокаливания [50].

С целью получения информации о морфологии и структуре карбидсодержащего композитно-

ТАБЛИЦА 1

Текстурные характеристики исходного технического углерода (карбидизатор) и карбидсодержащего катализатора [49]

Материал	$d_ч$, мкм	V_Σ, см^3/г	S_{BET}, м^2/г	$d_{пор}$, нм
ТУ П145	1–5	0.83	114	28.9
Карбидсодержащий катализатор	1–5	0.24	125.3	7.6

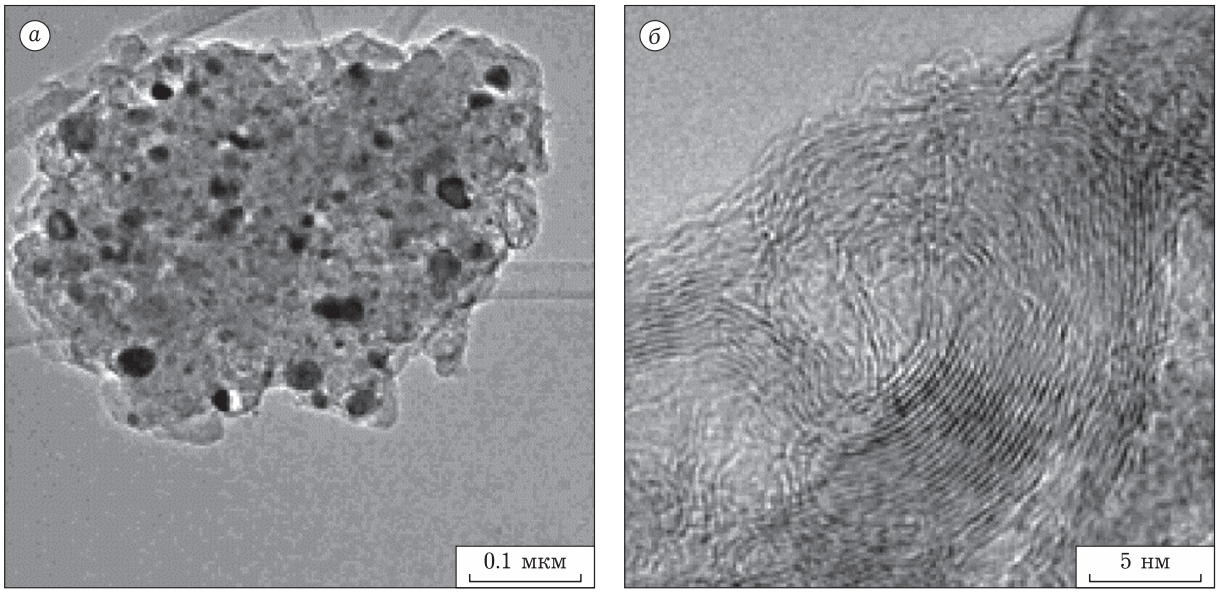

Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение карбидсодержащего композитного катализатора: *а* – наночастицы в углеродной матрице; *б* – структура графеновых слоев.

