

УДК 542.943-92:546.217:546.26

**Углеродные катализаторы для глубокого
жидкофазного окисления
органических экотоксикантов
кислородом воздуха в водных растворах**

О.П. Таран^{а*},

Е.М. Полянская^{а,б}, Клод Деком^б,

О.Л. Огородникова^а, Мишель Бессон^б

^а Институт катализа им. Г.К. Борескова

Сибирского отделения РАН,

Россия 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5

^б Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon

(IRCELYON, UMR 5256 CNRS – Université de Lyon,

2 Avenue Albert Einstein, 69626, Villeurbanne, France ¹

Received 6.09.2010, received in revised form 13.09.2010, accepted 20.09.2010

Изучены каталитические свойства «чистых» углеродных материалов, имеющих различную морфологию, строение и химию поверхности (каталитический волокнистый углерод, наноалмазы, каталитический луковичный углерод, мезопористый графитоподобный материал Сибунит и окисленные образцы Сибунита), в реакции жидкофазного окисления фенола кислородом воздуха. Обнаружена небольшая каталитическая активность углеродных материалов графитоподобной природы и полное отсутствие активности для наноалмазов. Изучены закономерности изменения каталитической активности окисленных образцов углеродного материала Сибунит-4 в зависимости от методики окислительной предобработки, количества и природы кислородсодержащих групп на поверхности. Сделан вывод о ключевой роли переходных металлов в составе углеродных катализаторов для получения хороших каталитических свойств.

Ключевые слова: катализаторы, жидкофазное окисление, углеродные материалы, фенол.

Введение

Глубокое жидкофазное окисление кислородом воздуха – метод очистки сточных вод при повышенных температурах (180-320 °С) и давлениях (2-15 МПа), который был предложен в 50-х гг. XX в. в США и уже к концу 90-х годов применялся на сотнях во-

доочистных предприятий в Европе, Америке и Японии [1]. Преимущества жидкофазного окисления воздухом заключаются в использовании экологически чистого окислителя и в отсутствии среди продуктов окисления таких опасных веществ, как NO_x, SO₂, HCl, диоксины и фураны. В Российской Федера-

* Corresponding author E-mail address: oxanap@catalysis.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

ции технологии для обезвреживания сточных вод данным методом не существуют, поэтому актуальность и перспективность их разработки несомненны.

Использование катализаторов в процессах глубокого жидкофазного окисления позволяет существенно снизить температуру и давление, избежать образования трудноокисляемых продуктов. Лучшие катализаторы для обсуждаемых процессов – это высокодисперсные металлы платиновой группы (Pt, Pd, Ru), нанесенные на устойчивые в агрессивной водной среде носители (TiO_2 , CeO_2 , C) [2, 3]. Однако из-за высокой стоимости платиновых металлов задача разработки стабильных не содержащих такие металлы катализаторов остается актуальной. Углеродные материалы рассматриваются как перспективные катализаторы процессов жидкофазного окисления [2, 4-6]. Имеются сообщения о том, что углеродные катализаторы без нанесенного активного компонента проявляют каталитическую активность, сравнимую с соответствующими нанесенными металлическими катализаторами в окислении производных фенола [7, 8]. Поэтому детальное изучение основных причин и факторов, определяющих каталитическую активность углеродных материалов в жидкофазном окислении, представляет значительный интерес.

Как правило, активность углеродных материалов в окислительно-восстановительных превращениях связывают с состоянием хемосорбированного на углероде кислорода, поэтому для её увеличения поверхность углеродных материалов обычно модифицируют предварительным окислением. Так, значительное увеличение конверсии фенола [9] и анилина [10] наблюдали в присутствии углеродных катализаторов, окисленных HNO_3 или H_2O_2 соответственно. В работе [11] использовали синтетический углеродный

катализатор для селективного окисления циклогексанона до C_4 - C_6 дикарбоновых кислот. Авторами сделан вывод, что гидроксильные и карбонильные группы являются активными центрами в активации молекулярного кислорода, механизм которой включает стадию окислительно-восстановительного равновесия между хинонами и гидрохинонами на краю слоя графита. С другой стороны, в [5] было показано, что предварительное окисление поверхности активированных углей такими окислителями, как HNO_3 , H_2O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, значительно не влияет или даже несколько уменьшает их каталитическую активность в жидкофазном окислении фенола, что авторы объяснили разрушением поверхностных основных функциональных групп.

