

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Клоков Сергей Вадимович

**Моно- и биметаллические композитные катализаторы
гидродехлорирования хлорбензолов
на основе палладия, кобальта и углерода**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в лаборатории катализа и газовой электрохимии кафедры физической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова

Научный руководитель: **Локтева Екатерина Сергеевна**

доктор химических наук, доцент

Официальные

Симагина Валентина Ильинична,

оппоненты:

доктор химических наук, старший научный сотрудник,

Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, отдел

материаловедения и функциональных материалов, главный научный сотрудник

Стахеев Александр Юрьевич,

доктор химических наук, профессор, Институт

органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН, лаборатория

катализа нанесенными металлами и их оксидами,

заведующий лабораторией

Чистяков Андрей Валерьевич,

кандидат химических наук, Институт нефтехимического

синтеза им. А.В.Топчиева РАН, лаборатория № 12

"Каталитических нанотехнологий", ведущий научный сотрудник

Защита состоится «14» мая 2021 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета МГУ.02.04 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория ____.

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

Диссертация находится на хранении в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27). С информацией о регистрации участия в защите и с диссертацией в электронном виде можно ознакомиться на сайте ИАС «ИСТИНА»:

<https://istina.msu.ru/dissertations/359695423/>

Автореферат разослан «__» _____ 2021 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета МГУ.02.04,

кандидат химических наук, доцент

М.И. Шилина

Общая характеристика работы

Актуальность работы и степень ее разработанности. Хлорорганические соединения (ХОС) широко используют в медицине, органическом синтезе, промышленности в качестве действующих компонентов лекарств, растворителей, реагентов, мономеров для полимеризации и т.д., хотя давно известно, что они являются ксенобиотиками, многие из них воздействуют на эндокринную систему человека и животных, обладают канцерогенными, тератогенными и прочими опасными свойствами, и поэтому нуждаются в экологически безопасной утилизации.

Одним из наиболее эффективных и ресурсосберегающих методов переработки хлорорганических отходов является каталитическое гидродехлорирование (ГДХ), позволяющее полностью исключить образование таких токсичных продуктов, как фосген или полихлорированные дибензо-*n*-диоксины/фураны.

Наибольшую эффективность в этом процессе проявляют Pd-содержащие каталитические системы. Кроме палладия, описано применение в ГДХ некоторых других металлов, как благородных, так и неблагородных, среди которых наибольшее внимание уделялось никелю и железу. Значительно менее изучено применение кобальта. Весьма перспективными свойствами обладают также биметаллические катализаторы, в которых часть Pd заменена на благородные или неблагородные переходные металлы. Синергизм действия двух металлов обеспечивает улучшение каталитического действия во многих реакциях, включая ГДХ, влияет на стабильность работы катализаторов, а разбавление благородного металла неблагородным открывает возможности снижения стоимости катализаторов без ущерба производительности.

В составе катализаторов ГДХ предпочтительно использование углеродных носителей, которые обладают химической устойчивостью к воздействию хлороводорода – побочного продукта ГДХ ХОС. Для получения углеродных носителей часто используют отходы биомассы, а образующиеся угли подвергают активации при высоких температурах, иногда в присутствии солей металлов, или под действием кислот или щелочей. Разработка новых каталитических систем, включающих активный металл и углерод, представляет безусловный интерес не только для осуществления ГДХ, но и для других реакций окислительно-восстановительного катализа, что определяет **актуальность** данного диссертационного исследования.

Цель работы состояла в синтезе металл-углеродных композитов на основе палладия и/или кобальта методом пиролиза в инертной атмосфере биомассы, пропитанной раствором солей металлов, выявлении возможности их использования в качестве катализаторов ГДХ хлорбензолов и особенностей структуры, текстуры и морфологии, определяющих каталитические свойства.

Для достижения этой цели решали следующие **задачи**:

1) Синтез композитов **Pd/C** пиролизом в инертной атмосфере древесных опилок, пропитанных раствором нитрата палладия, определение их химического состава, текстурных характеристик, электронного состояния компонентов, структуры и размера палладиевых частиц, а также тестирование в ГДХ хлорбензола (ХБ) в паровой фазе и выявление влияния перечисленных характеристик на каталитические свойства.

2) Оптимизация текстуры, состава и регулирование размера частиц палладия в композитах **Pd/C** с помощью разных вариантов предварительной обработки биомассы.

3) Тестирование Pd-содержащих композитов в мультифазном ГДХ гексахлорбензола (ГХБ).

4) Получение предложенным методом композита **Co/C**, детальное исследование структуры, морфологии, текстуры и электронного состояния кобальта, тестирование в ГДХ ХБ.

5) Синтез биметаллических композитов **PdCo/C** с разным соотношением металлов и определение размера частиц, электронного состояния и степени взаимодействия металлов, структурных и текстурных характеристик углеродного материала, а также влияния перечисленных факторов на каталитические свойства в ГДХ ХБ.

