

УДК 544.472.2; 547.458.8  
DOI 10.17223/24135542/11/6

**А.Н. Субоч<sup>1,2</sup>, Н.В. Громов<sup>1,3</sup>, Т.Б. Медведева<sup>1</sup>, Л.С. Кибис<sup>1,2</sup>,  
Е.Ю. Герасимов<sup>1</sup>, А.Б. Аюшеев<sup>4</sup>, О.Ю. Подъячева<sup>1,2</sup>, О.П. Таран<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, Россия)*

<sup>2</sup>*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет  
(г. Новосибирск, Россия)*

<sup>3</sup>*Новосибирский государственный технический университет (г. Новосибирск, Россия)*

<sup>4</sup>*ООО «НИОСТ» (г. Томск, Россия)*

## **Каталитическое жидкофазное окисление фенола кислородом воздуха в присутствии катализаторов высокодисперсного рутения, нанесенного на углеродные нанотрубки**

*Работа нацелена на создание катализаторов глубокого окисления органического загрязнителя фенола. Катализаторы – наночастицы рутения (1,4–1,9 нм, 3 вес. %), нанесенные на модифицированные азотом (0, 2, 3 и 6 вес. %) бамбукоподобные углеродные нанотрубки. Катализаторы и их носители исследованы рядом физико-химических методов анализа (ПЭМ, адсорбция азота, РФЭС, АЭС-ИСП) и испытаны в превращении фенола при 160°C. Удалось добиться 100% конверсии фенола за два часа реакции.*

**Ключевые слова:** органический загрязнитель; фенол; жидкофазное окисление; кислород; воздух; рутений; углеродные нанотрубки.

### **Введение**

Многолетний экологический мониторинг, осуществляемый Министерством природных ресурсов и экологии Российской Федерации и находящейся в его ведении Федеральной службой по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет), свидетельствует о достаточно напряженной экологической ситуации на водных объектах России. Такие данные приводятся в публикуемых в открытом доступе Росгидрометом ежегодных обзорах состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации [1]. Из-за негативного антропогенного воздействия десятки водных объектов России характеризуются крайне напряженной экологической обстановкой. Вода в этих объектах десятилетиями оценивается как «грязная», «очень грязная», а в отдельных районах как «экстремально грязная».

Среди экологически опасных веществ, попадающих в водоемы в результате хозяйственной деятельности человека, особое место занимают фенол и его производные – трудноокисляемые органические вещества, широко применяемые в химической, фармацевтической, кожевенной и других отраслях промышленности. Они попадают в окружающую среду преимущественно в составе промышленных сточных вод и могут оказы-

вать сильное токсикологическое действие на микроорганизмы, животных и человека [2, 3]. Фенол, а также его производные могут составлять до 25% загрязняющих веществ, попадающих в окружающую среду со сточными водами. Являясь простейшим представителем органических загрязнителей фенолового ряда, сам фенол часто используется как модельный компонент для исследований в области органической химии, катализа и экологии, направленных на создание новых или усовершенствование существующих технологий очистки сточных вод от фенольных загрязнителей.

Фенол и его производные не могут быть обезврежены традиционными биологическими методами очистки, применяемыми на муниципальных очистных сооружениях, ввиду их высокой токсичности для биоценозов микроорганизмов, используемых для извлечения органических веществ из стоков [4]. Альтернативный способ обезвреживания стоков от трудноокисляемых органических соединений, в том числе фенола, – жидкофазное окисление кислородом воздуха (Wet air oxidation). Такой метод нашел достаточно широкое применение в странах Западной Европы и США. Впервые жидкофазное окисление кислородом воздуха было запатентовано Ф. Зиммерманном примерно 60 лет назад [5] и апробировано в промышленности в конце 1950-х гг. Начиная с 1960-х гг. активно реализуются установки некаталитического высокотемпературного окисления фенолов и других органических соединений в сточных водах (температура от 240 до 280°C и давление воздуха 8,5–12 МПа) [6]. При этом предлагаемая технология предполагает протекание глубокого окисления фенолов с образованием экологически более безопасных продуктов – диоксида углерода и воды. Применение высоких температур и давлений требует существенных капитальных и текущих затрат при эксплуатации очистных установок. Повышение эффективности (в первую очередь за счет снижения температуры процесса и давления кислорода) жидкофазного окисления кислородом воздуха возможно путем разработки и применения катализаторов [7–10].

На сегодняшний день предложены как растворимые, так и твердые каталитические системы для удаления фенола и его производных путем их жидкофазного окисления кислородом воздуха. Гомогенные катализаторы, представленные солями и комплексами переходных металлов (например, Fe, Cu, Mn), достаточно эффективны в процессах окисления органических субстратов [11]. Вместе с тем растворимые каталитические системы обладают рядом недостатков, среди которых можно выделить попадание ионов металлов в сточные воды, трудности в регенерации катализаторов, а также их дезактивация за счет образования устойчивых комплексных соединений. Твердые катализаторы на основе высокодисперсных благородных металлов, например Ru, Pt, Pd, нанесенных на углеродные носители, представляются более перспективными системами для жидкофазного окисления органических загрязнителей. В отличие от растворимых катализаторов, твердые системы обладают рядом преимуществ, а именно высокой химической и механической стабильностью, низкой степенью вымывания активного компонента с углеродных носителей, легкостью отделения ката-

лизатора от реакционной среды и относительно простой регенерацией [12]. Причем именно Ru-содержащие катализаторы представляются наиболее перспективными в процессе окисления органических загрязнителей, в том числе фенола, по сравнению с другими катализаторами на основе металлов платиновой группы. Высокая активность систем Ru/C в жидкофазном окислении фенола была продемонстрирована авторами данной работы наших предыдущих исследованиях [13–15]. При создании эффективных катализаторов Ru/C большое внимание уделяется путям их модификации с целью повышения активности. Среди таких методов отдельно можно выделить внедрение азота в структуру углеродного носителя [16]. Допирование углеродных материалов азотом позволяет управлять электронными свойствами поверхности ряда углеродных материалов (в первую очередь углеродных нанотрубок, нановолокон) [16], а использование модифицированных азотом углеродных материалов дает возможность увеличить активность каталитических систем в реакциях окисления [17].

В заключение можно отметить, что в России не существует широко применяемых технологий для обезвреживания сточных вод от трудноокисляемых органических загрязнителей с помощью методов каталитического жидкофазного окисления кислородом воздуха. Необходимость создания таких методов делает перспективными исследования, направленные на разработку фундаментальных основ указанных технологий. Ранее нами был исследован процесс жидкофазного окисления стойких органических загрязнителей на примере фенола в присутствии катализаторов на основе наночастиц рутения, нанесенных на модифицированные азотом углеродные нановолокна [18].

Целью настоящей работы стало продолжение систематических исследований по созданию эффективных катализаторов окисления фенола, а именно приготовление, физико-химические исследования и испытания в исследуемом процессе катализаторов высокодисперсного рутения, нанесенного на модифицированные азотом углеродные нанотрубки (Ru/N-МУНТ).