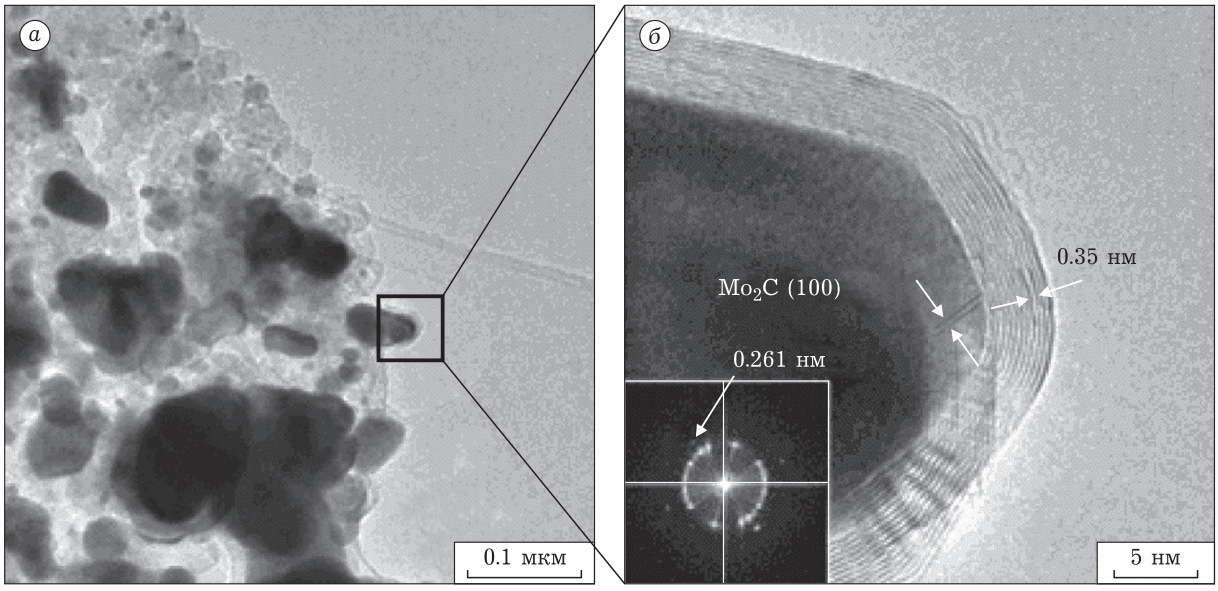

Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения карбидсодержащего композитного катализатора (*а*), структуры "ядро – оболочка" (*б*). На врезке – электронограмма, соответствующая структуре "ядро – оболочка".

го катализатора проведено исследование его морфологии методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновского энергодисперсионного анализа (EDX) (рис. 3, 4) [51].

Видно, что для карбидсодержащего композита характерно наличие конгломератов углеродных частиц произвольной формы размерами 0.1–2 мкм. На электронно-микроскопических снимках высокого разрешения (см. рис. 4) наблюдается кристаллическая решетка с параметрами: 0.261, 0.237, 0.228 нм, характерными для карбида молибдена (PDF-2, [35-0787]). Углеродная матрица в основном имеет аморфную структуру графеновых слоев. Однако вместе с этим наблюдаются упорядоченные углеродные образования, содержащие протяженные и параллельные друг другу графеновые слои. Среднее расстояние между этими слоями 0.350 нм (см. рис. 3, *б* и 4, *б*).

Установлено, что в углеродной матрице содержатся наночастицы типа "ядро – оболочка" (см. рис. 4), имеющие упорядоченные графено-

вые слои, сформированные вокруг частиц карбида молибдена.

Высокодисперсные карбидсодержащие катализаторы испытаны в модельных реакциях гидрообессеривания ДБТ, гидрирования 1-метилнафталина, в реакции парциального окисления метана и в реакции деоксигенации гваякола [50–52].

Проведенные каталитические испытания показали, что состав продуктов реакции гидрообессеривания ДБТ на карбидсодержащих катализаторах существенно отличается от состава продуктов, получаемых на традиционных сульфидных каталитических системах [50, 51]. В составе продуктов, полученных на карбидсодержащих катализаторах, присутствуют незначительные количества бифенила, который образуется в результате гидрогенолиза связи C–S в ДБТ. Следует отметить, что на карбидном катализаторе основным продуктом реакции превращения ДБТ и гептана является толуол, который образуется в количестве 99.1 и 90.9 % соответственно. Преобладающая часть толуола образуется из гептана, который в условиях эксперимента служил растворителем модельных соединений. В процессе каталитических испытаний в присутствии карбидного катализатора наблюдалось сокращение содержания *н*-гептана и повышение выхода толуола в продуктах реакции.

Аналогичное поведение карбидных катализаторов описано авторами [53–55]. Показано, что катализаторы, имеющие в своем составе карбид молибдена, успешно работают в реакции ароматизации алканов.

Известно [54], что наиболее активными катализаторами в реакции парциального окисления метана являются благородные металлы, например родий, нанесенный на основные оксиды (MgO, La_2O_3) или на α-Al_2O_3. Основной проблемой при работе вышеперечисленных катализаторов является их зауглероживание и, соответственно, дезактивация. Применение карбида молибдена в качестве катализатора в реакции парциального окисления метана перспективно, так как разложение метана на данном катализаторе приводит к образованию CO и H_2 [51] в соответствии с целевой реакцией

$$CH_4 + 1/2\ O_2 = CO + 2H_2 \qquad (4)$$

При этом в процессе парциального окисления метана возможно протекание побочной реакции окисления водорода до воды. В связи с этим эффективность работы катализатора будет определяться полнотой протекания целевой реакции (4) и отсутствием продуктов побочной реакции, в частности воды и углекислого газа.

В реакции парциального окисления метана испытан карбидный катализатор, полученный методом МХА.

Селективность реакции (4) по CO в первые 60–90 мин составляла 93–98 %. При увеличении времени реакции до 150 мин селективность реакции монотонно снижалась и при времени реакции 150 мин составляла 85–83 %.