6) Сравнение структуры и электронного состояния кобальта в составе двух кобальт-углеродных композитов: **Co/C**, полученного предложенным в работе методом, и **Co@C**, полученного методом бесконтактной плавки Co в присутствии углеводорода. Сравнение их каталитического действия в паровом ГДХ ХБ.

Объектом исследования являются композиты **Pd/C**, **PdCo/C**, **Co/C**, приготовленные пиролизом древесных опилок, пропитанных растворами солей металлов, и **Co@C**, приготовленный методом бесконтактной плавки кобальта в потоке углеводорода, а **предметом исследования** являются их физико-химические и каталитические свойства в реакциях ГДХ ХБ и ГХБ.

Научная новизна

Впервые показано, что в ходе пиролиза в инертной атмосфере древесных опилок, пропитанных раствором $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, образуется композит **Pd/C**, содержащий преимущественно восстановленный палладий в виде наночастиц размером менее 10 нм, обладающий высокой эффективностью в паровом ГДХ ХБ.

Найдены условия предварительной обработки биомассы (гидротермальное воздействие, продолжительная пропитка водным раствором $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$), способствующие образованию пор и многократному повышению величины удельной поверхности углеродного материала в составе получаемых композитов **Pd/C** при сохранении восстановленного состояния палладия. Детальное исследование свойств образующихся

катализаторов позволило выявить возможности регулирования среднего размера частиц палладия в диапазоне от 2.4 до 8.7 нм, ширины их распределения по размерам, степени обогащения поверхности активным металлом путем варьирования способа предварительной обработки и условий пиролиза. Эти параметры, как и текстурные свойства катализаторов, оказывают существенное воздействие на каталитические свойства в парофазном ГДХ ХБ, подтверждая структурную чувствительность этой реакции.

Оптимизированным методом впервые приготовлены моно- и биметаллические кобальтсодержащие композиты **Co/C** и **PdCo/C**, активные в ГДХ ХБ. Показано, что кобальт в их составе присутствует в виде наноразмерных частиц CoO , палладий преимущественно в металлическом состоянии, а степень активации углерода повышена по сравнению с монометаллическими палладиевыми аналогами.

Сопоставление каталитических результатов с данными методов магнитометрии и температурно-программированного восстановления водородом позволило впервые обнаружить, что в монометаллическом композите **Co/C** активным компонентом в процессе ГДХ может служить не только Co^0 , но и CoO .

Впервые продемонстрирована каталитическая активность в парофазном ГДХ ХБ композита **Co@C**, приготовленного методом бесконтактной плавки кобальта в присутствии углеводорода и содержащего покрытые углеродной оболочкой наночастицы металлического кобальта.

Теоретическая и практическая значимость

Предложен новый относительно малостадийный способ получения композитов **Pd/C**, **Co/C**, **PdCo/C**, проявляющих высокую эффективность в ГДХ ХБ при 150-300°C. Способ включает пиролиз в инертной атмосфере древесных опилок, пропитанных водным раствором солей палладия и/или кобальта, он позволяет исключить отдельные энергоемкие стадии активации углеродного материала и восстановления металлов. Найдены условия предварительной обработки древесных опилок, которые обеспечили существенное улучшение пористой структуры композитов и возможность регулирования размера частиц палладия при сохранении восстановленного состояния и узкого распределения частиц палладия по размерам. Модифицированным способом получены композиты **Pd/C**, **Co/C**, **PdCo/C** с удельной поверхностью (по методу BET) от 150 до 250 $\text{м}^2/\text{г}$, включающие наночастицы Pd^0 размером менее 10 нм. Не только палладийсодержащие, но и монометаллический кобальтсодержащий композит с содержанием менее 2% кобальта в виде оксида обеспечивает в проточной системе практически полную конверсию ХБ. Впервые выявлена возможность использования в качестве катализатора ГДХ ХБ композита **Co@C**, содержащего наночастицы металлического кобальта в графеновой оболочке.

Показано, что синтезированный предложенным способом катализатор 1%**Pd/C** эффективен в мультифазном ГДХ промышленного экотоксиканта гексахлорбензола, запрещенного Стокгольмской конвенцией, с получением бензола. Следовательно, предложенный метод позволяет получать катализаторы для утилизации не только модельных соединений, но и реальных хлорорганических отходов.

Основные положения, выносимые на защиту

1) Пиролиз в инертной атмосфере древесных опилок, пропитанных водным раствором солей палладия и/или кобальта, позволяет получить каталитически активные в гидродехлорировании хлорбензола композиты **Pd/C**, **Co/C**, **PdCo/C**.

2) Факторами, определяющими каталитическую эффективность композитов **Pd/C** и **PdCo/C**, являются преимущественно восстановленное состояние палладия, его достаточная концентрация на поверхности катализатора, размер его частиц в нанодиапазоне и степень взаимодействия с углеродным материалом.