### Экспериментальная часть

*Приготовление носителей МУНТ.* Углеродные нанотрубки, допированные азотом, были синтезированы разложением этилен-аммиачной смеси на катализаторе  $62\text{Fe}-8\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$  в проточном реакторе с виброожижением при  $600\text{--}700^\circ\text{C}$  [19]. Концентрацию аммиака в исходной смеси варьировали от 25 до 75 об. %. Для удаления адсорбированного кислорода с поверхности катализаторы подвергались предварительной восстановительной *in situ* обработке в течение 15 мин при температуре синтеза. Состав газовой смеси на выходе из реактора измеряли с помощью хроматографического анализа. Реакцию проводили до дезактивации катализатора. По окончании процесса реактор остужали в токе аргона. Объемную долю аммиака в этилен-аммиачной смеси и температуру синтеза варьировали для приготовления азотсодержащих МУНТов с заданным содержанием азота в структуре. Углеродные нанотрубки готовили по аналогичной методике без добавления аммиака [19].

Катализатор для приготовления МУНТов, содержащий 62 вес. % железа и 8 вес. % никеля (суммарное содержание металлов 70 вес. %) и 30 вес. % оксида алюминия, приготовлен методом соосаждения из водных растворов азотнокислых солей согласно [20, 21]. В качестве исходных реактивов были использованы 1,5 М растворы нитратов Ni(II), Fe(III) и Al(III), а в качестве осадителя – водные растворы NaOH,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  или  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Полученные осадки подвергали старению в маточном растворе при комнатной температуре в течение 1,5 ч, затем тщательно промывали, сушили на воздухе при комнатной температуре и затем при 110°C. Высушенные осадки прокаливали в токе воздуха при 450°C в течение 3 ч, а затем образцы восстанавливали в токе водорода при давлении 1 атм в проточном реакторе с виброожиженным слоем катализатора. После восстановления катализатор охлаждали в токе водорода, проводили пассивацию этанолом *in situ* и сушили на воздухе при комнатной температуре до сухого состояния образца. Время окончательной сушки катализатора достигало 48 ч.

*Приготовление катализаторов окисления фенола.* Высокодисперсные катализаторы окисления фенола на основе 3 вес. % Ru, нанесенного на МУНТ, готовили методом пропитки носителей по влагоемкости водным раствором предшественника металла нитрозилнитрата рутения  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$  с последующим восстановлением предшественника катализатора в токе водорода при 300 С (скорость нагрева 1 С/мин от комнатной температуры до 300°C) в течение 2 ч [18].

*Физико-химические методы исследования катализаторов.* Текстульные характеристики МУНТов и катализаторов Ru/МУНТ исследовали методом низкотемпературной адсорбции  $\text{N}_2$  при –204°C на установке ASAP-2400 (Micromeritics, США). Все образцы предварительно дегазировали в вакууме при 130–150°C.

РФЭС спектры МУНТ и Ru/МУНТ были записаны на фотоэлектронном спектрометре ES-300 (KRATOS Analytical) в режиме постоянной энергии пропускания энергоанализатора фотоэлектронов, который оснащен системой автоматизации на основе IBM PC. Для съемки использовался источник рентгеновского излучения без монохроматора. Энергия излучения AlK $\alpha$  составляла 1486,6 эВ. Калибровка энергетической шкалы проводилась по энергии связи золота  $\text{Au}4f_{7/2}$ , равной 84,0 эВ. Качественный контроль химического состава поверхности осуществлялся по обзорным спектрам в диапазоне 0 ÷ 1200 эВ с энергетическим разрешением, соответствующим максимуму чувствительности: энергия пропускания энергоанализатора (HV) – 50 эВ и шаг развертки – 1эВ. Для анализа количественного состава и химического состояния элементов проводилась съемка регионов внутренних уровней элементов (Cl2p, Cl1s, O1s, N1s, Fe2p $_{3/2}$ ) и использовался режим: энергия пропускания энергоанализатора (HV) – 25 эВ, шаг развертки – 0,1эВ.

Элементный состав (содержание Ru и Fe) МУНТ и Ru/МУНТ исследовался методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП).

Исследование размера высокодисперсных частиц рутения катализаторов Ru/МУНТ просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) проводили на приборе JEM-2010 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 1,4 Å.

*Испытание катализаторов* проводили в автоклаве высокого давления (Autoclave Engineers, USA) при интенсивном перемешивании (1500 об./мин) [8], температуре и в окислительной атмосфере воздушной смеси, содержащей 20% O<sub>2</sub> и 80% N<sub>2</sub> [18]. Для выполнения экспериментов в реактор загружали 75 мл раствора фенола с начальной концентрацией субстрата 21 ммоль/л. Затем прибавляли 125 мг катализатора. Автоклав закрывали, продували аргоном 3 раза и искусственной воздушной смесью 3 раза. После промывки газами в реакторе устанавливали давление искусственной воздушной смеси 50 атм (парциальное давление кислорода 10 атм). Автоклав нагревали до температуры реакции 160°C. После достижения заданной температуры процесса (время нагревания составляло примерно 20–30 мин) отбирали нулевую пробу. В ходе реакции из автоклава периодически (0, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 и 6 ч) отбирали пробы реакционной смеси для анализа общего органического углерода (ООУ) и методом ВЭЖХ.

*Аналитические методики.* ВЭЖХ анализ содержания фенола в реакционной смеси проводили на хроматографе Милихром А-02 (ООО «ЭкоНОВА», г. Новосибирск, Россия), оборудованном спектрофотометрическим детектором. Анализ проводили на колонке Nucleosil C-18, термостатированной при 35°C. Элюент 20% ацетонитрила (0 сорт для ВЭЖХ хроматографии) и 80% 0,05 М ацетата аммония прокачивали через колонку со скоростью 150 мкл/мин. Время анализа составляло 11 мин. Анализ ООУ проводили на анализаторе углерода Analytik Jena Multi N/C 2100 S (Германия).

Глубина превращения фенола (конверсия субстрата) определялась как выраженное в процентах отношение разницы исходной и действительной концентраций фенола, отнесенной к начальному содержанию субстрата в реакционном растворе, согласно формуле:

$$X_{\text{PhOH}}(\%) = \frac{C_{\text{PhOH}}^0 - C_{\text{PhOH}}}{C_{\text{PhOH}}^0} \cdot 100, \quad (1)$$

где  $X_{\text{PhOH}}$  – конверсия субстрата, %,  $C_{\text{PhOH}}^0$  и  $C_{\text{PhOH}}$  – начальная и действительная концентрации фенола, моль/л.

Изменения баланса общего органического углерода в реакционной смеси определялись в процентном выражении как отношение ООУ исследуемой пробы к исходной величине ООУ до реакции. Ниже приведена формула расчета баланса ООУ:

$$\text{ООУ}(\%) = \frac{C_{\text{ООУ}}^0 - C_{\text{ООУ}}}{C_{\text{ООУ}}^0} \cdot 100, \quad (2)$$

где ООУ – баланс общего органического углерода, %,  $C_{\text{ООУ}}^0$  и  $C_{\text{ООУ}}$  – начальная и действительная концентрации фенола, мг/л.

## Результаты и их обсуждение

Для проведения исследований по жидкофазному окислению кислородом воздуха модельного органического загрязнителя фенола приготовлены четыре углеродных носителя, представляющих собой модифицированные азотом нанотрубки. Содержание азота в образцах составляло 0, 2, 3 и 6 вес. % (табл. 1).

