

## ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ НАНЕСЕННОГО МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНОЛА

Е.А. Пономарева<sup>1,\*</sup>, аспирант, Е.В. Егорова<sup>1</sup>, доцент, А.С. Парастаев<sup>1</sup>, аспирант, Д.А. Бокарев<sup>2</sup>, научный сотрудник, Е.Г. Чеблакова<sup>3</sup>, старший научный сотрудник, Ю.А. Малинина<sup>3</sup>, научный сотрудник

<sup>1</sup>кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, 119991 Россия

<sup>3</sup>ОАО «НИИГрафит», Москва, 111524 Россия

\*Автор для переписки, e-mail: katerinaii@inbox.ru

**И**сследованы медные катализаторы на основе активированных углеродных волокон, применяемые в процессе дегидрирования этанола. Показано влияние предварительной окислительной обработки (азотной кислотой или перекисью водорода) носителя на свойства каталитических систем.

**Ключевые слова:** активированные углеродные волокна, медьсодержащие катализаторы, дегидрирование этанола.

### Введение

Одним из важных направлений развития химической технологии является разработка альтернативных структурированных катализаторов вместо традиционно используемых гранулированных систем в реакторах с неподвижным слоем катализатора, или слари-реакторах [1]. В последние годы большой интерес вызывают волоконные материалы, используемые в качестве носителей активного компонента. Структурированные на микроуровне, они удовлетворяют требованиям высокой эффективности при малых размерах частиц катализатора, при этом не создавая технологических проблем, возникающих при использовании порошкообразных катализаторов [2]. Гибкость и бесконечность форм, снижение ограничений по массопереносу, низкое гидравлическое сопротивление потоку газа или жидкости являются отличительными особенностями волоконных материалов [3].

Тканые активированные углеродные волокна, по сравнению с металлическими или кремневыми волокнами, обладают дополнительными технологически важными преимуществами, такими как химическая и термическая устойчивость, высокая адсорбционная емкость ввиду увеличенной площади поверхности и развитой пористости, возможность варьирования кислотно-основных свойств поверхности [4]. Ранее в работе [5] мы показали целесообразность применения углеродных носителей для медьсодержащих катализаторов процесса получения ацетальдегида путем дегидрирования этанола. Катализатор на основе активированного углеродного волокна (ACF) оказался более активным по сравнению с катализаторами на основе гранулированных углеродных мате-

риалов. Примеры использования ACF в качестве носителя катализатора приведены в ряде работ других научных групп [6–8]. Для нанесения активного компонента применяли различные методики осаждения, ионного обмена, пропитки. При этом во всех случаях требовалась оптимизация поверхностных свойств углеродного материала для достижения оптимального взаимодействия металл – носитель.

Известно, что характер взаимодействия раствора соли металла с носителем в значительной степени зависит от природы функциональных групп, внедряемых на поверхность носителя окислителем [6]. Наличие тех или иных группировок, а также их количество может влиять на величину электронного заряда поверхности углеродного носителя, возникающего при контакте с раствором предшественника активного компонента. Этот заряд в свою очередь определяет силу взаимодействия металл – носитель, что в итоге может повлиять как на распределение и дисперсность частиц меди, так и на термическую стабильность катализатора.

В работе [7] исследовали распределение наночастиц золота на поверхности ACF в зависимости от прекурсора металла и условий его нанесения. Было показано, что при использовании водного раствора  $\text{HAuCl}_4$  кислотно-основные свойства поверхности носителя не оказывают влияние на дисперсность активного компонента – образовавшиеся крупные частицы золота оказались неактивными в процессе окисления  $\text{CO}$ . Однако при использовании в качестве прекурсора этилендиаминового (en) комплекса  $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$  важную роль играет наличие поверхностных фенольных групп. Варьируя их соотношение, можно получать частицы золота разных размеров. Удаление кисло-

родсодержащих поверхностных группировок путем высокотемпературной обработки АСФ приводит к отсутствию взаимодействия катионов  $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$  с углеродным носителем.