3) Каталитическая эффективность композита **Co/C** в гидродехлорировании хлорбензола при температурах до 200°C обусловлена присутствием оксида кобальта, при более высоких – металлического кобальта.

4) Гидротермальная обработка, продолжительная пропитка опилок водным раствором солей металлов и варьирование продолжительности нагрева и изотермической стадии пиролиза способствуют развитию пористой структуры углеродного материала и позволяют регулировать размер металлсодержащих частиц.

5) Композит **Pd/C** с наиболее высоким поверхностным содержанием, малым размером частиц палладия и низкой степенью их взаимодействия с углеродом активен в мультифазном гидродехлорировании гексахлорбензола с образованием бензола.

6) Композит **Co@C**, полученный бесконтактной плавкой кобальта в атмосфере, содержащей углеводород, включает преимущественно наночастицы металлического кобальта, окруженные углеродной оболочкой, и проявляет активность в парофазном гидродехлорировании хлорбензола.

Личный вклад автора заключается в синтезе композитов **Pd/C**, **PdCo/C** и **Co/C**, анализе продуктов пиролиза методами газовой хроматографии (ГХ) и хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС), проведении всех предварительных обработок композитов и каталитических испытаний в парофазном ГДХ ХБ и мультифазном ГДХ ГХБ, включая анализ продуктов реакции методами ГХ и ГХ-МС, изучении композитов методами атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) и температурно-программированного восстановления (ТПВ), подготовке образцов, участии в составлении плана и обработке результатов всех иных физико-химических исследований. Автор также участвовал в постановке задач, обсуждении полученных результатов и подготовке материалов для публикаций.

Достоверность результатов обеспечена использованием комплекса современных взаимодополняющих инструментальных методов, статистической оценкой погрешностей измерений и расчетов, их согласованностью при использовании различных методов исследования.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы представлены на российских и международных конференциях: ежегодная Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» в 2015-2019 г.г. (Москва), Всероссийский симпозиум молодых учёных по химической кинетике в 2014-2018 г.г. (Московская область), Всероссийский конгресс по катализу «Роскатализ» (Самара, 2014 и Нижний Новгород, 2017), XII European Congress on Catalysis «Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources» (Казань, 2015), Международная конференция «Mechanisms of Catalytic Reactions» (Светлогорск, 2016 и Сочи, 2019), 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» (Москва, 2018), Всероссийская конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» в 2018 и 2019 г.г. (Иваново).

Публикации

Основное содержание работы в полной мере изложено в 9 публикациях, из них 5 статей в журналах, рецензируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ имени М.В.Ломоносова по специальности 02.00.04 – Физическая химия, и 4 тезиса докладов на российских и международных конференциях.

Структуры и объём работы

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3), выводов, списка цитированной литературы и опубликованных работ. Работа изложена на 138 страницах, включает 40 рисунков, 18 таблиц, 208 ссылок в списке литературы.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность разработки новых способов синтеза палладий-углеродных катализаторов ГДХ, оценены перспективы использования в этой реакции палладиевых, кобальтсодержащих и биметаллических палладий-кобальтовых катализаторов, сформулированы цель и задачи диссертации, показаны ее научная новизна и практическая значимость.

1. Обзор литературы

В разделах 1.1-1.4 рассмотрены особенности процесса ГДХ и катализаторы этого процесса. Отмечено, что ключевую роль играют содержание металла, степень его восстановления (одновременное присутствие восстановленных и частично окисленных форм) и размер частиц (структурная чувствительность). Разделы 1.5-1.6 посвящены пиролизу и методам обработки биомассы, рассмотрены преимущества и недостатки физической и химической активации биомассы, а также влияние гидротермальной обработки (ГО) биомассы на свойства получаемых углеродных материалов. Раздел 1.7 посвящен наноккомпозитам $Me@C$, в которых наночастицы металлов покрыты углеродной оболочкой, которые могут быть использованы как катализаторы ГДХ.

2. Экспериментальная часть

Композиты **Pd/C**, **PdCo/C** и **Co/C** готовили пиролизом в атмосфере азота опилок березы повислой (*Betula pendula*) после обработки водным раствором нитратов палладия и/или кобальта. Схемы синтеза приведены на рис. 1, условия обработки опилок нитратами металлов – в табл. 1. Целевое содержание металла в катализаторах рассчитывали, полагая ожидаемый выход углеродного материала из опилок равным 20% от массы исходных опилок для образцов **Pd/C-БП** и **Pd/C-КБП** и 27% для остальных образцов. Реальное содержание металлов в катализаторах определяли методом ААС (табл. 2).