Морфология и электронное строение углеродного материала могут также существенно отражаться на его каталитических свойствах. Например, различное поведение наноалмазов и луковичного углерода было обнаружено в реакции окислительного дегидрирования этилбензола [12].

В наших предыдущих работах было исследовано влияние морфологии углеродных катализаторов и концентрации кислотных кислородсодержащих групп на их поверхности на каталитическую активность образцов в реакции глубокого окисления органических субстратов пероксидом водорода [13, 14]. Показано, что «чистые» углеродные катализаторы, не содержащие примесей переходных металлов хотя и не обладают значительной каталитической активностью в пероксидном окислении, но ускоряют окисление, катализируемое ионами железа. Причем скорость реакции тем выше, чем меньшее количество карбоксильных и лактонных групп находится на поверхности углеродного катализатора. А более высокая удельная каталитическая активность в пероксидном окислении орга-

нических субстратов каталитического волокнистого углерода по сравнению с Сибунитом и луковичным углеродом может объясняться наличием на его поверхности преимущественно боковых граней графита.

Целью данной работы является исследование влияния морфологии и качественного и количественного состава поверхностных групп на каталитические свойства углеродных катализаторов в глубоком жидкофазном окислении органических субстратов кислородом воздуха. В качестве модельного субстрата в данной работе был выбран фенол – устойчивое, токсичное соединение, являющееся одним из наиболее распространенных загрязняющих веществ.

Материалы и методы

В настоящей работе без предварительной очистки использовали реактивы марки «чда»: C_6H_5OH , C_2H_5ONa (Acros), C_2H_5OH (абс), $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , $NaOH$, HNO_3 ; газовые смеси 20 об. % O_2 в N_2 и 1 об. % O_2 в Ar . Для приготовления всех растворов применяли воду, очищенную с помощью установки Milli-Q (Millipore, Франция).

Углеродные материалы

В работе использовали следующие готовые углеродные катализаторы: мезопористый графитоподобный углеродный материал «Сибунит-4» (С4) (Институт проблем переработки углеводородов, Омск); каталитический волокнистый углерод (ИК СО РАН) двух видов (КВУ I, содержащий слои графита, ориентированные коаксиально под углом 45-75 градусов к оси волокна, и КВУ II, состоящий из слоев графита, ориентированных перпендикулярно оси волокна [15]); наноалмазы сухого детонационного синтеза (НА) (ФГУП «Алтай» (Бийск), углерод луковичной структуры (УЛС) (ИК СО РАН),

приготовленный термическим отжигом наноалмазов и состоящий их фуллереноподобных оболочек, вложенных друг в друга [16]. Образцы тщательно и многократно отмывали соляной кислотой, а затем водой для того, чтобы избежать попадания металлов в реакционную среду.

Образцы окисленного Сибунита-4, получали следующим образом. С4-N110 и С4-N90 получали по методикам, адаптированным из [17], окисляя С4 азотной кислотой, разбавленной водой в соотношении 1:1 при температуре кипения (110 °С) (1 ч) и в соотношении 1:2 при 90 °С (2 ч) соответственно. Синтез образцов С4-С13.5 и С4-С10.3 проводили окислением гипохлоритом натрия (0,54 М) в течение 3,5 ч и 0,3 ч, соответственно при комнатной температуре [18, 19]. Образцы, окисленные HNO_3 и $NaOCl$, многократно промывали водой до $pH=5$ и сушили в течение дня при температуре 160 °С. Для окисления С4 кислородом использовали следующие газовые смеси: 1 об. % O_2 в Ar в отсутствие паров воды при 400 °С, окисление в течение 3 ч (образец С4-О1) или же 20 об. % O_2 в N_2 в присутствии паров воды (газовая смесь пропускалась через сатуратор при 90 °С) при 450 °С, окисление в течение 4 ч (образец С4-О20) [20].