Таблица 1

**Текстурные характеристики, размер наночастиц Ru и содержание элементов на поверхности носителей N-МУНТ и катализаторов Ru/N-МУНТ**

Катализатор	Текстурные характеристики катализаторов <sup>1</sup>				Размер Ru <sup>2</sup>	Содержание элементов <sup>3</sup>		
	A <sub>Σ</sub>	V <sub>Σ</sub>	D <sub>пор</sub>	V <sub>μ</sub>	<dRu>	C	N	Fe
	м <sup>2</sup> /г	см <sup>3</sup> /г	нм	см <sup>3</sup> /г	нм	вес. %	вес. %	вес. %
МУНТ	166	0,704	169	0	—	95	0	< 1
2%N-МУНТ	169	0,462	110	0	—	90	2	< 1
3%N-МУНТ	160	0,509	127	0	—	86	3	1
6%N-МУНТ	150	0,472	126	0	—	83	6	2
3%Ru/МУНТ	158	0,69	174	0	1,9	—	—	—
3%Ru/2%N-МУНТ	172	0,723	169	0	1,6	—	—	—
3%Ru/3%N-МУНТ	158	0,567	144	0	1,5	—	—	—
3%Ru/6%N-МУНТ	158	0,617	156	0	1,4	—	—	—

Примечания. 1. A<sub>Σ</sub> — удельная поверхность; V<sub>Σ</sub> — суммарный объем пор; V<sub>μ</sub> — объем микропор; D<sub>пор</sub> — диаметр пор.

2. Данные величины среднего размера наночастиц рутения приведены согласно результатам исследования поверхности методом ПЭМ.

3. Весовое содержание элементов на поверхности МУНТов приведено согласно результатам РФЭС до нанесения Ru.

На поверхность носителей наносился высокодисперсный металлический рутений в количестве 3 вес. %. Приготовленные носители N-МУНТ и катализаторы Ru/N-МУНТ были исследованы с помощью ряда физико-химических методов анализа (низкотемпературная адсорбция N<sub>2</sub>, ПЭМ, РФЭС, АЭС-ИСП). Текстурные характеристики всех образцов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота (см. табл. 1). На рис. 1 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота для исследованных носителей и катализаторов.

Все изотермы относятся к IV типу, присутствует петля гистерезиса в области  $p/p_0$  0,7–1,0. Анализ изотерм позволяет проследить динамику характеристических параметров текстуры (величины удельной поверхности, объема макро- и микропор, диаметр пор) в зависимости от условий и способа приготовления катализаторов (см. табл. 1). В целом можно отметить, что приготовленные в данной работе углеродные нанотрубки и катализаторы на их основе характеризуются достаточно развитой удельной поверхностью, величина которой находилась в диапазоне 138–169 м<sup>2</sup>/г.

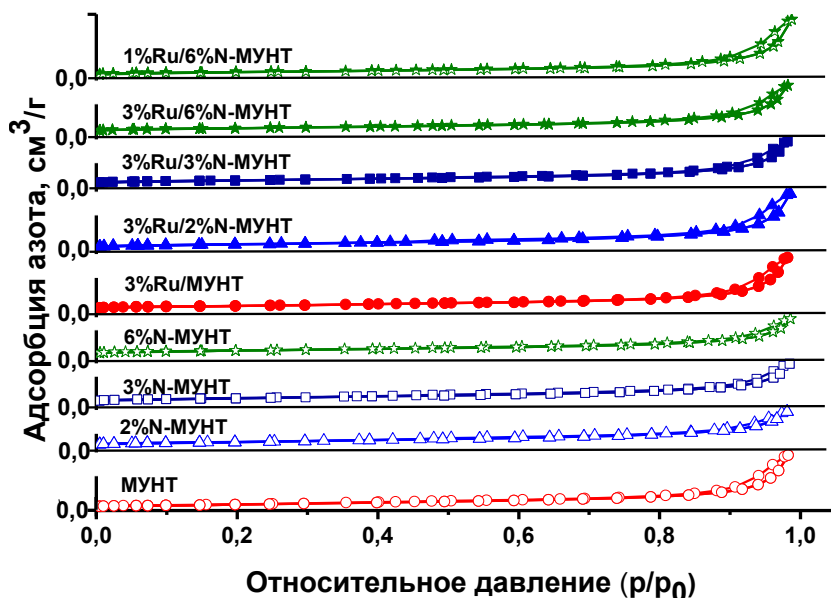


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота образцов N-МУНТ и катализаторов Ru/N-МУНТ

Суммарный объем пор каталитических систем составляет 0,5–0,7 см<sup>3</sup>/г, средний диаметр пор колеблется в диапазоне 110–200 нм. Микропоры отсутствуют. Введение азота в структуру углеродных нанотрубок приводит к уменьшению как величины удельной поверхности, так и объема и диаметра пор по сравнению с нанотрубками, немодифицированными азотом. Наблюдается обратная пропорциональность между содержанием азота в структуре носителя и величинами текстурных параметров. Нанесение наночастиц рутения на N-МУНТы не приводит к существенным изменениям удельной поверхности, в то время как величины среднего диаметра и объема пор меняется разнонаправлено.

Исследование N-МУНТов методом ПЭМ показало, что синтезированные носители представляют собой однородные по структуре бамбукоподобные трубки с диаметром 13–16 нм и длиной до 1–2 мм, в отличие от образца нанотрубок, немодифицированных азотом, средний диаметр которых составляет 8 нм (рис. 2).

Сегменты углеродных нанотрубок состоят в среднем из 5–10 графеновых слоев, причем толщина перегородок практически не отличается от толщины стенок трубок. Исследование Ru/МУНТ методом ПЭМ показало, что рутений находится в катализаторах в высокодисперсном состоянии в виде наночастиц с достаточно узким распределением частиц по размерам (1,4–1,9 нм) (см. табл. 1, рис. 2). Средний размер частиц Ru уменьшается с увеличением содержания азота в N-МУНТ. Наименьший средний размер наночастиц Ru, равный 1,4 нм, получен для катализатора 3%Ru/6%N-МУНТ.

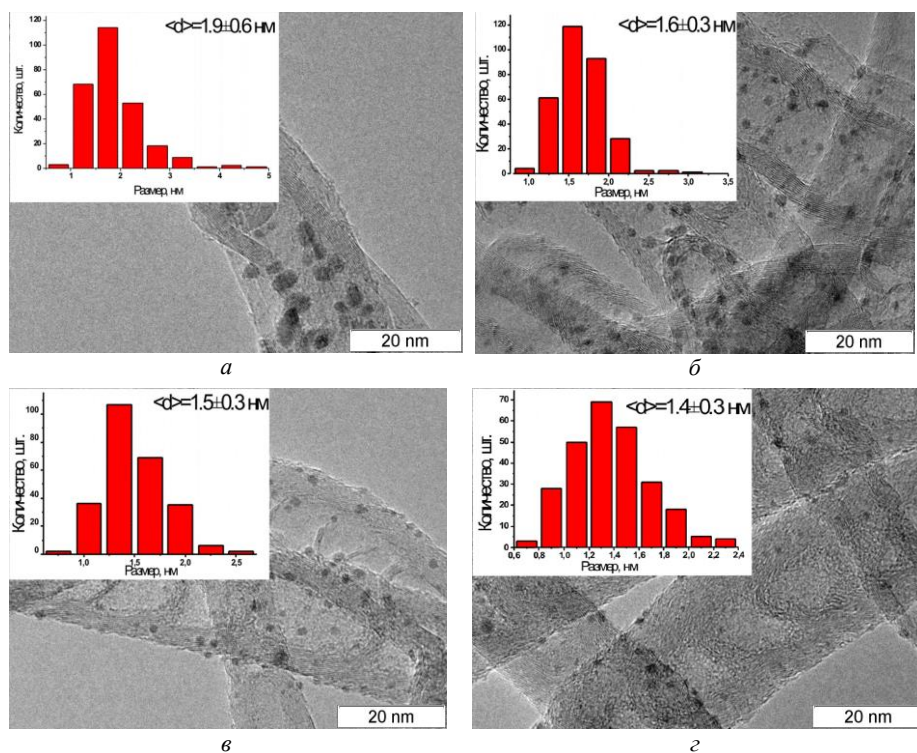


Рис. 2. Микрофотографии катализаторов Ru/МУНТ (а) и Ru/N-МУНТ (б – 3%Ru/2%N-МУНТ, в – 3%Ru/3%N-МУНТ, г – 3%Ru/6%N-МУНТ)

Исследование носителей методом РФЭС показало, что спектры C1s полученных МУНТ и N-МУНТ имеют структуру, характерную для углеродных нанотрубок. Положение максимума пика в районе 284,4–284,9 эВ и наличие плотности в области 290–292 эВ указывают на  $sp^2$ -гибридную структуру углерода (рис. 3).