При приготовлении образцов **Pd/C-БП** и **Pd/C-КБП** обработка опилок водным раствором $Pd(NO_3)_2$ была кратковременной (10 мин), в случае остальных образцов – продолжительной (3 суток). При получении **Pd/C-КБП** опилки перед пропиткой промывали раствором HNO_3 с целью кислотной активации и удаления зольных примесей. При синтезе образцов **Pd/C-ГО(Ж)** и **Pd/C-ГО(Г)** древесные опилки сначала подвергали гидротермальной обработке: в тefлоновом контейнере их помещали в автоклав в присутствии воды. При приготовлении **Pd/C-ГО(Ж)** 5 мл воды добавляли в контейнер с опилками, а при синтезе **Pd/C-ГО(Г)** – в автоклав вне контейнера. Затем автоклав выдерживали в печи при 200°C в течение 1 ч. Пиролиз проводили в атмосфере азота при $F(N_2) = 15$ мл/мин, продолжительность (t) стадий нагрева и изотермической, а также температуру пиролиза варьировали (рис. 1). Кобальтсодержащие композиты **PdCo/C** и **Co/C** готовили продолжительной пропиткой опилок раствором нитратов обоих металлов с дальнейшим пиролизом в тех же условиях, что и при синтезе **Pd/C-БО**.

Композит **Co@C** синтезирован в ИФМ им. М.Н.Михеева УрО РАН разложением бутана на горячих наночастицах кобальта, полученных методом бесконтактной плавки в высокочастотном поле [1].