Таким образом, обобщая результаты каталитических испытаний карбидсодержащего катализатора, синтезированного методом МХА, можно заключить, что данный катализатор перспективен для работы в процессе парциального окисления метана, поскольку селективность целевой реакции по CO достаточно высока.

В работе [52] представлены результаты, характеризующие элементный состав, структуру и морфологию высокодисперсных карбидсодержащих катализаторов, синтезированных с применением метода МХА, для процессов деоксигенации. В качестве исходных соединений при синтезе катализаторов деоксигенации в состав механоактивируемой смеси вводили: технический углерод П145, ПМА ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$), нитрат никеля ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) и нитрат цирконила ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$). Механическую активацию проводили в инертной и окислительной средах при ускорении мелющих тел 1000 м/с^2 в течение 15–30 мин с последующим отжигом механоактивированного продукта в инертной атмосфере при температуре 800 °C.

Гваякол – одно из основных фенольных соединений в пиролитической бионефти, обладает большей склонностью к коксованию, чем другие фенольные соединения, а полная его деоксигенация осложняется гидрокси- и метоксифункциональными группами. По этой причине гваякол был выбран в качестве модельного соединения для оценки каталитической активности карбидсодержащего катализатора, синтезированного методом МХА.

Полученные MoC_2/C системы испытаны в реакции гидродеоксигенации гваякола. Каталитические испытания проводили в реакторе-автоклаве периодического действия с мешалкой. Условия каталитических испытаний: начальное давлении водорода – 4 МПа, температура – 320 °C, частота вращения мешалки – 1200 мин$^{-1}$, время испытаний – 3 ч, содержание катализатора в сырье – 1.4 мас. %. В качестве сырья использовали 5 мас. % раствор гваякола в гексадекане.

В результате каталитических испытаний установлено, что конверсия гваякола на карбидсодержащих катализаторах составляет 70–73 %. Определен состав деоксигенированных продуктов реакции. Показано, что продукты реакции распределяются на две группы: 1) с полным удалением кислорода из двух типов функциональных групп в молекуле гваякола; 2) с частичным удалением кислорода одной из функциональных групп. Основной продукт превращения гваякола на молибден-карбидных катализаторах – фенол. Распределение продуктов реакции деоксигенации выявило наиболее высокое содержание продуктов с одной функциональной группой – 68 отн. %.

Как показали проведенные исследования, карбидсодержащие композиции являются высокоэффективными катализаторами для удаления кислорода. Гидродезоксигенирование гваякола на молибден-карбидных катализаторах протекает путем прямого деметоксилирования с образованием фенола в качестве основного продукта реакции.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНОГО КАТАЛИЗАТОРА

За последние 20–25 лет существенно изменились характер и направления практического использования углеродных материалов, как, впрочем, и возможности их промышленного производства в виде различных структурных модификаций, включая наноалмазы, нанотрубки, фуллерены, графены. Тем не менее попрежнему наибольшие объемы производства и потребления связаны с таким классом углеродных материалов, как технический углерод (ТУ). Технический углерод и изделия на его основе широко применяются в катализе, адсорбции, медицине благодаря его стойкости в окислительных и агрессивных средах, инертности поверхности, регулируемой пористости и другим показателям [56, 57].

Особое значение имеет функциональный состав поверхности ТУ, обеспечивающий эффективность его применения как углеродного катализатора [58].

Методологически создание на основе ТУ новых каталитических материалов базируется на использовании различных методов и приемов физического и химического воздействия. Это позволяет управлять морфологией и размерами частиц и агрегатов, пористой структурой, природой и количеством функциональных групп на поверхности, модифицированием углерода с образованием углерод-углеродных, углерод-оксидных, углерод-карбидных и других композитов.

Одним из приемов регулирования показателей является МХА ТУ в окислительной среде (на воздухе). В работе [59] были рассмотрены процессы изменения состава и структуры печного ТУ марки N375 в процессе механической активации при использовании в качестве мелющих тел стальных шаров с диаметрами 2, 5 и 8 мм при их ускорениях 30*g*, 60*g* и 100*g*. По данным метода ИК-спектроскопии показано, что проведение МХА ТУ при использовании мелющих тел диаметром 8 мм при ускорении 100*g* приводит к тому, что в ИК-спектрах дополнительно появляются интенсивные полосы поглощения при 1700–1703 $см^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям связей -C=O в составе карбоксильных, карбонильных, лактонных поверхностных групп. При исследовании механоактивированных углеродных образцов методом кислотно-основного титрования установлено, что МХА ТУ способствует образованию кислородсодержащих функциональных групп в количестве 0.21–0.34 мг-экв/г и повышению кислотности водной суспензии до pH 3.