Окисление фенола проводили в автоклавах объемом 300 мл, изготовленных из хастелоя С22 (Parr Instrument Inc., США), при температуре 140 °С, общем давлении воздуха 50 атм (парциальное давление кислорода 9,7 атм при 140 °С) при постоянном перемешивании (1200 об/мин). Перемешивание в одном из автоклавов осуществлялось с помощью магнитной мешалки и железного якорька запаянного во фторопласт, во втором - с помощью турбины с магнитным приводом, изготовленной из хастелоя С22. В автоклав помещали 150 мл 0,021 М (2 г/л) раствора фенола и 250 мг катализатора, отдували трижды аргоном

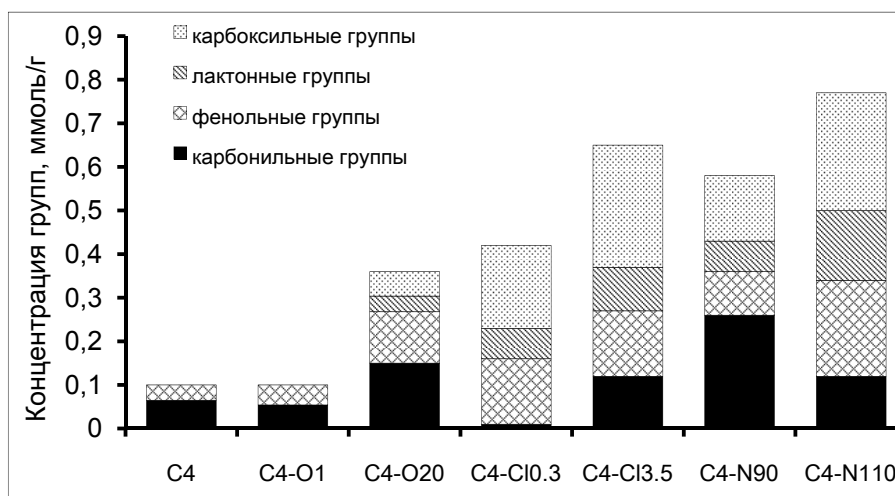


Рис. 1. Концентрация карбоксильных, лактонных, фенольных и карбонильных групп на поверхности образцов окисленного Сибунита-4, полученных по результатам кислотно-основного титрования

при перемешивании и начинали нагрев. При достижении заданной температуры реакцию начинали, поднимая давление воздуха в реакторе до 50 атм. В ходе экспериментов отбирали пробы для анализа концентрации фенола и общего органического углерода (ООУ).

Кислотно-основное титрование окисленных образцов проводили основаниями разной силы - C_2H_5ONa (в этаноле), $NaOH$, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ – по методике, описанной в литературе [5, 20, 21], с помощью автотитратора АТП-02 (Аквилон, Россия). При расчете количества кислородсодержащих групп на поверхности образцов принимали, что этилатом натрия титруются карбонильные, фенольные, лактонные и карбоксильные группы; гидроксидом натрия – фенольные, лактонные и карбоксильные группы; карбонатом натрия – лактонные и карбоксильные; бикарбонатом натрия – только карбоксильные группы (рис. 1).

Рентгеновские фотоэлектронные спектры были получены на спектрометре РФЭС AXIS Ultra DLD (Kratos analytical), источник излучения – $Al-K\alpha$ -линия с энергией 1486,6 эВ. Текстуальные характеристики образцов исследовали по изотермам адсорбции N_2 при

77 К на установке ASAP-2400 (Micromeritics, США) (табл. 1).

Концентрацию фенола определяли методом ВЭЖХ (Prominence 20 LC, Shimadzu, Япония) на колонке IC Sep Coregel-107H (Transgenomic, США), элюэнт – 5 mM H_2SO_4 . Концентрацию общего органического углерода (ООУ) в растворе определяли на приборе TOC Analyzer 5050A (Shimadzu, Япония).