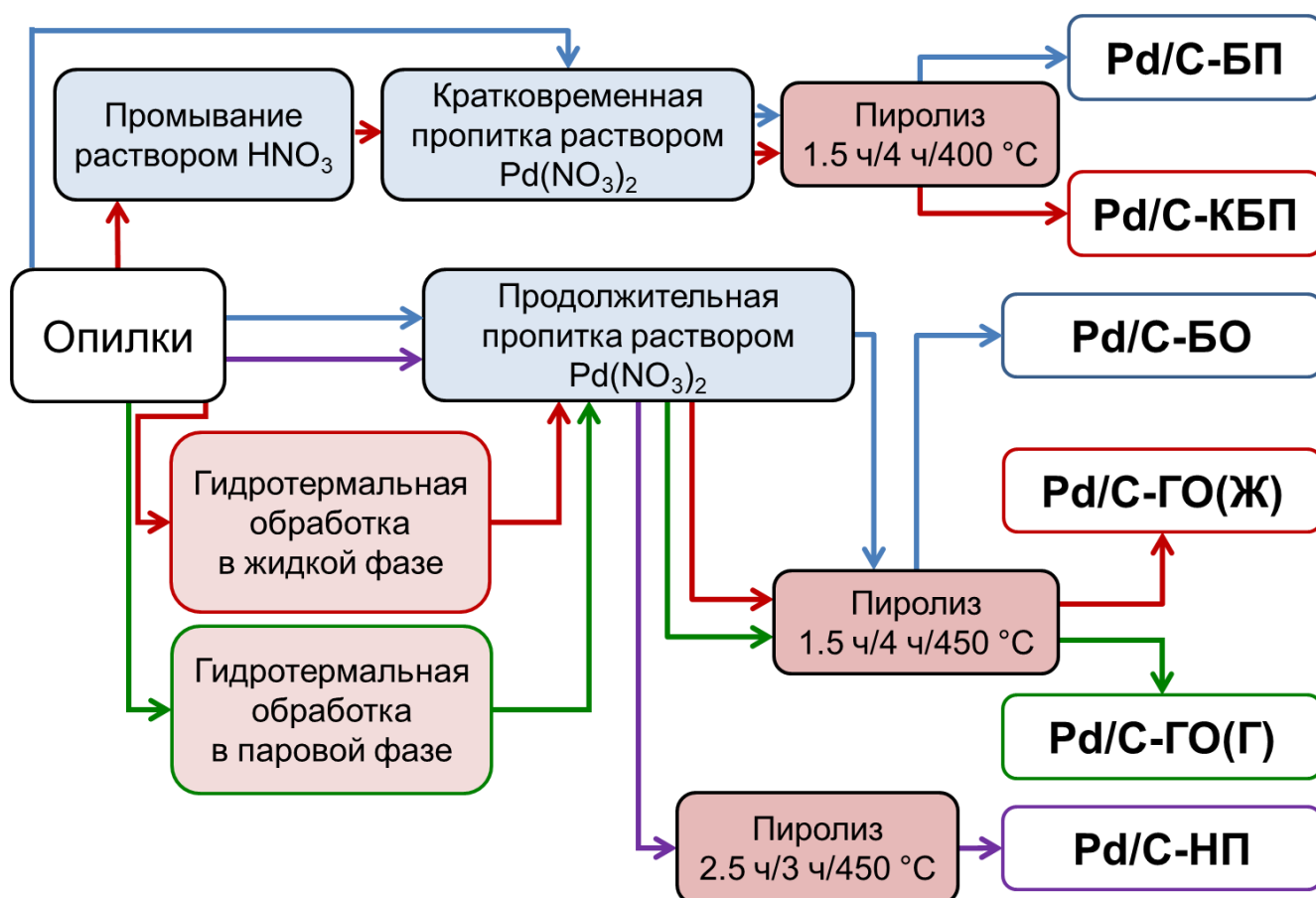


Рис. 1. Схема приготовления образцов **Pd/C**

Расшифровка обозначений: **БП** – без продолжительной пропитки; **КБП** – промывание кислотой, без продолжительной пропитки; **БО** – без гидротермальной обработки; **ГО(Ж)** – гидротермальная обработка в жидкой фазе; **ГО(Г)** – гидротермальная обработка в газовой фазе (термопаровая обработка); **НП** – низкая продолжительность изотермической стадии пиролиза

Таблица 1. Условия обработки древесных опилок растворами нитратов металлов

Образец	Масса опилок, г	Раствор $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$		Масса $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, г	$V(\text{H}_2\text{O})$, мл	Целевое содержание, масс. %	
		C_{Pd} , г/л	$V_{\text{р-ра}}$, мл			Pd	Co
Pd/C-БП	5.00	464.6	0.14	-	70	7	-
Pd/C-КБП	5.10	464.6	0.15	-	70	7	-
Pd/C-БО	1.50	4	1	-	24	1	-
Pd/C-ГО(Ж)	1.00	4	0.75	-	10	1	-
Pd/C-ГО(Г)	1.00	4	0.75	-	10	1	-
Pd/C-НП	1.50	4	1	-	24	1	-
PdCo(1.1)/C	1.50	4	1	0.02	24	1	1
PdCo(0.7)/C	1.50	4	1	0.04	24	1	2
Co/C	1.50	-	-	0.04	25	-	2

Полученные композиты исследованы и охарактеризованы комплексом физико-химических методов (РФЭС, СЭМ-ЭДС, ПЭМ, ТПВ, спектроскопия КР, РФА, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, магнитометрия [2]).

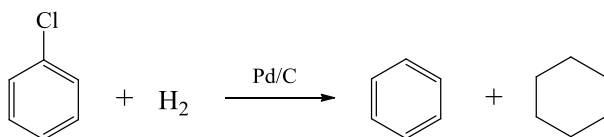
Тестирование композитов в ГДХ ХБ в газовой фазе проводили в проточной установке с неподвижным слоем катализатора (8 мг катализатора, $F(H_2) = 12$ мл/мин, 0.49 ммоль/мин, $F(PhCl) = 0.01$ ммоль/мин) в интервале температур 150-300 °С с шагом 50°С. Продукты реакции анализировали методом ГХ.

Мультифазное ГДХ ГХБ проводили при 50 °С в установке, которая включала термостат и трёхгорлую колбу, оснащённую термостатируемой рубашкой, магнитной мешалкой, обратным холодильником и системой подачи водорода ($F(H_2) = 5$ мл/мин, 0.20 ммоль/мин). В реактор загружали 6 мл 5% раствора КОН, 0.26 ммоль (105 мг) Аликвата-336 (агент межфазного переноса), 7 мл толуола, 0.03 мл ундекана (внутренний стандарт для ГХ), 100 мг ГХБ и 100 мг катализатора. Анализ продуктов проводили методом ГХ-МС.

3. Результаты и обсуждение

Раздел 3.1 посвящен сравнительному анализу свойств композитов **Pd/C-БП** и **Pd/C-КБП**, полученных пиролизом опилок, пропитанных раствором $Pd(NO_3)_2$ в течение малого времени, с высоким (7 масс.%) целевым содержанием палладия. Исследование методами ПЭМ и РФЭС показало, что эти композиты содержат преимущественно Pd^0 в виде наноразмерных частиц (2-5 нм), т.е. они могут проявлять активность в ГДХ. И действительно, из рис. 2 видно, оба что композита **Pd/C-БП** и **Pd/C-КБП** обеспечили высокую конверсию ХБ в паровой фазе.

Процесс ГДХ ХБ может сопровождаться гидрированием, он протекает по следующей схеме:



Однако основным продуктом ГДХ служил бензол (более 98%).