В работе [60] показано, что с увеличением интенсивности МХА печного ТУ марки N375 в окислительной среде наблюдается возрастание удельной поверхности с 87 до 259 $м^2/г$ и снижение величины суммарного объем пор с 0.894 до 0.412 $см^3/г$ за счет образования тонких пор с размерами 3–5 нм. По данным просвечивающей электронной микроскопии, в процессе МХА ТУ происходит разрушение его агрегатов и появление мелких частиц размером не более 2–5 нм.

Анализ литературных данных показывает [61–69], что функционализированные углеродные материалы, такие как графит, углеродные нанотрубки, ТУ, перспективны в газофазных реакциях прямого или окислительного дегидрирования углеводородов в качестве углеродных катализаторов, по каталитической активности сопоставимые с нанесенными традиционными катализаторами. Показано, что в углеродных катализаторах активными центрами выступают кислородсодержащие группы -C=O, входящие в состав хинонных и карбонильных групп.

В работе [70] предпринята попытка получения углеродного катализатора в процессе МХА

печного ТУ П399 в окислительной среде в течение 3 мин при ускорении мелющих тел 100*g*. Углеродный катализатор был исследован комплексом физико-химических методов и установлено, что в процессе МХА ТУ наблюдается увеличение удельной поверхности с 602 (исходный П399) до 1054 $м^2/г$, а также окисление углеродной поверхности с образованием кислородсодержащих групп в количестве 0.23 мг-экв/г. Показано, что углеродный катализатор, полученный в ходе МХА, в реакции дегидрирования пропана проявляет каталитическую активность, обеспечивая степень превращения на уровне 17.5–12.0 % и селективность по пропилену 90 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен обзор литературных данных и результатов собственных исследований, посвященных изучению строения, состава и свойств катализаторов, синтезированных с применением метода механохимической активации.

Р. А. Буяновым с коллегами в 1980–1990 гг. был проведен ряд важных и оригинальных фундаментальных исследований, имеющих большой практический интерес, в области научных основ приготовления катализаторов с применением метода МХА. Механохимическая активация применена для получения гетерогенных катализаторов для процессов пиролиза бутана на оксиде магния, гидрогенолиза бутадиена на гидридах металлов.

Р. А. Буяновым было развито новое направление механохимии: проведение механохимических реакций при высоких (до 10 МПа) давлениях водорода, кислорода и аммиака и разработан метод “механического сплавления” для получения гидридов интерметаллических соединений, которые оказались более эффективными катализаторами гидрирования по сравнению с традиционными. Были детально изучены превращения гидроксида алюминия в ходе МХА и при последующих обработках. Эти работы по использованию метода МХА для синтеза катализаторов в течение последних 20 лет были продолжены, и получены новые результаты.

Авторами в ЦНХТ ИК СО РАН разработана механохимическая технология синтеза высокодисперсных массивных Ni–Mo и Ni–Mo–W катализаторов, которые проявили высокую активность и селективность в гидрогенизационных процессах нефтепереработки.

Разработан принципиально новый механохимический способ карбидизации Mo-содержащих соединений и получения пористого карбидсодержащего композита с удельной поверхностью 125 $м^2/г$ и содержанием Mo_2C в составе композита 7.3 мас. %.

Установлены технико-химические (технологические) показатели по рецептуре механоактивируемой смеси, параметрам механохимического синтеза и условиям прокаливания, обеспечивающие получение карбидсодержащих Mo_2C/C-катализаторов разного строения, в том числе типа “ядро – оболочка”.

Проведена оценка каталитических свойств высокодисперсных карбидсодержащих композитов в модельных реакциях гидрообессеривания ДБТ, гидрирования 1-метилнафталина и парциального окисления метана. Показано, что при проведении реакций на карбидных катализаторах Mo_2C/C и Ni–Mo_2C/C конверсия ДБТ 89–98 %, конверсия 1-метилнафталина 19–74 %.

Разработана технология модифицирования ТУ промышленных и специальных марок при проведении МХА ТУ в окислительной среде. Проверено влияние параметров МХА: диаметра мелющих тел, ускорения мелющих тел и времени МХА на изменение размеров агрегатов ТУ, текстурных параметров и функционального состава внешней поверхности. Установлено, что при ускорении мелющих тел 100*g* в несколько раз возрастает количество кислородсодержащих групп на поверхности ТУ и, соответственно, снижается pH водной суспензии ТУ до значений 3.5–3.8.