При исследовании платиносодержащего катализатора, нанесенного на АСФ, было установлено [8], что наличие большого количества функциональных групп требует более жестких условий активации катализатора, так как затрудняет процесс восстановления платины.

Взаимодействие прекурсоров меди с углеродной поверхностью изучено в работах [9, 10]. Было установлено, что предварительная обработка углеродного материала азотной кислотой значительно увеличивает количество адсорбированных катионов меди.

Целью данной работы является изучение влияния условий предварительного окисления активированного углеродного волокна, используемого в качестве носителя медьсодержащего катализатора (Cu/ACF) процесса дегидрирования этанола, на распределение активного компонента и эффективность каталитической системы.

### Экспериментальная часть

#### *Предварительная окислительная обработка носителя*

Предварительную окислительную обработку АСФ проводили растворами 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  или 6.5% мас.  $\text{HNO}_3$ . В круглодонную колбу наливали 60 мл раствора и помещали образец носителя массой 1 г. Для того, чтобы избежать потери жидкости в результате испарения, использовали дефлегматор. При окислении азотной кислотой колбу выдерживали на водяной бане при 80°C в течение 3 ч. Окисление поверхности углеродного материала раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$  проводили при комнатной температуре в течение 3 ч. После охлаждения образец промывали несколько раз дистиллированной водой и сушили при температуре 100°C в течение 1 ч.

#### *Приготовление катализаторов*

Активный компонент наносили методом пропитки по влагоемкости из раствора нитрата меди ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Концентрацию раствора подбирали таким образом, чтобы получить катализатор с содержанием меди 5% мас. Перед испытанием каталитической активности образцы прокаливали в токе аргона в течение 2 ч, повышая температуру с 200 до 400°C и затем восстанавливали в токе водорода 4 ч при постепенном повышении температуры от 200 до 400°C.

#### *Методы исследования катализаторов*

Удельную площадь поверхности и пористость исследуемых образцов АСФ определяли по адсорбции/десорбции азота при 77 К на аппарате Micrometrics ASAP 2020 и рассчитывали по уравнению БЭТ. Перед проведением анализа образцы вакуумировали в течение 24 ч.

Ввиду того, что исследуемый носитель – микропористый материал, то объем и площадь поверхности микропор определяли t-методом Хелси.

Содержание кислородсодержащих групп на поверхности углеродных материалов определяли в научно-исследовательском институте конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит». Для анализа карбонильных групп использовали реакцию с гидрохлоридом гидроксилamina ( $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ) с последующим потенциометрическим титрованием выделившейся соляной кислоты. Кислотные поверхностные группы (фенольные, карбоксильные и лактонные) определяли путем кислотно-основного титрования методом Боэма. Образцы предварительно выдерживали в спиртовом и водном растворах гидроксида натрия в течение 72 ч. Концентрацию рассчитывали исходя из того, что в растворе этилата натрия титруются все кислотные группы, а в водном растворе гидроксида натрия – карбоксильные.

Приготовленные медьсодержащие катализаторы на основе полученных носителей исследовали методом температурно-программированного восстановления (ТПВ) на проточной установке с использованием газоанализатора, оснащенного детектором по теплопроводности. Образцы катализатора массой 100 мг предварительно отдували аргоном при 300°C в течение 1 ч, охлаждали до комнатной температуры и затем нагревали со скоростью 10°C/мин от комнатной до 850°C в токе смеси, содержащей 5%  $\text{H}_2$  в Ar (30 мл/мин). Для удаления из газовой фазы воды, образующейся в результате восстановления, между реактором и детектором помещали ловушку, охлаждаемую до -100°C смесью жидкого азота и этанола. Калибровку детектора проводили по восстановлению CuO (Aldrich-Chemie GmbH, 99%), предварительно обработанного в токе Ar при 300°C. Разложение ТПВ-пиков на составляющие проводили с использованием программы «Экохром».

Распределение активного компонента на поверхности углеродных носителей оценивали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе JEOL JSM-6700. РЭМ-изображения были получены при следующих условиях: разрешение 1.0 нм, ускоряющее напряжение 5 кВ, от  $\times 80$  до  $\times 150\,000$  (в режиме СЭМ).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением и графитовым монохроматором на дифрагированном пучке. Измерения проводили в режиме пошагового сканирования с шагом 0.1°, время экспозиции на точку 3 с.