В присутствии образца **Pd/C-КБП** конверсия ХБ при температурах 150-200°С ниже, чем в присутствии **Pd/C-БП**, хотя содержание Pd в катализаторах (~7 масс. %) и средний размер его частиц (2.3 и 2.4 нм, по данным ПЭМ) приблизительно совпадают. По-видимому, присутствие зольных примесей

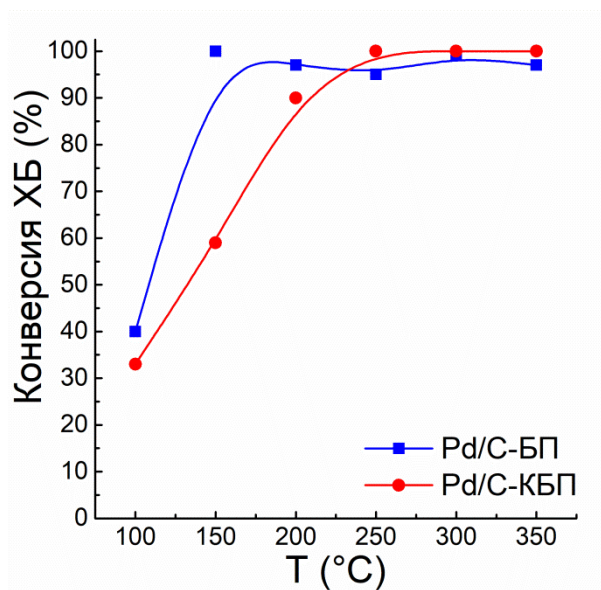


Рис. 2. Зависимость конверсии ХБ от температуры в присутствии **Pd/C-БП** и **Pd/C-КБП**

может оказывать положительное влияние на эффективность катализаторов в ГДХ. Соединения щелочных и щелочноземельных металлов могут выступать в качестве промоторов и способствовать снижению степени дезактивации активного компонента под действием HCl за счёт образования хлоридов металлов (например, CaCl₂ и NaCl). Поэтому в дальнейшей работе стадию обработки опилок кислотой с целью удаления зольных примесей не проводили.

Если рассматривать начало жизненного цикла катализатора Pd/C с точки зрения зеленой химии, начиная от извлечения ресурсов, распространенный пропиточный метод будет включать 6 стадий, в том числе 4 энергоемких: пиролиз биомассы, активация полученного углеродного материала, нанесение соли палладия, сушка, прокаливание и восстановление. Предложенный способ синтеза, например, в случае композита **Pd/C-БП** (рис. 1) включает только три стадии: пропитку биомассы раствором соли металла, сушку и пиролиз, и не требует отдельной стадии восстановления металла. Восстанавливающими агентами служат, по-видимому, присутствующие в составе газов пиролиза H₂ и CO. Однако, по данным адсорбции-десорбции азота, композиты **Pd/C-БП** и **Pd/C-КБП** имели низкую удельную поверхность (6 м²/г).

Поэтому в разделе 3.2 проведено сравнение влияния ряда методов предварительной обработки опилок на удельную поверхность и другие текстурные свойства углеродного материала, а также размер частиц палладия (табл. 2). Также в следующих сериях композитов **Pd/C** содержание палладия снизили до 1 масс.%, что ближе к величинам, обычно применяемым в промышленности.

Таблица 2. Параметры текстуры, содержание элементов по данным ААС, СЭМ-ЭДС и РФЭС, доля атомов C и Pd в различных химических состояниях и средний размер частиц в образцах **Pd/C**

		Pd/C-БО	Pd/C-ГО(Ж)	Pd/C-ГО(Г)	Pd/C-НП
S _{ВЕТ} , м ² /г		148 ± 15	235 ± 24	17 ± 2	135 ± 14
R, нм		1.6	0.8	0.7	1.8
V _{пор} , см ³ /г		0.121	0.093	0.006	0.093
Концентрация Pd по данным ААС, масс.%		0.56	0.55	0.65	0.91
Концентрация элементов на поверхности по данным СЭМ-ЭДС, масс.%	C	83.3	83.3	63.3	52.3
	O	14.0	14.2	22.5	12.3
	Pd	1.4	2.1	13.5	35.3
	Ca	0.6	0.2	0.4	0.1
	Na	0.5	н/о*	н/о	н/о
	Mg	0.2	н/о	н/о	н/о
	Fe	н/о	0.2	0.3	н/о

Концентрация элементов на поверхности по данным РФЭС, масс.%	C	84.1	86.5	89.2	64.3
	O	12.3	9.9	4.9	20.4
	Pd	3.1	3.4	5.2	15.3
	Ca	0.5	0.0	0.0	0.0
	Na	0.0	0.2	0.7	0.0
d_n , нм		3.7	6.7	8.7	2.6

н/о – не обнаружено

По адсорбционным данным (табл. 2), продолжительное выдерживание опилок в растворе $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, имеющем низкое значение pH, которое можно назвать разновидностью кислотной активации, как без использования (**Pd/C-БО** и **Pd/C-НП**), так и с использованием дополнительной гидротермальной обработки опилок в жидкой фазе (**Pd/C-ГО(Ж)**) приводит к очень существенному повышению $S_{\text{ВЕТ}}$ композитов (до 140-150 и 235 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно). Гидротермальная обработка в паровой фазе (**Pd/C-ГО(Г)**) повышает $S_{\text{ВЕТ}}$ в значительно меньшей степени (17 $\text{м}^2/\text{г}$).