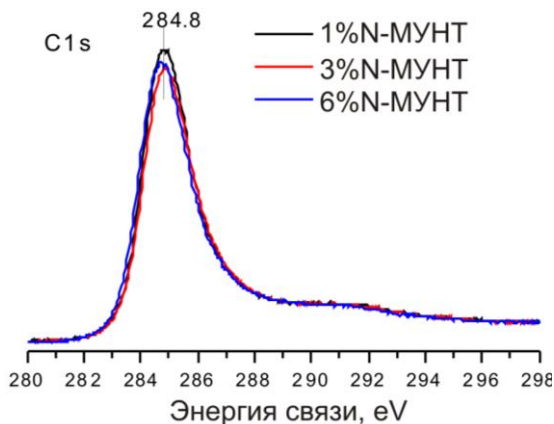


Рис. 3. Спектры углерода C1s носителей N-МУНТ



Небольшой сдвиг максимума спектра C1s в сторону больших энергий связи и уширение пика, наблюдаемые для азотсодержащих образцов N-УНТ, говорят о внедрении азота в структуру нанотрубок [22]. По данным РФЭС, количество азота в N-МУНТ варьирует от 2 до 6 вес. %. Азот в N-МУНТ находится в пиридиноподобном (~ 398,5 эВ), пиррольном (~ 399,5 эВ), графитоподобном (~ 401,0 эВ), окисленном (~ 402,5 эВ) и молекулярном (~ 405 эВ) состояниях [22, 23]. На рис. 4 приведен спектр азота N1s для образца МУНТ с разложением на индивидуальные компоненты.

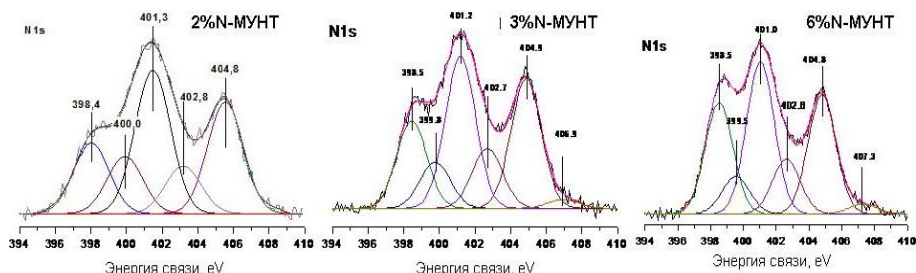


Рис. 4. Спектры азота N1s с разложением для носителей N-МУНТ

Соотношение форм азота меняется с увеличением азота N-УНТ: доля пиридинового азота увеличивается, в то время как доля пиррольного азота уменьшается, доля капсулированного и графитоподобного N<sub>2</sub> остается без изменений (табл. 2).

Таблица 2

Вклад пиков азота (в %) в общую интенсивность спектра N1s\*

Образец	N-пиридин.	N-пиррол.	N-графит.	N-Ох	N <sub>2</sub> (капсул.)	NO <sub>x</sub>
2%N-МУНТ	16,4	13,3	33,3	11,1	25,9	—
3%N-МУНТ	18,0	9,5	31,4	12,4	26,9	1,8
6%N-МУНТ	23,0	7,7	31,4	11,3	24,6	2,0
6%N-МУНТ <sup>1</sup>	23,8	12,0	29,2	10,6	24,4	—

\*Данные приведены для катализатора после испытаний в жидкофазном окислении фенола.

Анализ состояния рутения для Ru/МУНТ и Ru/N-МУНТ осложняется частичным наложением линии Ru3d на интенсивный спектр углерода C1s в области 280–287 эВ. Поэтому для более достоверной интерпретации состояния рутения был проведен анализ линии рутения Ru3p<sub>3/2</sub>. На рис. 5 приведены соответствующие спектры для Ru-содержащих образцов катализаторов.

Анализ данных РФЭС показал, что для Ru/МУНТ и Ru/N-МУНТ основным является состояние рутения с энергии связи порядка 462,6–462,9 эВ. Согласно литературным данным, это значение E<sub>св</sub> является промежуточным между состоянием рутения Ru<sup>0</sup> (461–462 эВ) [24, 25] и Ru<sup>4+</sup> (~ 463–464 эВ) [24–26]. Возможно, происходит образование мелких частиц рутения, которые являются частично заряженными. Для образца Ru/МУНТ значение E<sub>св</sub>(Ru3p<sub>3/2</sub>) более близко к энергии связи металлического рутения, что может быть связано с большим размером частиц.

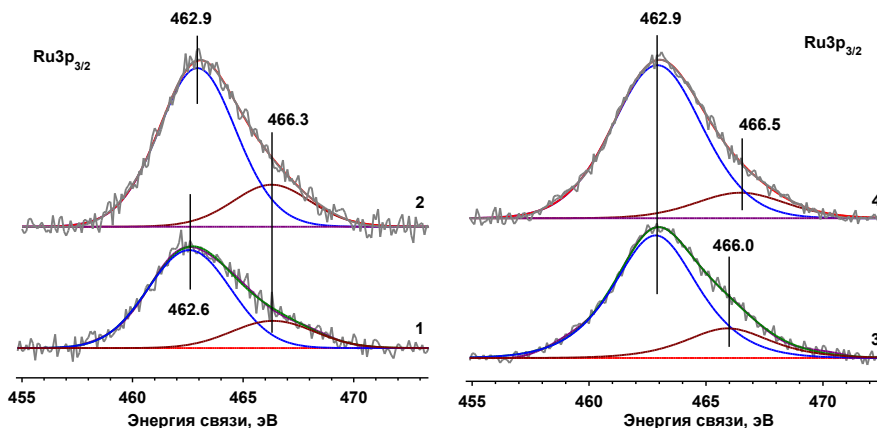


Рис. 5. Спектры  $Ru3p$  для Ru-содержащих катализаторов (1 – 3%Ru/МУНТ, 2 – 3%Ru/2%N-МУНТ, 3 – 3%Ru/3%N-МУНТ, 4 – 3%Ru/6%N-МУНТ)

Методом РФЭС также подтверждено наличие в структуре МУНТов железа (см. табл. 1). Присутствие этого металла в составе углеродного материала объясняется тем, что синтез МУНТов проводился на катализаторе, в состав которого входит большое количество железа. Несмотря на то, что синтезированные МУНТ и N-МУНТ тщательно отмывались соляной кислотой на стадии подготовки к испытаниям, полностью удалить Fe из МУНТ не удалось. Содержание железа в МУНТах растет с увеличением количества азота. Согласно результатам РФЭС и АЭС-ИСП, в образцах МУНТ и 2%N-МУНТ содержание железа составляет менее одного процента ( $< 1$  вес. %), а в 3%N-МУНТ и 6%N-МУНТ около 1 и 2 вес. % соответственно. По данным ПЭМ, остаточные частицы железа частично закапсулированы и находятся в углеродной оболочке.