Активность образцов катализатора исследовали в процессе дегидрирования этилового спирта в установке проточного типа при атмо-

сферном давлении в интервале температур 200–400°C. В качестве исходного сырья использовали 93% этанол. Объем загружаемого катализатора 0.5 см<sup>3</sup>, объемная скорость подачи сырья 30 ч<sup>-1</sup>. Анализ жидких и газообразных продуктов реакции проводили согласно методикам, представленным в работе [5], на хроматографах ЦВЕТ-800 и ЛХМ-8МД соответственно. Полученные в ходе работы результаты представлены в виде графиков зависимостей конверсии этанола от температуры.

### Результаты и их обсуждение

Окислительная обработка может привести как к изменению площади поверхности углеродного материала, так и к функционализации его поверхности. В данном исследовании целью предварительной модификации носителя является образование различных функциональных групп, поэтому были выбраны мягкие условия окисления. В этом случае реагент воздействует на граничные области кристаллита графита или

базисные плоскости графитоподобных фрагментов, формирующих стенки микропор углеродных материалов, не разрушая их, но образуя дефекты на этих плоскостях. Таким образом, координационно ненасыщенные атомы углерода химически взаимодействуют с окислителем, формируя кислородсодержащие функциональные группы [6].

В табл. 1 представлены результаты анализа текстурных свойств исходного и окисленных образцов носителей. Видно, что в результате окисления происходит незначительное изменение поверхности: удельная площадь поверхности несколько уменьшается за счет увеличения размеров микропор. При этом, ввиду того, что АСФ представляет собой микропористый материал, в котором отсутствуют мезопоры или транспортные поры, можно предположить, что уменьшение объема микропор связано с уширением входа в микропору, что в свою очередь и приводит к увеличению внешней поверхности носителя.

Таблица 1. Данные анализа поверхности исследуемых образцов носителя

Носитель	S <sub>уд. пов.</sub> по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	V <sub>микропор</sub> , см <sup>3</sup> /г, t-график	S <sub>поверхности микропор</sub> , м <sup>2</sup> /г, t-график
АСФ	1055	0.309	717
АСФ (HNO <sub>3</sub> )	1031	0.276	643
АСФ (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1028	0.275	660

Исследование поверхности носителей показало, что содержание карбонильных групп во всех 3-х образцах практически одинаково, тогда как карбоксильные группы в большей степени присутствуют на волокне, окисленном H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (табл. 2). Углеродные волокна, окисленные HNO<sub>3</sub>, обладают преимущественно фенольными и лактонными группами.

Таблица 2. Результаты анализа функциональных групп на поверхности углеродного волокна

АСФ	АСФ (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	АСФ (HNO <sub>3</sub> )
Карбонильные группы, мг/мл		
0.56	0.55	0.58
Карбоксильные группы, мг/мл		
1.12	1.64	1.01
Фенольные + лактонные группы, мг/мл		
2.36	2.18	2.51

Приготовленные катализаторы на основе исследуемых носителей были изучены методом термопрограммированного восстановления. Результаты ТПВ-анализа представлены на рис. 1. При восстановлении катализаторов Cu/АСФ и Cu/АСФ(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) получили два пика поглощения водорода, а при восстановлении Cu/АСФ(HNO<sub>3</sub>)

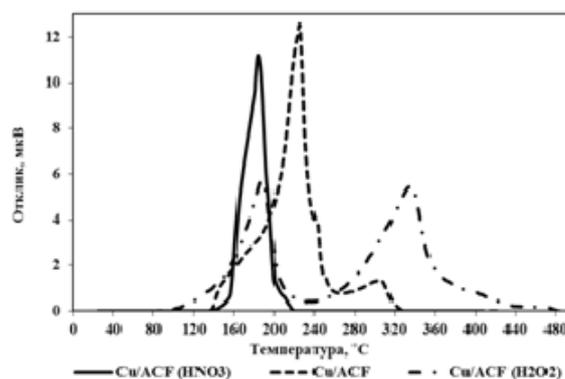


Рис. 1. ТПВ-спектр исследуемых образцов.