Результаты и обсуждение

Физико-химические свойства различных углеродных материалов

Текстуальные свойства углеродных образцов, использованных в работе, изученные методом низкотемпературной адсорбции азота, представлены в табл. 1. Несмотря на различную морфологию, структурные/текстуальные характеристики и модификации поверхности, все используемые в работе углеродные материалы мезопористые (средний диаметр пор в пределах от 5 до 11 нм). Образцы обладают весьма развитой, по сравнению с другими носителями (TiO_2 , CeO_2), используемыми в жидкофазном окислении, поверхностью: от 103 m^2/g для КВУ I до 575 m^2/g для

Таблица 1. Текстульные характеристики углеродных катализаторов и окисленных образцов Сибунита-4 и результаты исследования химического состава их поверхности методом РФЭС

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$\langle d \rangle_{\text{пор}}$, нм	C 1s, % атом	O 1s, % атом	N 1s, % атом	O 1s/ C 1s
УЛС	575	1,09	11,0	99,3±2,0	0,75±0,04	Не идент.	0,008
КВУ I	103	0,29	11,4	97,9±2,0	2,1±0,1	Не идент.	0,021
КВУ II	154	0,43	11,1	98,4±2,0	1,6±0,1	Не идент.	0,016
НА	357	0,79	8,8	90,4±1,8	7,7±0,4	1,9±0,1	0,085
С4	379	0,63	6,6	98,1±2,0	1,9±0,1	Не идент.	0,019
С4-О1	327	0,42	5,2	96,4±1,9	3,6±0,2	Не идент.	0,037
С4-О20	348	0,44	5,1	95,4±1,9	4,6±0,2	Не идент.	0,048
С4-С10.3	268	0,37	5,5	94,3±1,9	5,8±0,3	Не идент.	0,061
С4-С13.5	224	0,43	7,7	93,6±1,9	6,3±0,3	Не идент.	0,067
С4-Н90	340	0,51	6,0	93,2±1,9	6,3±0,3	0,53±0,03	0,067
С4-Н110	250	0,41	6,6	93,0±1,9	6,2±0,3	0,83±0,04	0,066

УЛС. В результате окислительной обработки Сибунита-4 во всех случаях наблюдается уменьшение удельной площади поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$) и общего объема пор. Наибольшее изменение $S_{\text{ВЕТ}}$ наблюдалось при использовании наиболее сильных окислителей – гипохлорита натрия и азотной кислоты. Однако даже в случае образцов С4-Н110, С4-С13.5 и С4-С10.3 $S_{\text{ВЕТ}}$ в 2 раза выше, чем для волокнистого углерода.

В табл. 1 также суммирована информация об элементном составе поверхности, всех углеродных материалов, полученная с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Общее количество кислорода на поверхности углеродного материала варьируется в широких пределах: от 0,75 (УЛС) до 7,7 ат. % (НА). Исследование химического состава поверхности окисленных образцов методом РФЭС показало, что концентрация кислорода на поверхности уменьшается в следующем ряду: С4-С13.5 \approx С4-Н90 \approx С4-Н110 > С4-С10.3 > С4-О20 > С4-О1 > С4. Соотношение концентраций поверхностных атомов кислорода и углерода, оцененное для образцов, окисленных азотной кислотой и гипохло-

ритом натрия, более чем в 3 раза превосходит данное соотношение для исходного образца (С4). На поверхности образцов НА, С4-Н90 и С4-Н110 присутствуют атомы азота. Азот может входить в состав амидных и нитрогрупп, а также быть встроенным в решетку алмаза [22, 23]. Мы можем исключить присутствие нитрогрупп (энергия связи 405-406 эВ) для алмазов. В спектрах образцов, окисленных HNO_3 , наблюдаются рефлексии между 398-408 эВ, что может быть связано с необратимой адсорбцией нитрат-ионов на поверхности углерода в процессе обработки.

Дополнительная информация о количестве и природе карбонильных, фенольных, лактонных и карбоксильных функциональных групп на поверхности окисленных образцов Сибунита была получена методом кислотно-основного титрования основаниями различной силы (рис. 1). Обнаружено, что суммарная удельная концентрация кислотных групп на поверхности углеродных материалов уменьшается в следующем ряду: С4-Н110 (0,77 ммоль/г) > С4-С13.5 (0,65 ммоль/г) > С4-Н90 (0,58 ммоль/г) > С4-С10.3 (0,42 ммоль/г) > С4-О20 (0,36 ммоль/г) > С4-О1