Разработанные катализаторы и их носители испытаны в процессе жидкофазного окисления фенола кислородом воздуха. Реакции проведены в оптимальных условиях, определенных в ходе выполнения исследований превращения органического субстрата в присутствии катализаторов на основе Ru, нанесенного на модифицированные азотом углеродные нановолокна [18]. Испытания проводили в автоклаве при  $160^{\circ}\text{C}$  и в атмосфере воздуха (давление 50 атм). Кинетические кривые расходования фенола и данные изменения баланса ООУ в течение времени приведены на рис. 6.

В холостом эксперименте наблюдается очень медленное окисление фенола. За 6 часов реакции израсходовано  $\sim 15\%$  субстрата (см. рис. 6, а). Глубина окисления фенола также оказалась невысокой (согласно балансу ООУ, см. рис. 6, б). Жидкофазное окисление фенола также изучено в присутствии чистых носителей МУНТ без наночастиц Ru. В присутствии углеродных нанотрубок конверсия фенола составила 60–80%. Однако выявить влияние азота на каталитическую активность носителей и, как следствие, на активность Ru-содержащих катализаторов не представляется возможным из-за содержания в каталитической системе заметного количества примесей железа.

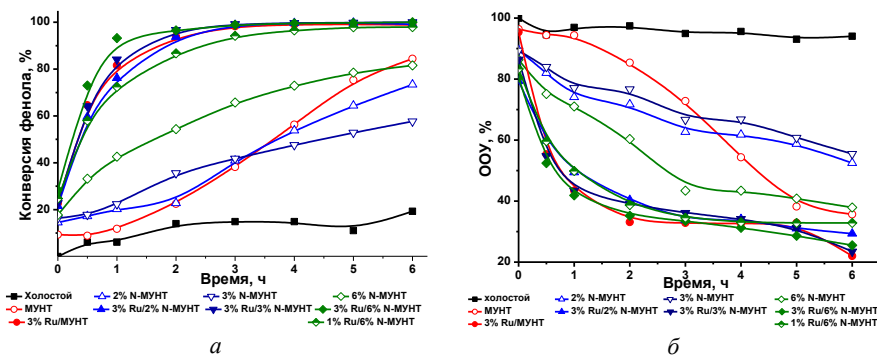


Рис. 6. Кинетические кривые окисления фенола кислородом воздуха в присутствии углеродных катализаторов (а – конверсия фенола, б – баланс ООУ).

Условия реакции: 0,021 М PhOH, 1,67 г/л катализатора, 160°C,  $P_{\text{возд}} = 50$  атм

Ранее нами было показано, что железо даже в незначительных количествах способно окислять органические субстраты [27]. В данной работе в составе МУНТов содержание железа достигает 2 вес. % и оказывает намного более сильное влияние на их активность по сравнению с азотом. В пользу сильного влияния железа на активность катализаторов свидетельствуют и кинетические кривые конверсии фенола. В присутствии МУНТ и 2%N-МУНТ, в которых содержание железа составляет менее 1%, кинетические кривые расходования фенола имеют индукционный период, связанный с замедленным вымыванием в раствор небольших количеств сильно капсулированного в структуре нанотрубок железа. В присутствии 3%N-МУНТ и 6%N-МУНТ, в которых содержание Fe достигает 1 и 2 вес. % соответственно, индукционный период не наблюдается, причем катализатор с большим содержанием железа проявляет заметно большую каталитическую активность. Вымывание железа в реакционную среду подтверждено анализом АЭС-ИСП. Таким образом, для выявления влияния азота на активность катализаторов наночастиц рутения, нанесенного на модифицированные азотом углеродные нанотрубки, необходимо проведение дополнительных исследований, направленных в том числе на удаление примесей железа из состава катализатора. Однако результаты исследований катализаторов ПЭМ позволяют отметить положительную роль азота, встроенного в структуру нанотрубок, на стабилизацию высокодисперсного состояния металла и заметное уменьшение среднего размера наночастиц Ru (с 1,9 нм для образца, немодифицированного азотом, до 1,4 нм на поверхности 6%N-МУНТ).

Анализ методом ВЭЖХ реакционных смесей, полученных в присутствии как Ru/МУНТ, так и Ru/N-МУНТ катализаторов, выявил уменьшение концентрации фенола уже в нулевой точке (70–80%), а в течение 30 мин концентрация фенола снижалась до 27–48%. Через 3 ч конверсия фенола составляет уже более 95% и достигает практически 100% по окончании экспериментов. Вместе с тем баланс ООУ после 6 ч составляет 25–30%, свидетельствуя о неполном протекании глубокого окисления органического субстрата и интермедиатов реакции в диоксид углерода и воду.

В целом следует отметить, что активности 3%Ru-содержащих катализаторов довольно близки друг другу, а каталитическая система 3%Ru/6%N-МУНТ оказалась несколько активнее других Ru-содержащих образцов. Проведено исследование катализаторов 3%Ru/N-МУНТ и носителей N-МУНТ после реакции окисления фенола кислородом воздуха методами ПЭМ. Согласно результатам ПЭМ, изменений среднего размера наночастиц рутения не происходит. Изменение состояния рутения в ходе окисления фенола изучено методом РФЭС на примере пары наиболее активного катализатора 3%Ru/6%N-МУНТ и его носителя без благородного металла 6%N-МУНТ. Установлено, что зарядовое состояние рутения в ходе реакции для всех образцов также практически не изменяется. Исследование состояния азота в 3%Ru/6%N-МУНТ и 6%N-МУНТ после реакции показало небольшое увеличение доли пиррольного азота (см. табл. 2), а также уменьшение количества азота в катализаторе 3%Ru/6%N-МУНТ. Стоит отметить, что снижается и количество железа в катализаторе, вымывание которого дополнительно подтверждено исследованиями реакционных растворов методом анализа АЭС-ИСП.

При разработке новой каталитической системы очень важным параметром является стабильность катализатора (сохранение каталитической активности) в реакционных условиях в нескольких циклах процесса. Цикловые испытания в данной работе были проведены в присутствии наиболее активного катализатора 3%Ru/6%N-МУНТ. После первого цикла реакции катализатор был отделен от реакционной смеси фильтрацией, отмыт несколько раз деионизованной водой для удаления компонентов реакционной смеси и высушен. Этот образец был повторно испытан в реакции окисления фенола (рис. 7).