В обзоре рассмотрен вопрос о способах функционализации углеродных материалов и их использовании в качестве катализаторов, где роль активных центров играют кислородсодержащие группы на поверхности углеродного материала. Показано, что углеродные материалы, такие как графит, активные угли, ТУ, углеродные нанотрубоки, могут быть использованы в качестве предшественников таких катализаторов, благодаря возможности регулирования их текстурных показателей и изменения состава углеродной поверхности при введении различными способами кислородсодержащих функциональных групп.

Одним из перспективных способов функционализации углеродных материалов рассмотрен метод МХА, преимуществом которого является короткое время (5–15 мин) воздействия на углеродный материал. Это позволяет снизить степень разрушения первичной структуры ТУ и получить углеродный материал с функционализированной поверхностью, который показы-

вает высокую эффективность при его применении в качестве катализатора.

Таким образом, проведенный анализ литературных данных и результатов собственных научных разработок в области использования механохимии для синтеза катализаторов показал, что способ МХА в регулируемой газовой среде эффективен при получении новых каталитических систем, в том числе с широким применением ТУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А21-121011890076-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Болдырев В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. 2006. Т. 75. С. 203–216.
2 Буянов Р. А. Механизм дезактивации гетерогенных катализаторов // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 157–164.
3 Молчанов В. В., Буянов Р. А. Механохимия катализаторов // Успехи химии. 2000. Т. 69. С. 476–493.
4 Золотовский Б. П., Парамзин С. М., Криворучко О. П., Буянов Р. А. Закономерности механохимической активации гидроксидов алюминия и их водных суспензий // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1987. № 5. С. 80–84.
5 Парамзин С. М., Плясова Л. М., Криворучко О. П., Золотовский Б. П., Богданов С. В., Крюкова Г. Н., Паукштис Е. А., Буянов Р. А. Исследование структурных превращений байерита в процессе механохимической активации // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1988. № 6. С. 1209–1213.
6 Парамзин С. М., Панкратьев Ю. Д., Паукштис Е. А., Криворучко О. П., Золотовский Б. П., Буянов Р. А. Изучение природы продуктов механохимической активации гидраргиллита. I. Состояние воды в активированных образцах // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1984. № 11. С. 33–37.
7 Парамзин С. М., Криворучко О. П., Золотовский Б. П., Буянов Р. А., Малахов В. В., Крюкова Г. Н., Болдырева Н. Н. Изучение природы продуктов механохимической активации гидраргиллита. II. Морфология, структура и химическая активность механически обработанных образцов // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1984. № 6. С. 39–42.
8 Парамзин С. М., Панкратьев Ю. Д., Турков В. М., Золотовский Б. П., Криворучко О. П., Буянов Р. А. Изучение природы продуктов механохимической активации гидраргиллита. III. Накопление энергии в процессе механохимической активации тригидроксидов Al(III) // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1988. № 5-2. С. 47–50.
9 Золотовский Б. П., Парамзин С. М., Пельменщиков А. Г., Паукштис Е. А., Клевцов Д. П., Ермолаева Н. В. Закономерности образования “парных” льюисовских центров в оксиде алюминия и их адсорбционные свойств // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. С. 1439–1443.
10 Золотовский Б. П., Парамзин С. М., Зайковский В. И., Буянов Р. А., Плясова Л. М., Лойко В. Е., Литвак Г. С. Закономерности кристаллизации рентгеноаморфного гидроксида Al(III), полученного механохимической активацией гидраргиллита // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31, № 3. С. 751–755.
11 Парамзин С. М., Золотовский Б. П., Зайковский В. И., Буянов Р. А., Лойко В. Е., Плясова Л. М., Литвак Г. С., Мастихин В. М. Формирование псевдобемита при старении π-Al_2O_3 // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32, № 1. С. 234–237.
12 Криворучко О. П., Буянов Р. А., Парамзин С. М., Золотовский Б. П. Взаимодействие механически активированных гидроксидов Al с кристаллическими оксидами двухвалентных металлов // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29, № 1. С. 252–253.
13 Золотовский Б. П., Буянов Р. А., Парамзин С. М., Плясова Л. М. Интеркаляция солей металлов в гидроксиды и оксиды Al(III) // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32, № 5. С. 1248–1250.
14 Парамзин С. М., Золотовский Б. П., Буянов Р. А., Плясова Л. М., Новгородова О. Н. Интеркаляция солей M(II) в продукты механической активации гидроксидов Al(III) // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32, № 2. С. 507–510.
15 Клевцов Д. П., Криворучко О. П., Мастихин В. М., Золотовский Б. П., Буянов Р. А. Исследование механизма твердофазных превращений при термической обработке алюмосиликатных систем. I. Изучение механизма превращения каолинита методом ЯМР высокого разрешения на ядрах ^{27}Al и ^{29}Si // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1985. № 2. С. 75–81.
16 Волков М. И., Степанов Е. Г., Судзиловская Т. Н. Влияние механической активации на тонкую кристаллическую структуру оксидов железа, используемых для приготовления катализаторов дегидрирования / Вопросы кинетики и катализа. Химические основы формирования катализаторов: Межвуз. сб. науч. трудов. Иваново: ИХТИ, 1988. С. 36.
17 Молчанов В. В. Влияние механохимической активации на каталитические свойства железохромкалиевого катализатора дегидрирования // Хим. промышленность. 1992. Т. 69, № 7. С. 386–388.
18 Клевцов Д. П., Мастихин В. М., Криворучко О. П., Золотовский Б. П., Буянов Р. А., Крюкова Г. Н., Паукштис Е. А. Исследование механизма твердофазных превращений при термической обработке алюмосиликатных систем. II. Изучение влияния механической активации на состояние каолинита и его последующие превращения при прокаливании // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1988. № 9. С. 62–68.
19 Клевцов Д. П., Криворучко О. П., Золотовский Б. П., Буянов Р. А. Взаимодействие в алюмосиликатных системах при механической и термической обработке // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61, № 4. С. 914–916.
20 Wu Z., Wang D., Sun A. Preparation of MoS_2 nanoflakes by a novel mechanical activation method // J. Cryst. Growth. 2010. Vol. 312, No. 2. P. 340–343.
21 Аввакумов Е. Г. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. 342 с.
22 Механокомпозиты – прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами / под ред. О. И. Ломовского. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. 423 с.
23 Болдырев В. В. О кинетических факторах, определяющих специфику механохимических процессов в неорганических системах // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13, № 6. С. 1411–1421.
24 Бакланова О. Н., Лавренов А. В., Василевич А. В., Княжева О. А. Влияние механической активации на свойства носителей и катализаторов нефтепереработки // Росс. хим. журн. 2018. Т. 62, № 1-2. С. 131–140.
25 Дуплякин В. К., Бакланова О. Н., Чиркова О. А., Антоничева Н. В., Арбузов А. Б., Войтенко Н. Н., Дроздов В. А.,