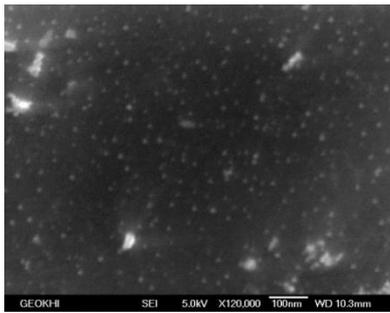
наблюдается только один пик, который смещен в область более низких температур.

Исходя из данных, представленных в литературе [11–14], наличие двух пиков объясняется размерами частиц или степенью окисления меди, что в свою очередь обусловлено влиянием носителя и содержанием меди. Так, в работе [11] изучали медные катализаторы на основе циркония и в спектре ТПВ обнаружили два максимума при температурах 177 и 195°C. Оба пика авторы объяснили восстановлением мелкодисперсных частиц. В работе [12] при анализе спектра катализатора 1.3%Cu/ZrO<sub>2</sub> показаны два перекрывающихся пика при температуре 180 и 200°C. Авторы сделали вывод, что, вероятно, сначала происходит восстановление Cu<sup>+2</sup>

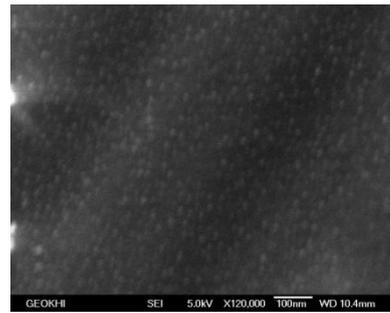
до  $\text{Cu}^+$ , а затем до  $\text{Cu}^0$ . В работе [13] были исследованы катализаторы  $\text{Cu}/\text{ZrO}_2$  с различным содержанием меди и было показано, что в присутствии катализаторов, содержащих более 3% меди, появляется пик при температуре  $280^\circ\text{C}$ , величина которого возрастает при увеличении содержания меди. Кроме того, при содержании 12% меди в катализаторе, максимум наблюдаемого спектра смещается в сторону больших значений температур и соответствует  $300^\circ\text{C}$ . Большинство авторов считает, что этот сдвиг обусловлен восстановлением более крупных частиц меди. Однако размеры частиц в работах не указываются. При исследовании медьсодержащих катализаторов на основе активированных углей [14] авторы получали два перекрывающихся пика на спектре ТПВ: при

температуре  $\approx 185$  и  $\approx 245^\circ\text{C}$ , наличие которых они объяснили различной степенью окисления меди. Такие выводы были подтверждены методом РФА.

На основе представленного анализа полученные в данном исследовании пики на спектре ТПВ можно объяснить следующим образом: в присутствии образцов  $\text{Cu}/\text{ACF}(\text{HNO}_3)$  и  $\text{Cu}/\text{ACF}(\text{H}_2\text{O}_2)$  происходит восстановление мелкодисперсной меди при температуре  $180\text{--}190^\circ\text{C}$ . При анализе данных катализатора на основе носителя, не подвергавшегося предварительному окислению, максимум спектра, наблюдаемый при  $230^\circ\text{C}$ , связан с наличием более крупных частиц меди. Этот вывод подтверждается при сравнении микрофотографий активированных образцов  $\text{Cu}/\text{ACF}$  и  $\text{Cu}/\text{ACF}(\text{HNO}_3)$  (рис. 2).



а)



б)

Рис. 2. Результаты растровой электронной микроскопии активированных образцов, не испытанных в процессе: а)  $\text{Cu}/\text{ACF}$ ; б)  $\text{Cu}/\text{ACF}(\text{HNO}_3)$ .