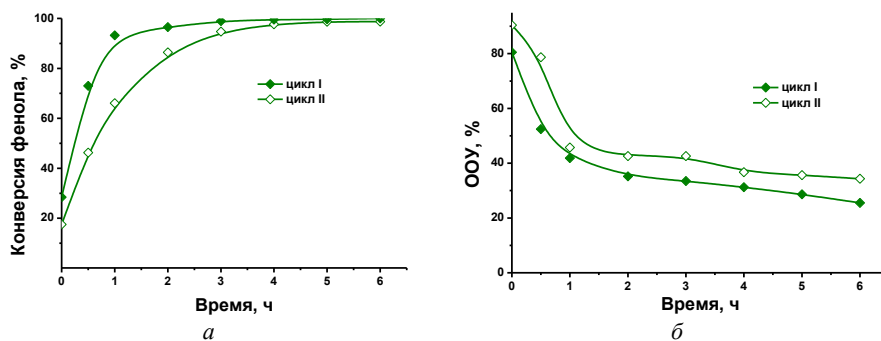


Рис. 7. Испытания катализатора 3%Ru/6%N-МУНТ в жидкофазном окислении фенола в двух циклах (а – конверсия фенола, б – баланс ООУ). Условия реакции: 0,021 М PhOH, 1,67 г/л катализатора, 160°C,  $P_{\text{возд}} = 50$  атм

Оказалось, что активность 3%Ru/6%N-МУНТ снижается при повторном испытании. Так, через 1 ч концентрация фенола во цикле II в пять раз выше по сравнению с циклом I. Конверсия ООУ во цикле II ниже на 10–20%, чем в цикле I.

## **Выводы**

В работе проведено исследование процесса каталитического жидкофазного окисления органических загрязнителей кислородом воздуха на примере загрязнителя фенола. В качестве катализаторов исследовались системы наночастиц благородного металла рутения, нанесенные на поверхность модифицированных азотом углеродных нанотрубок (Ru/N-МУНТ). Также изучена каталитическая активность носителей без наночастиц металла. Изучено 4 образца катализаторов, содержащих по 3 вес. % Ru и отличающихся содержанием азота в структуре нанотрубок (0, 2, 3 и 6 вес. %). Испытания катализаторов проведены в гидротермальных условиях при 160°C и давлении воздушной смеси 50 атм. В результате проведенных исследований удалось установить, что катализаторы 3%Ru/N-МУНТ высокоэффективны в окислении фенола. Удалось достичь 100%-ной конверсии субстрата и снижения баланса ООУ до 25–30%. Не содержащие Ru носители также проявили умеренную активность в исследуемом процессе. Однако из-за примесей в образцах нанотрубок железа (до 2 вес. %), оставшегося после отмывки носителя кислотами от Fe-содержащего катализатора синтеза углеродных трубок, выявить явным образом влияние азота на активность катализаторов не представлялось возможным. Вместе с тем зафиксировано уменьшение среднего размера наночастиц Ru на поверхности носителей с ростом содержания азота в структуре катализатора.

В целом можно отметить, что среди созданных катализаторов наибольшую активность в реакции жидкофазного глубокого окисления фенола продемонстрировал катализатор 3%Ru/6%N-МУНТ, содержащий 6 вес. % азота. В присутствии каталитической системы наиболее перспективного состава концентрация фенола снижается до 1% уже через 3 часа реакции. Однако катализатор 3%Ru/6%N-МУНТ, испытанный в двух циклах превращений фенола, продемонстрировал снижение активности при переходе ко второму циклу испытаний. Необходимо проведение дополнительных исследований в данной области, направленных на улучшение состава катализатора (удаление примесей железа) и повышение стабильности каталитических систем при их многоцикловых испытаниях.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-00631).*

## **Литература**

1. Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2016 год / Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет) ; под ред. Г.М. Черногаевой и др. М., 2017. URL: <http://www.meteorf.ru/product/infomaterials/90/>
2. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ / ред. Ю.В. Поконова; В.И. Стархова. СПб. : Мир и Семья, Проффессионал, 2005. Ч. I, II.

3. Филатов В.А., Иван Б.А., Мусийчук Ю.И. Кислородсодержащие органические соединения. Ч. I // Вредные вещества в окружающей среде. СПб. : Профессионал, 2007. С. 107–113.
4. Autenrieth R.L., Bonner J.S., Akgerman A., Okaygun M. Biodegradation of phenolic wastes // *J. Hazard. Mater.* 1991. V. 28, № 1–2. P. 29–53.
5. Пат. 2665249 США, МПК CI 210–2. Waste Disposal / F.J. Zimmermann, W. Wis; заявитель и патентообладатель Sterling Drug Inc. Опубл. 5 янв. 1954.
6. Siemens : [официальный сайт компании]. URL: <https://www.siemens.com/global/en/home/markets/water/waste-water-treatment.html#>
7. Cao Y., Li B., Zhong G. et al. Catalytic wet air oxidation of phenol over carbon nanotubes: Synergistic effect of carboxyl groups and edge carbons // *Carbon*. 2018. V. 133. P. 464–473.
8. Gallezot P., Chaumet S., Perrard A. et al. Catalytic Wet Air Oxidation of Acetic Acid on Carbon-Supported Ruthenium Catalysts // *Journal of Catalysis*. 1997. V. 168. № 1. P. 104–109.
9. Mishra V.S., Mahajani V.V., Joshi J.B. Wet air oxidation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. V. 34, № 1. P. 2–48.
10. Zhao X., Ma J., Jiang J. et al. Phenols and anilines degradation by permanganate in the absence / presence of carbon nanotubes: Oxidation and dehalogenation // *Separation and Purification Technology*. 2016. V. 170. P. 344–352.
11. Luck F. Wet air oxidation: past, present and future // *Catalysis Today*. 1999. V. 53, № 1. P. 81–91.
12. Stüber F., Font J., Fortuny A. et al. Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater // *Topics in Catalysis*. 2005. V. 33, № 1–4. P. 3–50.
13. Taran O.P., Descorme C., Polyanskaya E.M. et al. Sibunit Based Catalytic Materials for the Deep Oxidation of Organic Ecotoxics in Aqueous Solutions. III: Wet Air Oxidation of Phenol over Oxidized Carbon and Ru/C Catalysts // *Catalysis in Industry*. 2013. V. 5, № 2. P. 164–174.
14. Taran O.P., Polyanskaya E.M., Ogorodnikova O.L. et al. Sibunit-based catalytic materials for the deep oxidation of organic ecotoxics in aqueous solutions. II: Wet peroxide oxidation over oxidized carbon catalysts // *Catalysis in Industry*. 2011. V. 3, № 2. P. 161–169.
15. Taran O.P., Polyanskaya E.M., Ogorodnikova O.L. et al. Sibunit-based catalytic materials for the deep oxidation of organic ecotoxics in aqueous solution: I. Surface properties of the oxidized sibunit samples // *Catalysis in Industry*. 2011. V. 2, № 4. P. 381–386.
16. Ismagilov Z., Shalagina A., Podyacheva O. et al. Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers // *Carbon*. V. 47, № 8. P. 1922–1929.
17. Podyacheva O., Ismagilov Z., Boronin A. et al. Platinum nanoparticles supported on nitrogen-containing carbon nanofibers // *Catalysis Today*. 2012. V. 186, № 1. P. 42–47.
18. Ayusheev A., Taran O., Seryak I. et al. Ruthenium nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanofibers for the catalytic wet air oxidation of phenol // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014. V. 146. P. 177–185.
19. Субоч А.Н., Кибис Л.С., Стонкус О.А. и др. Синтез и исследование многостенных углеродных нанотрубок, допированных азотом // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2017. № 1. С. 85–91.
20. Reshetenko T.V., Avdeeva L.B., Khassin A.A. et al. Coprecipitated iron-containing catalysts (Fe–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe–Co–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe–Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) for methane decomposition at moderate temperatures. I. Genesis of calcined and reduced catalysts // *Applied Catalysis A*. 2004. V. 268. P. 127–138.
21. Avdeeva L.B., Kochubey D.I., Shaikhutdinov S.K. Cobalt catalysts of methane decomposition: accumulation of the filamentous carbon // *Applied Catalysis A*. 1999. V. 177. P. 43–51.