Содержание Pd по данным ААС ближе всего к целевой величине в 1 масс.% в составе композита **Pd/C-НП**, в нем же методами РФЭС и СЭМ обнаружено наиболее существенное обогащение поверхности палладием. В остальных композитах содержание палладия заметно ниже, хотя и их поверхность обогащена металлом.

По данным СЭМ-ЭДС, все композиты имеют морфологию, характерную для исходных опилок. Распределение Pd по поверхности образцов **Pd/C-БО**, **Pd/C-ГО(Ж)** и **Pd/C-НП** равномерное, а в образце **Pd/C-ГО(Г)** присутствуют области повышенной концентрации Pd размером 50-500 нм, которые соответствуют крупным частицам Pd.

РФЭС спектры всех образцов (рис. 3) содержат дублет узких асимметричных линий с энергией связи компоненты $\text{Pd}3d_{5/2}$, равной 335.3 эВ, что характерно для Pd^0 [3], при это вклад окисленного палладия не более 9% (9% **Pd/C-НП**, 5% в **Pd/C-БО**, 0% в **Pd/C-ГО(Ж)** и **Pd/C-ГО(Г)**).

На снимках ПЭМ (рис. 4) видно, что частицы Pd имеют округлую форму, а из-за разной контрастности можно предположить, что они распределены как на поверхности,

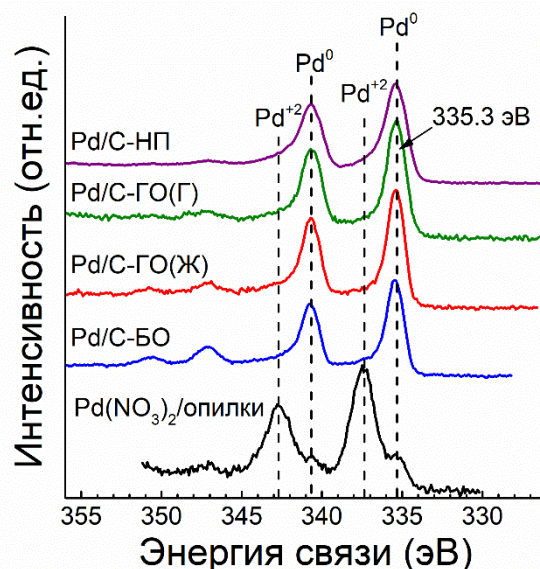


Рис. 3. $\text{Pd}3d$ РФЭС спектры высокого разрешения древесных опилок, пропитанных $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, и образцов **Pd/C**

так и внутри углеродного материала. Средний размер частиц Pd увеличивается в ряду **Pd/C-БП** $\approx$ **Pd/C-НП** < **Pd/C-БО** < **Pd/C-ГО(Ж)** < **Pd/C-ГО(Г)**. Ширина распределения частиц Pd по размерам также зависит от условий предварительной обработки.