Лихолобов В. А. Исследование взаимодействия гидроксокарбоната никеля, парамолибдата аммония и метавольфрамата аммония в условиях механохимической активации // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51, № 1. С. 136–140.

26 Chaturvedi S., Rodriguez J. A., Brito J. L. Characterization of pure and sulfided $NiMoO_4$ catalysts using synchrotron-based X-ray absorption spectroscopy (XAS) and temperature-programmed reduction (TPR) // Catal. Lett. 1998. Vol. 51. P. 85–93.

27 Pat. US 6534437 B2, 2003.

28 Аввакумов Е. Г. Мягкий механохимический синтез – основа новых химических технологий // Химия уст. разв. 1994. № 2. С. 541–558.

29 Княжева О. А., Бакланова О. Н., Лавренов А. В. Механохимический синтез β-$NiMoO_4$ как предшественника массивного высокодисперсного катализатора в гидрогенизационных процессах переработки нефтяных фракций // Катализ в промышленности. 2012. № 3. С. 30–37.

30 Княжева О. А., Бакланова О. Н., Лавренов А. В., Дроздов В. А., Леонтьева Н. Н., Тренихин М. В., Арбузов А. Б., Лихолобов В. А. Механохимический синтез нанокристаллических никель-молибденовых соединений, их морфологические особенности и применение в катализе. I. Влияние атомного отношения Ni : Mo на строение и свойства никель-молибденовых соединений, получаемых в условиях механохимического синтеза // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52, № 6. С. 910–919.

31 Княжева О. А., Бакланова О. Н., Лавренов А. В., Дроздов В. А., Леонтьева Н. Н., Василевич А. В., Шилова А. В., Лихолобов В. А. Механохимический синтез нанокристаллических никель-молибденовых соединений, их морфологические особенности и применение в катализе. II. Влияние параметров механохимической активации – энергонапряженности процесса и времени воздействия – на состав и структуру никель-молибденовых соединений // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55, № 5. С. 126–134.

32 Княжева О. А., Бакланова О. Н., Лавренов А. В., Булучевский Е. А., Дроздов В. А., Тренихин М. В., Леонтьева Н. Н., Василевич А. В., Лихолобов В. А. Механохимический синтез нанокристаллических никель-молибденовых соединений, их морфологические особенности и применение в катализе. III. Каталитические свойства массивных сульфидных Ni-Mo катализаторов, синтезированных методом механохимической активации // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55, № 1. С. 135–143.