22. Susi T., Pichler T., Ayala P. X-ray photoelectron spectroscopy of graphitic carbon nanomaterials doped with heteroatoms // *J. Nanotechnol.* 2015. V. 6, № 1. P. 177–192.
23. Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Fedoseeva Y.V. et al. Controlling pyridinic, pyrrolic, graphitic, and molecular nitrogen in multi-wall carbon nanotubes using precursors with different N/C ratios in aerosol assisted chemical vapor deposition // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17, № 37. C. 23741–23747.
24. Zhang X., Chan K.-Y. Water-in-Oil Microemulsion Synthesis of Platinum–Ruthenium Nanoparticles, Their Characterization and Electrocatalytic Properties // *Chem. Mater.* 2003. V. 15, № 2. C. 451–459.
25. Cattaneo C., Sanchez de Pinto M.I., Mishima H. et al. Characterization of platinum–ruthenium electrodeposits using XRD, AES and XPS analysis // *J. Electroanal. Chem.* 1999. V. 461. № 1–2. P. 32–39.
26. Hsieh T.-F., Chuang C.-C., Chen W.-J. et al. Hydrous ruthenium dioxide / multi-walled carbon-nanotube / titanium electrodes for supercapacitors // *Carbon.* 2012. V. 50, № 5. P. 1740–1747.
27. Полянская Е.М. Исследование катализаторов на основе наноразмерных углеродных материалов в реакциях глубокого жидкофазного окисления органических субстратов кислородом и пероксидом водорода : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.15. Новосибирск, 2011. 161 с.

#### **Информация об авторах:**

**Субоч Арина Николаевна**, младший научный сотрудник лаборатории экологического катализа Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: arina@catalysis.ru

**Громов Николай Владимирович**, канд. хим. наук, научный сотрудник лаборатории каталитических методов переработки солнечной энергии Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия); доцент кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: gromov@catalysis.ru

**Медведева Татьяна Борисовна**, инженер лаборатории каталитических методов переработки солнечной энергии Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: tanmedvedeva@catalysis.ru

**Кибис Лидия Сергеевна**, канд. хим. наук, научный сотрудник группы исследования нанесенных металл-оксидных катализаторов Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия); научный сотрудник лаборатории синтеза и физико-химических исследований новых композитных катализаторов Новосибирского национального исследовательского государственного университета. E-mail: kibis@catalysis.ru

**Герасимов Евгений Юрьевич**, канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник лаборатории структурных методов исследования Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: gerasimov@catalysis.ru

**Аюшеев Артемий Буладович**, канд. хим. наук, главный эксперт отдела управления проектами дирекции по новым продуктам и технологиям ООО «НИОСТ» (г. Томск, Россия). E-mail: a.ayusheev@gmail.com

**Подъячева Ольга Юрьевна**, д-р хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории экологического катализа Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия); старший научный сотрудник лаборатории синтеза и физико-химических исследований новых композитных катализаторов Новосибирского национального исследовательского государственного университета. E-mail: pod@catalysis.ru

**Таран Оксана Павловна**, д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории каталитических методов переработки солнечной энергии Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия); профессор кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: oxanap@catalysis.ru

A.N. Suboch<sup>1, 2</sup>, N.V. Gromov<sup>1, 3</sup>, T.B. Medvedeva<sup>1</sup>, L.S. Kibis<sup>1, 2</sup>, E.Yu. Gerasimov<sup>1</sup>,  
A.B. Ayusheev<sup>4</sup>, O.Yu. Podyacheva<sup>1, 2</sup>, O.P. Taran<sup>1, 3</sup>

<sup>1</sup> Borekov Institute of Catalysis Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russia)

<sup>2</sup> Novosibirsk National Research State University (Novosibirsk, Russia)

<sup>3</sup> Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia)

<sup>4</sup> NIOST Ltd. (Tomsk, Russia)

### **Catalytic wet air oxidation of phenol in the presence of catalysts based on highly dispersed Ru supported on carbon nanotubes**

*The large volumes of organic pollutants formed by various industrial plants are very dangerous for the environment and human health. Phenol and its derivatives are particularly harmful substances. An important problem in the field of phenol utilization is the impossibility of PhOH conversion by traditional biotechnologies due to phenol's high toxicity with respect to microorganisms. This makes necessary to develop a new, efficient technology for processing of phenol pollutants. Catalytic wet air oxidation is proposed as a method of utilization of phenols. Both soluble (based on salts and complexes of transition metals) and solid (for example, highly dispersed platinum group metals supported on inert carbon substrates) catalysts are proposed for wet air oxidation of organic substrates, but solid catalytic systems are more promising than soluble ones due to easy regeneration and separation from the reaction medium.*

*The purpose of this work was the preparation of catalysts based on ruthenium nanoparticles supported on carbon nanotubes modified by nitrogen and testing of the catalysts prepared in the wet air oxidation of organic pollutants. The work is a logical development of our research aimed at creating methods for the environmentally friendly disposal of organic pollutants in the presence of highly dispersed ruthenium catalysts deposited on various types of carbon carriers (graphite-like material, sibunit, and carbon nanofibers).*

*Bamboo-like carbon nanotubes doped with nitrogen (N-MCNT) with a modifying additive content of 0, 2, 3 and 6 wt. % were synthesized. N-MCNT supports were prepared by catalytic decomposition of the ethylene-ammonia mixture in the presence of the 62Fe-8Ni-30Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, and 3 wt. % of Ru nanoparticles were precipitated onto the prepared supports. The catalysts of 3%Ru/N-MCNT and their supports were investigated by a number of physico-chemical methods, namely TEM, nitrogen adsorption, XPS, and ACP-ICP. The composition of the catalysts was confirmed, the size of the Ru nanoparticles was found to be 1.4–1.9 nm, and no change in the structure of N-MCNTs occurred during the metal deposition. Precipitation of Ru did not lead to a significant change in the textural characteristics of the supports. The size of the metal nanoparticles was inversely proportional to the nitrogen content, i.e., nitrogen promoted the stabilization of small nanoparticles. An XPS study showed that 3% of Ru/N-MCNTs also contains atoms of Fe (up to 2 wt. %), which are the remains of the 62Fe-8Ni-30Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst that was not removed during washing. Developed 3%Ru/N-MCNT catalysts and their N-MCNT supports were tested in the wet air oxidation of phenol used as an example organic pollutant at 160°C. Three percent Ru/N-MCNT catalysts was found to be highly effective in the utilization of phenol. In the presence of the catalytic systems created, 100% conversion of phenol was achieved, with a residual balance of total organic carbon of 25–30% of the initial value. At the same time, the presence of iron impurities made it impossible to clearly show the impact of nitrogen modification of nanotubes on the catalytic activity of N-MCNT supports and,*



*consequently, on the activity of 3% Ru/N-MCNT catalysts. Further efforts in this field of research will be concentrated, among other things, on improving the quality of the catalyst composition.*