Средний размер частиц меди составляет 13 и 9 нм соответственно. При этом на некоторых фотографиях катализатора  $\text{Cu}/\text{ACF}$  были обнаружены крупные частицы размером до 50 нм, что также соответствует результатам ТПВ-анализа. Кроме того, по данным спектра на рис. 1 можно предположить, что восстановление меди в образце  $\text{Cu}/\text{ACF}$  происходит не сразу до  $\text{Cu}^0$ , а некоторая доля меди сначала восстанавливается до  $\text{Cu}^+$ , о чем свидетельствует пик поглощения при температуре  $240^\circ\text{C}$ . Для того, чтобы проверить подобное предположение, был проведен рентгенофазовый анализ активированного образца катализатора, не испытанного в процессе (рис. 3). Из представленных данных следует, что фаза  $\text{Cu}_2\text{O}$  отсутствует ( $2\theta = 62$ ), и в спектре обнаружены пики, характерные для  $\text{Cu}^+$  ( $2\theta = 37$ ), т.е. можно утверждать, что пики, представленные на спектре ТПВ, характеризуют лишь размер частиц, но не связаны со степенью окисления активного компонента. Таким образом, пики, наблюдаемые при температуре выше  $300^\circ\text{C}$ , обусловлены присутствием крупных частиц на поверхности углеродного носителя.

Стоит отметить, что размер частиц коррелирует с количеством карбоксильных групп на поверхности носителя. Так как эти функциональные группы начинают разлагаться при температуре выше  $100^\circ\text{C}$  [15], можно предположить, что в случае взаимодействия предшест-

венника активного компонента с карбоксильными группами в процессе приготовления катализатора эта связь разрушается уже в условиях предварительной активации. Следовательно, более крупные частицы меди связаны с углеродной поверхностью за счет других, более термостабильных кислородсодержащих группировок.

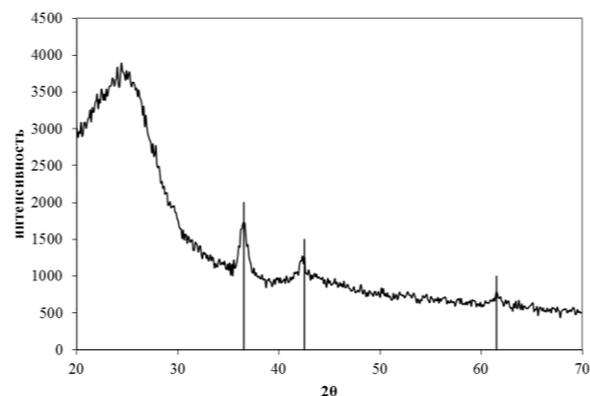


Рис. 3. РФА-спектр медьсодержащего катализатора на основе неокисленного углеродного волокна.

В данном исследовании количество меди было одинаково, но при этом размер частиц отличается, следовательно, площадь поверхности активного компонента также различна, что в свою очередь должно отразиться на показателях процесса каталитического дегидрирования этанола.

В процессе конверсии этилового спирта образование ацетальдегида и водорода по реакции (1) происходило во всем интервале температур:



Образование побочных продуктов практически не наблюдали, за исключением следовых количеств диоксида углерода в области высоких температур. Его наличие обусловлено протеканием реакции паровой конверсии этанола (2):



Большую активность в процессе проявил катализатор ACF(HNO<sub>3</sub>) (рис. 4). Максимальное значение степени превращения этанола в присутствии этого катализатора – 23.5% при температуре 350°C, тогда как в присутствии Cu/ACF(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) и Cu/ACF максимум при той же температуре составил 19 и 15% соответственно. С ростом температуры все образцы теряли активность.

Известно, что потеря активности медьсодержащих катализаторов в области высоких температур может быть связана с агрегацией частиц активного компонента. На рис. 5 представлены микрофотографии испытанных в процессе катализаторов. Видно, что размер частиц активного компонента убывает в ряду медьсодержащих катализаторов на основе носителей: ACF(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ACF(HNO<sub>3</sub>), ACF. Средние размеры частиц ≈ 70, 45 и 27 нм соответственно. Однако, согласно данным ТПВ и результатам СЭМ-анализа, размеры частиц меди на поверхности углеродных волокон, окисленных в азотной кислоте, меньше. Следовательно, на этом образ-

це образование крупных частиц происходит легче, и функциональные группы, призванные удерживать медь на поверхности носителя, под действием высоких температур со временем разрушаются или переходят в другие кислородсодержащие группы.