33 Пат. RU 2346742 C1, 2007.

34 Пат. RU 2473387 C1, 2011.

35 Mo T., Xu J., Yang Y., Li Y. Effect of carburization protocols on molybdenum carbide synthesis and study on its performance in CO hydrogenation // Catal. Today. 2016. Vol. 261. P. 101–115.

36 Lee J. S., Oyama S. T., Boudart M. Molybdenum carbide catalysts: I. Synthesis of unsupported powders // Journal of Catalysis. 1987. Vol. 106. P. 125–133.

37 Leclercq L., Provost M., Pastor H., Leclercq G. Catalytic properties of transition metal carbides: II. Activity of bulk mixed carbides of molybdenum and tungsten in hydrocarbon conversion // Journal of Catalysis. 1989. Vol. 117. P. 384–395.

38 Guli-Lopez R., Nieto E., Botas J. A., Fierro J. L. G. On the genesis of molybdenum carbide phases during reduction-carburization reactions // Journal of Solid State Chemistry. 2012. Vol. 190. P. 285–295.

39 Frauwallner M. L., López-Linares F., Lara-Romero J., Scott C. E., Ali V., Hernández E., Pereira-Almao P. Toluene hydrogenation at low temperature using a molybdenum carbide catalyst // Appl. Catal., A. 2011. Vol. 394. P. 62–70.

40 Oyama S. T. Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides // Catal. Today. 1992. Vol. 15. P. 179–200.

41 Han J., Duan J., Chen P., Lou H., Zheng X., Hong H. Nanostructured molybdenum carbides supported on carbon nanotubes as efficient catalysts for one-step hydrodeoxygenation and isomerization of vegetable oils // Green Chemistry. 2011. Vol. 13. P. 2561–2568.

42 Ardakani S. J., Liu X., Smith K. J. Hydrogenation and ring opening of naphthalene on bulk and supported Mo_2C catalysts // Appl. Catal., A. 2007. Vol. 324. P. 9–19.

43 Ge Ch., Jiang P., Cui W., Pu Z. H., Xing Zh., Asiri A. M., Obaid A. Y., Sun X., Tian J. Shape-controllable synthesis of Mo_2C nanostructures as hydrogen evolution reaction electrocatalysts with high activity // Electrochim. Acta. 2014. Vol. 134. P. 182–186.

44 Xiang M., Li D., Zou J., Li W., Sun Y., She X. XPS study of potassium-promoted molybdenum carbides for mixed alcohols synthesis *via* CO hydrogenation // Journal of Natural Gas Chemistry. 2010. Vol. 19. P. 151–155.

45 Jung K. T., Kim W. B., Rhee Ch. H., Lee J. S. Effects of transition metal addition on the solid-state transformation of molybdenum trioxide to molybdenum carbides // Chemistry of Materials. 2004. Vol. 16. P. 307–314.

46 Пат. RU 2495717 C1, 2012.

47 Василевич А. В., Бакланова О. Н., Лавренов А. В., Княжева О. А., Гуляева Т. И., Тренихин М. В., Лихолобов В. А. Синтез и исследование массивных карбидов молибдена и нанесенных карбидсодержащих катализаторов состава Mo_2C/C, полученных методом механической активации // Катализ в промышленности. 2013. № 6. С. 21–29.

48 Хайкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1963. 208 с.

49 Василевич А. В., Бакланова О. Н., Лавренов А. В., Муромцев И. В., Лихолобов В. А. Влияние состава смеси и условий механической активации на физико-химические и каталитические свойства карбидсодержащих катализаторов // Катализ в промышленности. 2015. № 1. С. 12–17.

50 Василевич А. В. Строение и свойства молибден-карбидных систем, полученных методом механохимического синтеза: Автореферат дис. … канд. хим. наук. Омск, 2016.

51 Baklanova O. N., Vasilevich A. V., Lavrenov A. V., Drozdov V. A., Muromtsev I. V., Arbuzov A. B., Sigaeva S. S., Temerev V. L., Gorbunova O. V., Likholobov V. A., Nizovskii A. I., Kalinkin A. V. Molybdenum carbide synthesized by mechanical activation an inert medium // Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 698. P. 1018–1027.

52 Vasilevich A. V., Baklanova O. N., Lavrenov A. V. Hydrodeoxygenation of guaiacol with molybdenum-carbide-based carbon catalysts // Chemistry Select. 2020. Vol. 5. P. 4575–4579.