(0,10 ммоль/г) \approx С4 (0,10 ммоль/г). Высокие концентрации карбоксильных и лактонных групп обнаружены на поверхности образцов, окисленных HNO_3 и NaOCl . Фенольные и карбонильные группы присутствуют на поверхности всех образцов, в том числе и исходного С4. Исключение составляет образец С4-С10.3, который почти не содержит карбонильных групп. Окисление сухой газовой смесью, содержащей 1 % кислорода, не привело к заметному дополнительному формированию кислотных групп на поверхности Сибунита. Результаты, полученные методом кислотно-основного титрования, коррелируют, хотя и не полностью согласуются, с результатами, полученными методом РФЭС. Так, если ряды изменения концентраций поверхностных групп при исследовании окисленных образцов методом РФЭС и кислотно-основного титрования практически одинаковые, то относительные концентрации детектируемого кислорода заметно отличаются. Например, наиболее сильно окисленные образцы С4-N110, С4-N90 и С4-С13.5 имеют, по результатам титрования в 7,7, 5,8 и 6,5 раз больше кислородсодержащих групп на поверхности, чем исходный образец S4, по результатам РФЭС только около 3 раз.

Каталитические свойства углеродных образцов

В качестве характеристик активности исследуемых углеродных катализаторов использовались значения начальной скорости конверсии фенола (W_{PhOH} , ммоль/л*ч), удельной каталитической активности (УКА, мкмоль/м²*ч), начальной скорости конверсии общего органического углерода (ООУ) ($W_{\text{ООУ}}$, мг С/л*ч), степени конверсии фенола (χ_{PhOH} , %) и общего органического углерода ($\chi_{\text{ООУ}}$, %) (табл. 2 и 3). Условия проведения

процесса типичны для окисления фенола кислородом воздуха в присутствии гетерогенных катализаторов. Для тестирования углеродных образцов различной морфологии (УЛС, КВУ, НА и С4) и окисленных образцов С4 применялись два различных реактора, описанные в экспериментальной части, поэтому полученные результаты будут сравниваться только внутри одной серии экспериментов.

В табл. 2 приведены результаты тестирования углеродных образцов УЛС, КВУ, НА и С4. Все исследуемые углеродные материалы, за исключением НА, обладают каталитической активностью в окислении фенола, хотя и не очень высокой. Так, степень конверсии фенола за 8 ч реакции в присутствии С4, УЛС, КВУ II и КВУ I составила от 12 до 21 % соответственно, что в 6-10 раз превышает результат, полученный без катализатора. В присутствии же НА W_{PhOH} , χ_{PhOH} и $\chi_{\text{ООУ}}$ практически не отличаются от холостого эксперимента. Антибатная зависимость наблюдается между начальной скоростью реакции (УЛС > Сибунит-4 > КВУ II > КВУ I > НА) и концентрацией хемосорбированного кислорода, найденной методом РФЭС (УЛС < КВУ II < Сибунит-4 < КВУ I < НА). Так как исследуемые углеродные материалы существенно различаются по удельной поверхности, то для сравнения каталитических свойств материалов с разной морфологией лучше использовать удельную каталитическую активность. Максимальная УКА наблюдается для каталитического волокнистого углерода (табл. 2), что может быть объяснено его морфологическими особенностями, а именно присутствием на поверхности волокна в основном боковых ребер графитовых слоев, а следовательно, большого количества дефектов и неспаренных электронов. Подобные результаты мы уже наблюдали при изучении каталитической активности углеродных материалов в жидкофазном пе-

Таблица 2. Каталитическая активность углеродных материалов в реакции жидкофазного окисления фенола (0,02 М С₆Н₅ОН, Р=50 атм, 1,67 г/л катализатора, Т=140 °С, время реакции 8 ч)

Образец	W _{PhOH} , ммоль/л*ч	УКА, мкмоль/м ² *ч	χ _{PhOH} (8 ч), %	W _{OOy} , мг С/л*ч	χ _{OOy} (8 ч), %
Без кат-ра	0,07	-	2	4	1
УЛС	0,70	0,73	18	14	16
КВУ I	0,28	1,63	12	13	11
КВУ II	0,41	1,59	15	16	11
НА	0,09	0,02	3	5	3
С4	0,56	0,88	21	19	16

Таблица 3. Каталитическая активность окисленных образцов Сибунита-4 в реакции жидкофазного окисления фенола (0,02 М С₆Н₅ОН, Р=50 атм, 1,67 г/л катализатора, Т=140 °С, время реакции 8 ч)