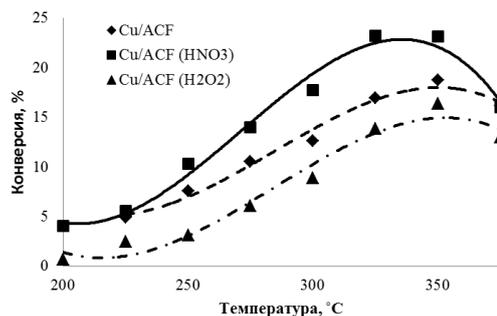


Рис. 4. Зависимость конверсии этанола от температуры.

Исключая карбоксильные группы, влияние которых обсуждалось выше, лактонные функциональные группы также могут оказаться недостаточно термоустойчивыми. Известно, что они разлагаются в интервале температур 190–650°C, тогда как фенольные группы – в интервале 600–700°C [15]. Используемая нами методика анализа функциональных групп не позволяет отдельно определить содержание фенольных и лактонных групп. Тем не менее, на основе данных эксперимента можно сделать вывод, что наличие менее кислотных группировок на поверхности углеродного носителя, а именно фенольных и карбонильных, приводит к формированию более термически устойчивых систем.

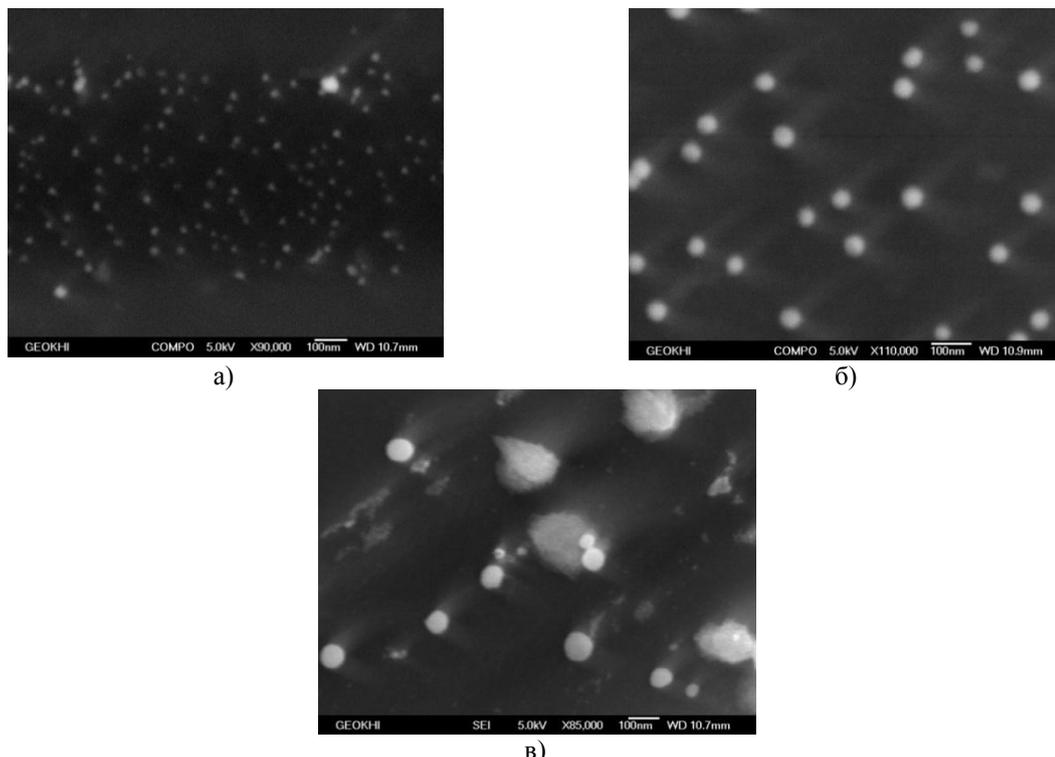


Рис. 5. Результаты РЭМ: а) Cu/ACF; б) Cu/ACF(HNO<sub>3</sub>); в) Cu/ACF(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Другой причиной дезактивации катализаторов может быть окисление активного компонента в процессе. На рис. 6 представлены данные РФЭС-анализа катализатора на основе неокисленного углеродного волокна. Видно, что в результате активации медь восстанавливается до  $\text{Cu}^+$ , тогда как для катализатора, испытанного в процессе дегидрирования этанола, характерен менее интенсивный пик  $\text{Cu}^+$ .