53 Puello-Polo E., Brito J. L. Effect of the activation process on thiophene hydrodesulfurization activity of activated carbon-supported bimetallic carbides // Catal. Today. 2010. Vol. 149. P. 316–320.

54 Donazzi A. Catalytic partial oxidation of methane over a 4 % Rh/α-Al_2O_3 catalyst: Part I: Kinetic study in annular reactor // Journal of Catalysis. 2008. Vol. 255. P. 241–258.

55 Claridge J. B., York A. P. E., Brungs A. J., Alvarez C. M., Sloan J., Tsang S. C., Green M. L. H. New catalysts for the conversion of methane to synthesis gas: Molybdenum and tungsten carbide // Journal of Catalysis. 1998. Vol. 180. P. 85–100.

56 Voll M., Kleinschmit P. Carbon, 6. Carbon Black / Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. Vol. 7. [Электронный ресурс]. URL: http://doi.org/10.1002/14356007.n05_no5 (дата обращения: 13.12.2021).

57 Shi P.-W., Li Q.-Y., Li Y.-Ch., Wu Ch.-F. Preparation and characterization of poly(sodium 4-styrenesulfonate)-decorated hydrophilic carbon black by one-step *in situ* ball milling // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2014. Vol. 443. P. 135–140.

58 Long C. M., Nascarella M. A., Valberg P. A. Carbon black *vs.* black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions // Environ. Pollut. 2013. Vol. 181. P. 271–286.

59 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. Влияние параметров механической активации на изменение размеров агрегатов, текстуры и функционального состава поверхности технического углерода // Журн. приклад. химии. 2017. Т. 90, № 12. С. 1654–1662.

60 Baklanova O. N., Knyageva O. A., Lavrenov A. V., Drozdov V. A., Trenikhin M. V., Arbuzov A. B., Kuznetsova Yu. V., Rempel A. A. Mechanical treatment as highly effective method of physico-chemical properties control of carbon black // Microporous and Mesoporous Materials. 2019. Vol 279. P. 193–200.

61 Liu L., Deng Q. F., Agula B., Zhao X., Ren T. Z., Yuan Z. Y. Ordered mesoporous carbon catalyst for dehydrogenation of propane to propylene // Chem. Commun. 2011. Vol. 47. P. 8334–8336.

62 Liu L., Deng Q. F., Agula B., Ren T. Z., Liu Y. P., Zhaorigetu B., Yuan Z. Y. Synthesis of ordered mesoporous carbon materials and their catalytic performance in dehydrogenation of propane to propylene // Catal. Today. 2012. Vol. 186. P. 35–41.

63 Liu L., Deng Q. F., Liu Y. P., Ren T. Z., Yuan Z. Y. HNO_3-activated mesoporous carbon catalysts for direct dehydrogenation of propane to propylene // Catal. Commun. 2011. Vol. 16. P. 81–85.

64 Song Y., Liu G., Yuan Z. Y. N-, P- and B-doped mesoporous carbons for direct dehydrogenation of propane // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 94636–94642.

65 Hu Z. P., Zhao H., Chen C., Yuan Z. Y. Castanea mollissima shell-derived porous carbons as metal-free catalysts for highly efficient dehydrogenation of propane to propylene // Catal. Today. 2018. Vol. 316. P. 214–222.

66 Hu Z. P., Zhang L. F., Wang Z., Yuan Z. Y. Bean dregs-derived hierarchical porous carbons as metal-free catalysts for efficient dehydrogenation of propane to propylene // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2018. Vol. 93. P. 3410–3417.

67 Li L., Zhu W., Liu Y., Shi L., Liu H., Ni Y., Liu S., Zhou H., Liu Z. Phosphorous-modified ordered mesoporous carbon for catalytic dehydrogenation of propane to propylene // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 56304–56310.

68 Mestl G., Maksimova N., Keller N., Roddatis V., Schlögl R. Carbon nanofilaments in heterogeneous catalysis: An industrial application for new carbon materials? // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. Vol. 40, No. 11. P. 2066–2068.

69 Keller N., Maksimova N., Roddatis V., Schuler M., Mestl G., Butenko Y., Kuznetsov V., Schlögl R. The catalytic use of onion-like carbon materials for styrene synthesis by oxidative dehydrogenation of ethylbenzene // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. Vol. 41. P. 1885–1888.

70 Knyazheva O. A., Baklanova O. N., Buluchevskiy E. A., Zhuravleva M. V., Lavrenov A. V. Propane dehydrogenation to propylene on oxidized carbon black // AIP Conference Proceedings. 2020. Vol. 2301. Art. 030009.