Образец	W _{PhOH} , ммоль/л*ч	УКА, мкмоль/м ² *ч	χ _{PhOH} (8 ч), %	W _{OOy} , мг С/л*ч	χ _{OOy} (8 ч), %
Без кат-ра	0,15	-	7	25	7
С4	0,80	1,26	26	64	24
С4-О1	1,26	2,31	30	61	24
С4-О20	1,48	2,55	40	60	24
С4-С10.3	0,95	2,12	35	49	18
С4-С13.5	0,28	0,75	10	21	10
С4-Н90	0,94	1,65	24	38	16
С4-Н110	0,64	1,53	18	14	7

роксином окислении органических субстратов [16]. Стоит отметить, что наши результаты не подтвердили высокую каталитическую активность Сибунита-4, о которой сообщалось в [10]. В этой работе за три часа проведения в сравнимых условиях была достигнута конверсия фенола 82,7 % при селективности по отношению к СО₂ 17,8 % в сравнимых условиях. Объяснить такие различия можно тем, что в цитируемой работе Сибунит-4 предварительно не отмывался кислотой для удаления примесей металлов, а реакцию проводили в автоклаве из стали марки 12Х18Н10Т, т.е. вымывание металлов из стенок реактора в агрессивных реакционных условиях было возможно.

Для детального изучения роли поверхностных групп в жидкофазном окислении

кислородом воздуха были приготовлены, изучены физико-химическими методами (табл. 1, рис. 1) и протестированы в окислении фенола образцы окисленного Сибунита-4 (табл. 3). Существенное снижение каталитической активности (W_{PhOH}, χ_{PhOH}, χ_{OOy} уменьшаются в 1,5-3 раза относительно С4) наблюдается для образцов, обработанных сильными окислителями в относительно жестких условиях (образцы С4-С13.5 и С4-Н110), на поверхности которых обнаружено большое количество кислотных групп. При более мягкой обработке NaOCl (С4-С10.3) и HNO₃ (С4-Н90) скорость и степень конверсии общего органического углерода снижается, однако скорость и степень конверсии фенола сравнимы или несколько увеличиваются относительно исходного Сибунита-4. То есть активность

катализаторов повышается, уменьшается селективность по отношению к глубокому окислению. Только окисление кислородом воздуха (образцы С4-О1, С4-О20), в результате которого на поверхности Сибунита-4 не образуется высокой концентрации карбоксильных и лактонных групп, а в основном карбонильные и фенольные, не приводит к снижению степени конверсии органического углерода и даже позволяет увеличить примерно в 1,5 раза начальную скорость окисления и степень конверсии фенола.

В результате окисления Сибунита-4 для всех образцов помимо модификации наблюдается и уменьшение площади поверхности (табл. 1), наиболее существенное для образцов С4-Н110 и С4-С13.5 (30-40 %). В табл. 3 приведена удельная каталитическая активность окисленных образцов Сибунита-4. Оказалось, что УКА для большинства образцов, кроме С4-С13,5, выше УКА для С4. Из данных результатов трудно сделать однозначное заключение о том, что является основной причиной снижения каталитической активности наиболее окисленных образцов: модификация или уменьшение площади поверхности катализатора. Однако можно сделать вывод, что мягкое окисление кислородом позволяет повысить каталитическую активность углеродного материала в отношении глубокого окисления фенола.

Тем не менее, такого существенного улучшения каталитических свойств углеродных катализаторов, как в работах [9, 10], в результате окислительной обработки Сибунита-4 нам достичь не удалось. Поскольку в указанных работах усилия для того, чтобы избежать присутствия примесей металлов в реакционной среде, не предпринимались, можно сделать вывод, что именно наличие переходных металлов является наиболее важным фактором, влияющим на активность углеродных

материалов в жидкофазном окислении органики кислородом воздуха.

Заключение

Исследованы каталитические свойства углеродных катализаторов, содержащих очень малые количества примесей переходных Металлов и различающихся по морфологии и электронному строению (Сибунит-4, каталитический волокнистый углерод двух видов, наноалмазы и нанолуковичный углерод), а также по качественному и количественному составу поверхностных функциональных групп (Сибунит-4, окисленный различными окислителями и в разных условиях) в глубоком жидкофазном окислении фенола кислородом воздуха. Обнаружена каталитическая активность, хотя и не очень высокая, для всех углеродных материалов графитоподобной природы и полное отсутствие активности для наноалмазов. Удельная каталитическая активность выше для каталитического волокнистого углерода, поверхность которого состоит в основном из боковых граней графитовых слоев.