### Выводы

В работе изучено влияние предварительной окислительной обработки носителя на активность медьсодержащего катализатора процесса дегидрирования этанола. Показано, что в результате окисления не происходит значительных морфологических изменений поверхности при сравнении с необработанным материалом, однако меняется соотношение поверхностных функциональных групп. Окисление перекисью водорода способствует образованию карбоксильных групп, тогда как окисление азотной кислотой формирует более термоустойчивые кислотные группировки: лактонные и фенольные. В результате активации образцов катализаторов, приготовленных на основе исследуемых носителей, размер частиц меди увеличивается в ряду  $\text{ACF}(\text{HNO}_3)$ ,  $\text{ACF}$ ,  $\text{ACF}(\text{H}_2\text{O}_2)$ . Соответственно изменяются значения конверсии этанола. Максимальную конверсию (23.5%) наблюдали в присутствии медьсодержащего катализатора на основе углеродных волокон, окисленных в азотной кислоте. При этом в области высоких температур этот образец быстрее

теряет свою активность ввиду агломерации меди, что, вероятно, связано с термической нестабильностью лактонных функциональных групп.

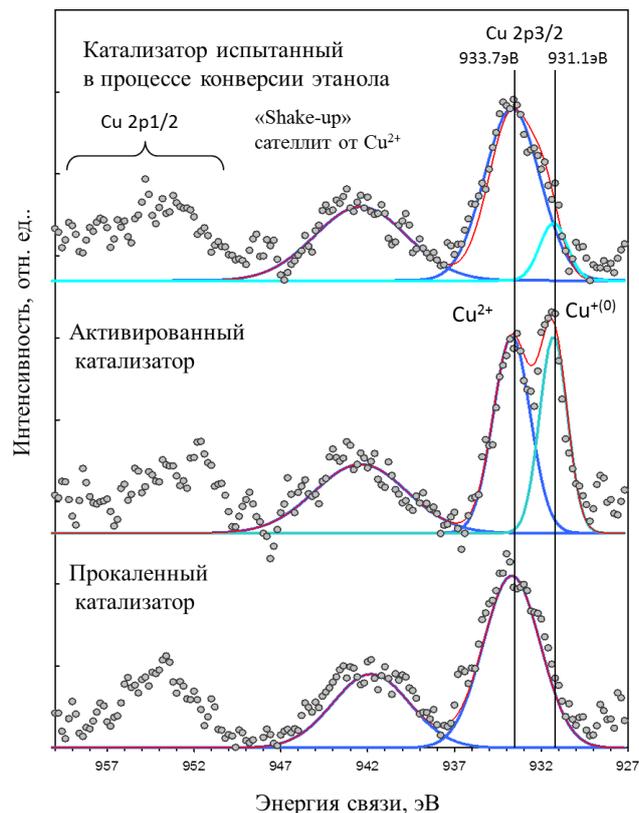


Рис. 6. Результаты РФЭС-анализа катализаторов  $\text{Cu}/\text{ACF}$ .