**Key words:** *organic waste; phenol; wet air oxidation; ruthenium; carbon nanotube.*

## References

1. Review of Condition and Pollution of the Environment of the Russian Federation in 2016. Moscow, 2017. URL: <http://www.meteorf.ru/product/infomaterials/90/>. (In Russian)
2. New Hand-book for chemist and technologist. Raw materials and products of organic and inorganic synthesis Industries. Part I, II. Ed. Yu.V. Pokonova; V.I. Starhova. Saint-Petersburg : World and Family, Professional, 2005. (In Russian)
3. Filatov V.A., Ivin B.A., Musiychuk Yu.I. Oxygen-containing organic compounds. Part I. *Harmful substances in the environment*. Saint-Petersburg: Professional, 2007. P. 107–113. (In Russian)
4. Autenrieth R.L., Bonner J.S., Akgerman A., Okaygun M. Biodegradation of phenolic wastes. *J. Hazard. Mater.* 1991;28(1–2):29–53.
5. Pat. 2665249 SShA. MPK CI 210–2. Waste Disposal / F.J. Zimmermann. W. Wis; zayavitel i patentoobladatel Sterling Drug Inc. Opubl. 5 yanv. 1954.
6. Siemens. URL: <https://www.siemens.com/global/en/home/markets/water/waste-water-treatment.html#>.
7. Cao Y., Li B., Zhong G. et al. Catalytic wet air oxidation of phenol over carbon nanotubes: Synergistic effect of carboxyl groups and edge carbons. *Carbon*. 2018;133:464–473.
8. Gallezot P., Chaumet S., Perrard A. et al. Catalytic Wet Air Oxidation of Acetic Acid on Carbon-Supported Ruthenium Catalysts. *Journal of Catalysis*. 1997;168(1):104–109.
9. Mishra V.S., Mahajani V.V., Joshi J.B. Wet air oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995;34(1):2–48.
10. Zhao X., Ma J., Jiang J. et al. Phenols and anilines degradation by permanganate in the absence / presence of carbon nanotubes: Oxidation and dehalogenation. *Separation and Purification Technology*. 2016;170:344–352.
11. Luck F. Wet air oxidation: past, present and future. *Catalysis Today*. 1999;53(1):81–91.
12. Stüber F., Font J., Fortuny A. et al. Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater. *Topics in Catalysis*. 2005;33(1–4):3–50.
13. Taran O.P., Descorme C., Polyanskaya E.M. et al. Sibunit Based Catalytic Materials for the Deep Oxidation of Organic Ecotoxics in Aqueous Solutions. III: Wet Air Oxidation of Phenol over Oxidized Carbon and Ru/C Catalysts. *Catalysis in Industry*. 2013;5(2):164–174.
14. Taran O.P., Polyanskaya E.M., Ogorodnikova O.L. et al. Sibunit-based catalytic materials for the deep oxidation of organic ecotoxics in aqueous solutions. II: Wet peroxide oxidation over oxidized carbon catalysts. *Catalysis in Industry*. 2011;3(2):161–169.
15. Taran O.P., Polyanskaya E.M., Ogorodnikova O.L. et al. Sibunit-based catalytic materials for the deep oxidation of organic ecotoxics in aqueous solution: I. Surface properties of the oxidized sibunit samples. *Catalysis in Industry*. 2011;2(4):381–386.
16. Ismagilov Z., Shalagina A., Podyacheva O. et al. Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers. *Carbon*. 2009;47(8):1922–1929.
17. Podyacheva O., Ismagilov Z., Boronin A. et al. Platinum nanoparticles supported on nitrogen-containing carbon nanofibers. *Catalysis Today*. 2012;186(1):42–47.
18. Ayusheev A., Taran O., Seryak I. et al. Ruthenium nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanofibers for the catalytic wet air oxidation of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;146:177–185.

19. Suboch A.N., Kibis L.S., Stonkus O.A. et al. Synthesis and investigation of multi-wall nitrogen-added carbon nanotubes. *Khimia v interesah ustoichivogo razvitiya*. 2017;1:85–91. (In Russian)
20. Reshetenko T.V., Avdeeva L.B., Khassin A.A. et al. Coprecipitated iron-containing catalysts (Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) for methane decomposition at moderate temperatures. I. Genesis of calcined and reduced catalysts. *Applied Catalysis A*. 2004;268:127–138.
21. Avdeeva L.B., Kochubey, D.I., Shaikhutdinov S.K. Cobalt catalysts of methane decomposition: accumulation of the filamentous carbon. *Applied Catalysis A*. 1999;177:43–51.
22. Susi T., Pichler T., Ayala P. X-ray photoelectron spectroscopy of graphitic carbon nanomaterials doped with heteroatoms. *J. Nanotechnol.* 2015;6(1):177–192.
23. Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Fedoseeva Y.V. et al. Controlling pyridinic, pyrrolic, graphitic, and molecular nitrogen in multi-wall carbon nanotubes using precursors with different N/C ratios in aerosol assisted chemical vapor deposition. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015;17(37):23741–23747.
24. Zhang X., Chan K.-Y. Water-in-Oil Microemulsion Synthesis of Platinum–Ruthenium Nanoparticles, Their Characterization and Electrocatalytic Properties. *Chem. Mater.* 2003;15(2):451–459.
25. Cattaneo C., Sanchez de Pinto M.I., Mishima H. et al. Characterization of platinum-ruthenium electrodeposits using XRD, AES and XPS analysis. *J. Electroanal. Chem.* 1999;461(1–2):32–39.
26. Hsieh T.-F., Chuang C.-C., Chen W.-J. et al. Hydrous ruthenium dioxide / multi-walled carbon-nanotube / titanium electrodes for supercapacitors. *Carbon*. 2012;50(5):1740–1747.
27. Polyanskaya E.M. Issledovaniye katalizatorov na osnove nanorazmernykh uglerodnikh materialov v reaktsiyakh glubokogo zhidkofaznogo okisleniya organicheskikh substratov kislorodom i peroksidom vodoroda : dis. ... kand. khim. nauk : 02.00.15. Novosibirsk, 2011. 161 p. (In Russian)

**Information about the authors:**

**Suboch Arina N.**, PhD student, Junior researcher in the Laboratory of Ecological Catalysis of the Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: arina@catalysis.ru

**Gromov Nikolai V.**, PhD, researcher at the Laboratory of Catalytic Methods of Solar Energy Transformation of the Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation), associate professor, Department of Engineering Issues of Ecology, Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia). E-mail: gromov@catalysis.ru

**Medvedeva Tatyana B.**, engineer of the Laboratory of Catalytic Methods of Solar Energy Transformation of the Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: tanmedvedeva@catalysis.ru

**Kibis Lidia S.**, PhD, researcher at the Group of Investigations of supported metal-oxide catalysts of the Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation), researcher in the Laboratory of Synthesis and Physic-Chemical Investigations of New Composite Materials in the Novosibirsk National Research State University. E-mail: kibis@catalysis.ru

**Gerasimov Evgeniy Yu.**, PhD, researcher at the Laboratory of Structural Research Methods of the Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: gerasimov@catalysis.ru

**Ayusheev Artemiy B.**, PhD, the leading expert of the Department of projects' management at the Board of new products and technologies, «NIOST» Ltd. E-mail: a.ayusheev@gmail.com

**Podyacheva Olga Yu.**, Dr, senior researcher in the Laboratory of Ecological Catalysis of the Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation), senior researcher in the Laboratory of Synthesis and Physic-Chemical Investigations of New Composite Materials in the Novosibirsk National Research State University. E-mail: pod@catalysis.ru

**Taran Oxana P.**, Professor, leading scientist in the Laboratory of Catalytic Methods of Solar Energy Transformation of the Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation), professor of Department of Engineering Issues of Ecology of Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: oxanap@catalysis.ru