Активность катализатора в окислении фенола увеличивается при мягком окислении исходного углеродного материала кислородом с образованием в основном фенольных и карбонильных функциональных групп на поверхности и уменьшается при более жестком окислении гипохлоритом натрия или азотной кислотой, формирующем высокие концентрации карбоксильных и лактонных групп. Однако каталитическая активность даже лучших «чистых» углеродных катализаторов существенно ниже активности катализаторов, содержащих переходные металлы, поэтому наличие переходных металлов является наиболее важным фактором, влияющим на активность углеродных материалов в жидкофазном окислении органики кислородом воздуха.

Благодарности

Финансовая поддержка исследований осуществлялась Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 06-03-32969 и 09-03-93114), Российско-французской лабораторией по катализу, грантом Пре-

зидента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-3156.2010.3, ФЦП «Научные и педагогические кадры России» (контракт 02.740.11.0265). Е.М. Полянская выражает отдельную благодарность посольству Франции в России за аспирантскую стипендию.

Список литературы

1. Luck F. Wet air oxidation: past, present and future. *Catal. Today*. 1999. V. 53. N 1. P. 81-91.
2. Stüber F., Font J., Fortuny A., Bengoa C., Eftaxias A., Fabregat A. Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater. *Top. Catal.* 2005. V. 33. N 1. P. 3-50.
3. Bhargava S.K., Tardio J., Prasad J., Föger K., Aolekar D.B., Grocott S.C. Wet oxidation and catalytic wet oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45. N 4. P. 1221-1258.
4. Santos A., Yustos P., Rodriguez S., Garcia-Ochoa F. Wet oxidation of phenol, cresol and nitrophenols catalyzed by activated carbon in acid and basic media. *Appl. Catal. B*. 2006. V. 65. N 3-4. P. 269-281.
5. Santiago M., Stüber F., Fortuny A., Fabregat A., Font J. Modified activated carbons for catalytic wet air oxidation of phenol. *Carbon*. 2005. V. 43. N 10. P. 2134-2145.
6. Suarez-Ojeda M.E., Fabregat A., Stüber F., Fortuny A., Carrera J., Font J. Catalytic wet air oxidation of substituted phenols: temperature and pressure effect on the pollutant removal, the catalyst preservation, and the biodegradability enhancement. *Chem. Eng. J.* 2007. V. 132. N 1-3. P. 105-115.
7. Trawczyński J. Noble metal supported on carbon black composites as catalysts for the wet-air oxidation of phenol. *Carbon*. 2003. V. 41. N 8. P. 1515-1523.
8. Qin J., Zhang Q., Chuang K.T. Catalytic wet oxidation of p-chlorophenol over supported noble metal catalysts. *Appl. Catal. B*. 2001. V. 29. N 2. P. 115-123.
9. Quintanilla A., Casas J.A., Rodriguez J.J. Catalytic wet air oxidation of phenol with modified activated carbons and Fe/activated carbon catalyst. *Appl. Catal. B*. 2007. V. 76. N 1-2. P. 135-145.
10. Dobrynkin N.M., Batygina M.V., Noskov A.S., Tsyrlunikov P.G., Shlyapin D.A., Schegolev V.V., Astrova D.A., Laskin B.M. Catalysts Ru-CeO₂/Sibunit for catalytic wet air oxidation of aniline and phenol. *Top. Catal.* 2005. V. 33. N 1-4. P. 69-76.
11. Pigamo A., Besson M., Blanc B., Gallezot P., Blackburn A., Kozynchenko O., Tennison S., Crezze E., Kapteijn F. Effect of oxygen functional groups on synthetic carbons on liquid phase oxidation of cyclohexanone. *Carbon*. 2002. V. 40. N 8. P. 1267-1278.
12. Su D., Maksimova N.I., Mestl G., Kuznetsov V.L., Keller V., Schlögl R., Keller N. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over ultra-dispersed diamond and onion-like carbon. *Carbon*. 2007. V. 45. N 11. P. 2145-2151.
13. Taran O., Polyanskaya E., Ogorodnikova O., Kuznetsov V., Parmon V., Besson M., Descorme C. Influence of the morphology and the surface chemistry of carbons on their catalytic performances in the catalytic wet peroxide oxidation of organic contaminants. *Appl. Catal. A*. 2010. V. 387. N 1-2. P.55-66.
14. Таран О.П., Полянская Е.М., Огородникова О.Л., Деком К., Бессон М., Пармон В.Н. Катализаторы на основе углеродного материала Сибунит для глубокого окисления органических