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Structured catalysts and reactors. 2<sup>nd</sup> ed. / Eds. A. Cybulski, J. A. Moulijn. London: CRC Press Taylor & Francis Group, 2006. 805 p.
2. Matatov-Meytal U., Sheintuch M. Activated carbon cloth-supported Pd-Cu catalyst: Application for continuous water denitrification // *Catalysis Today*. 2005. V. 102-103. P. 121–127.
3. Renken A., Kiwi-Minsker L. Microstructured catalytic reactors // *Advances in Catalysis*. 2010. V. 53. P. 47–122.
4. Cukierman A.L. Development and environmental application of activated carbon cloths // *ISRN Chem. Eng.* 2013. V. 2013. P. 1–31.
5. Пономарева Е.А., Егорова Е.В., Бокарев Д.А., Парастаев А.С. Дегидрирование этанола в ацетальдегид в присутствии медных нанесенных катализаторов на основе углеродных материалов // *Вестник МИТХТ*. 2013. Т. 8. № 6. С. 20–26.
6. Rodriguez-Reionso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis // *Carbon*. 1998. V. 36. № 3. P. 159–175.
7. Bulushev D.A., Yuranov I., Suvorova E.I., Buffat P.A., Kiwi-Minsker L. Highly dispersed gold on activated carbon fibers for low-temperature CO oxidation // *J. Catal.* 2004. V. 224. № 1. P. 8–17.
8. Perez M.C.M., De Lecea C.S.M., Solano A.L. Platinum supported on activated carbon cloths as catalyst for nitrobenzene hydrogenation // *Appl. Catal. A*. 1997. V. 151 (2). P. 461–475.
9. Chen J.P., Wu S.N. Acid/base-treated activated carbons: Characterization of functional groups and metal adsorptive properties // *Langmuir*. 2004. V. 20 № 6. P. 2233–2242.
10. Shim, J.W., Park S.J., Ryu S.K. Effect of modification with  $\text{HNO}_3$  and  $\text{NaOH}$  on metal adsorption by pitchbased activated carbon fibers // *Carbon*. 2001. V. 39 № 11. P. 1635–1642.
11. Zhou R., Jiang X., Mao J., Zheng X. Oxidation of carbon monoxide catalyzed by copper-zirconium composite oxides // *Appl. Catal. A: General*. 1997. V. 162. P. 213–222.
12. Liu Z., Amiridis M., Chen Y., Characterization of  $\text{CuO}$  supported on tetragonal  $\text{ZrO}_2$  // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. P. 1251–1255.

13. Agula G., Garcia F., Cortes J., Araya P. Effect of copper species and the presence of reaction products on the activity of methane oxidation on supported CuO catalysts // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2008. V. 77. P. 325–338.

14. Chuanga K.H., Lub C.Y., Weyan M.Y., Huang Y.N. NO removal by activated carbon-supported copper catalysts prepared by impregnation, polyol, and microwave heated polyol processes // *Appl. Catal. A: General*. 2011. V. 397. P. 234–240.

15. Промышленный катализ в лекциях. № 7 / Под ред. А.С. Носкова. М.: Калвис, 2007. 128 с.

## **THE EFFECT OF PRELIMINARY OXIDIZED CARBON SUPPORT ON THE ACTIVITY OF COPPER SUPPORTED CATALYSTS OF ETHANOL DEHYDROGENATION**

**E.A. Ponomareva<sup>1,®</sup>, E.V. Egorova<sup>1</sup>, A.S. Parastaev<sup>1</sup>, D.A. Bokarev<sup>2</sup>, E.G. Cheblakova<sup>3</sup>, I.A. Malinina<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia*

<sup>2</sup>*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, 119991 Russia*

<sup>3</sup>*«НИИГрафит», Moscow, 111524 Russia*

<sup>®</sup> *Corresponding author e-mail: katerinaii@inbox.ru*

*Copper supported catalysts based on preliminary oxidized carbon fibers have been studied. Nitric acid and hydrogen peroxide have been used for prior oxidation treatment of the supports. To characterize this materials N<sub>2</sub> adsorption-desorption and titration technics were used. Compared to nonoxidized activated carbon fibers, no significant changes in the texture of the modified supports were found, while there were differences in surface functionalities. Copper supported catalysts were prepared by wetness impregnation and characterized by TPR, SEM. The influence of different surface functional groups on the distribution of active metal has been discussed. Besides, the catalysts were tested in the process of ethanol dehydrogenation. Copper supported on activated carbon fibers preliminary oxidized with HNO<sub>3</sub> appeared to be more active in the process, although less stable at high temperatures. The reasons of the loss of activity have been also discussed.*

**Keywords:** *activated carbon fibers, copper catalyst, ethanol dehydrogenation.*