экоокислителей в водных растворах. 2. Жидкофазное пероксидное окисление в присутствии окисленных углеродных катализаторов. Катализ в промышленности, в печати.

15. Reshетенко T.V., Avdeeva L.B., Ismagilov Z.R., Chuvilin A.L., Ushakov V.A. Carbon soracious Ni-Cu-Al₂O₃ catalysts for high-temperature methane decomposition. Appl. Catal. A. 2003. V. 247. N 1. P. 51-63.

16. Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Butenko Yu.V., Mal'kov I.Yu., Titov V.M. Onion-like carbon from ultra-dispersed diamond. Chem. Phys. Lett. 1994. V. 222. P. 343-348.

17. Aguilar C., García R., Soto-Garrido G., Arriagada R. Catalytic wet air oxidation of aqueous ammonia with activated carbon. Appl. Catal. B. 2003. V. 46. N 2. P.229-237.

18. Gallezot P., Chaumet S., Perrard A, Isnard P. Catalytic wet air oxidation of acetic acid on carbon-supported ruthenium catalysts. J. Catal. 1997. V. 168. N 1. P. 104-109.

19. Haydar S., Moreno-Catilla C., Ferro-García M.A., Carrasco-Marín F., Rivera-Utrilla J., Perrard A., Joly J.P. Regularities in the temperature-programmed desorption spectra of CO₂ and CO from activated carbons. Carbon. 2000. V. 38. N 9. P. 1297-1308.

20. Таран О.П., Полянская Е.М., Огородникова О.Л., Деком К., Бессон М., Пармон В.Н. Катализаторы на основе углеродного материала Сибунит для глубокого окисления органических экоокислителей в водных растворах. 1. Свойства поверхности окисленного Сибунита. Катализ в промышленности. 2010. N 6. С. 48-54.

21. Pradhan B.K., Sandel N.K. Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. Carbon. 1999. V. 37. N 9. P. 1323-1332.

22. Kuznetsov V.L., Butenko Yu.V., in: Shenderova O., Gruen D. (Eds.), Ultrananocrystalline diamond: synthesis, properties, and applications, William Andrew Publishing, New York, 2006, pp. 405-476.

23. Mironov E., Koretz A., Petrov E. Detonation synthesis ultradispersed diamond structural properties investigation by infrared adsorption. Diamond Relat. Mater. 2002. V. 11. N 3-6. P. 872-876.

Carbon Catalysts for Catalytic Wet Air Oxidation of Organic Contaminants

**Oxana P. Taran^a,
Elena M. Polyanskaya^{a, b}, Claude Descorme^b,
Olga L. Ogorodnikova^a and Michèle Besson^b**

^a *Boreskov Institute of Catalysis,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
5 pr. Lavrentieva, Novosibirsk, 630090 Russia*

^b *Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon
(IRCELYON), UMR 5256 CNRS – Université de Lyon,
2 Avenue Albert Einstein, Villeurbanne, 69626 France*

Catalytic behavior of pure carbon materials with different morphology, structure and surface chemistry (catalytic filamentous carbons, nano-diamonds, onion-like carbon, mesoporous graphite-like carbon Sibunit and oxidized samples of Sibunit) towards the catalytic wet air oxidation of phenol were examined. Perceptible but low catalytic activity was registered for all graphite-like carbons, while no activity was exhibited by nano-diamonds. The correlations between catalytic performance of oxidized Sibunit catalysts and methods of oxidative pretreatment and amount of different oxygen-containing species on the carbon surface were evaluated. The conclusion about the key role of transition metal impurities in carbon catalysts was made.

Keywords: catalysts, wet oxidation, carbons, phenol.