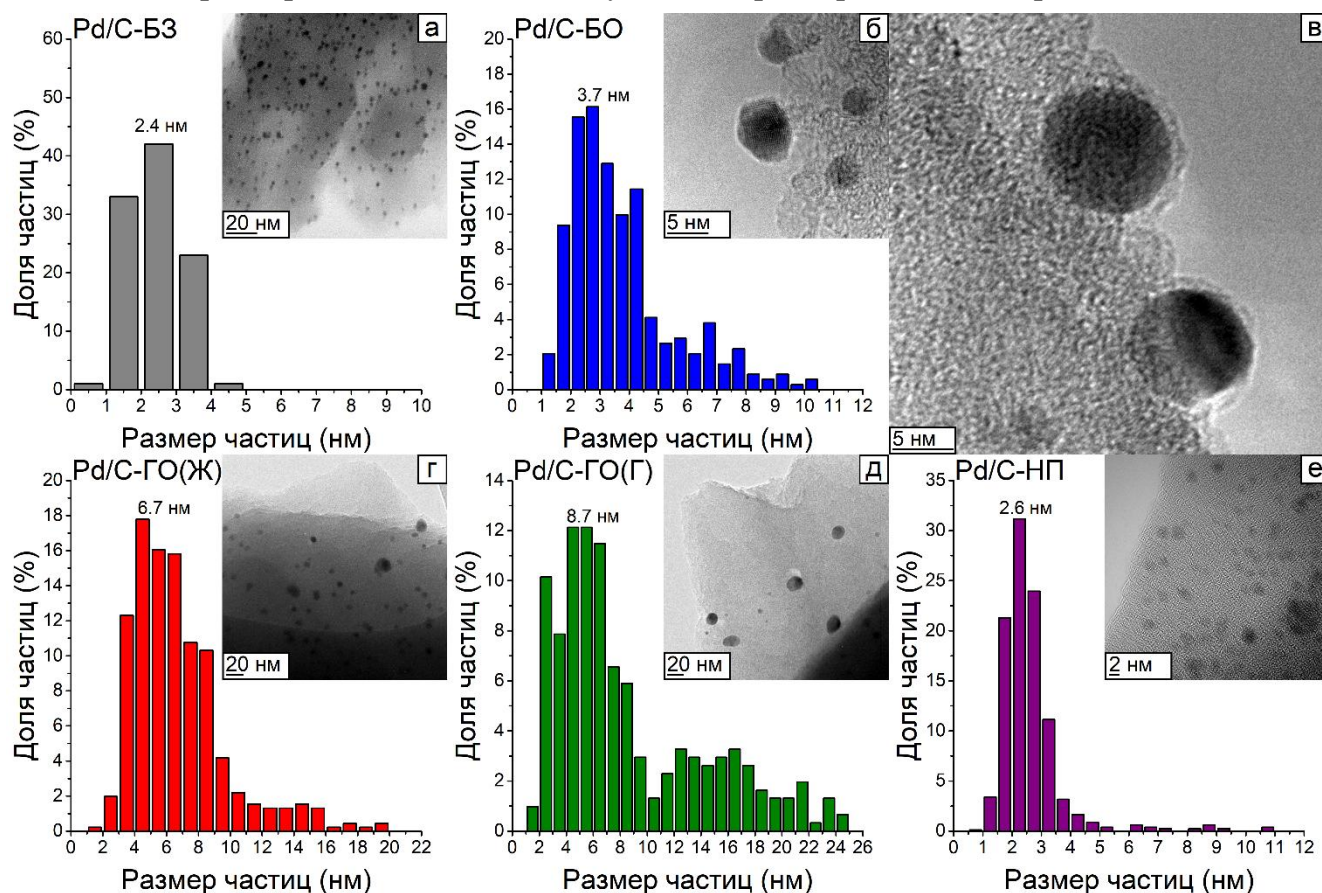


Рис. 4. Снимки ПЭМ и распределения частиц Pd по размерам в составе образцов **Pd/C-БП** (а), **Pd/C-БО** (б-в), **Pd/C-ГО(Ж)** (г), **Pd/C-ГО(Г)** (д), **Pd/C-НП** (е)

Некоторые частицы палладия покрыты углеродной оболочкой (рис. 4в), другие такой оболочки не содержат. В восстановительной среде на поверхности палладия углерод легко подвергается гидрированию. По-видимому, происходящее в ходе пиролиза формирование углеродной оболочки на частицах Pd обусловлено образованием карбида палладия на поверхности его частиц [4]. Действительно, на краях некоторых частиц Pd в образце **Pd/C-БО** методом ПЭМ ВР обнаружено увеличение межплоскостных расстояний до 2.33 Å, что выше величины 2.25 Å, характерной для плоскости (111) Pd [база данных PDF-2 ICDD, карта № 46-1043], и может соответствовать карбиду палладия. Присутствие углеродной оболочки и карбида палладия на поверхности частиц Pd, а также их расположение в объеме углеродного материала может отрицательно воздействовать на эффективность катализаторов в восстановительных процессах из-за уменьшения доступа реагентов к поверхности металла.

Изотермы адсорбции азота на образцах **Pd/C-БО** и **Pd/C-НП** соответствуют II типу по классификации Брунауэра-Деминга-Деминга-Теллера (БДДТ) [5]. Дополнительная ГО опилок перед обработкой раствором $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ приводит к изменению типа изотерм: для образцов **Pd/C-ГО(Ж)** и **Pd/C-ГО(Г)** они имеют схожий вид и соответствуют I типу по классификации БДДТ. Средний размер пор в образцах после ГО характерен для микропор, в других двух образцах несколько больше и принадлежит уже к диапазону мезопор.

В спектрах КР композитов **Pd/C** присутствуют как D, так и G-линии при 1360 и 1580 см^{-1} соответственно, и отсутствуют G'-линии при 2730 см^{-1} , что характерно для АУ, но не для графита. Сравнение соотношений интенсивностей линий I_D/I_G демонстрирует возрастание степени дефектности в ряду **Pd/C-НП** (0.52) < **Pd/C-ГО(Ж)** (0.58) < **Pd/C-ГО(Г)** (0.60) < **Pd/C-БО** (0.61), а значения соотношений I_D/I_G характерны для АУ. Таким образом, в ходе пиролиза образуется углеродный материал, по структуре подобный аморфному углероду.

По данным СЭМ-ЭДС и РФЭС (табл. 2), содержание С в образцах **Pd/C-БО**, **Pd/C-ГО(Ж)** и **Pd/C-ГО(Г)** составляет 80-90%, а в образце **Pd/C-НП** – 52% и 64%, соответственно, что частично вызвано сильным обогащением поверхности палладием. Кроме того, в образце **Pd/C-НП** по сравнению с другими образцами выше доля связей С-О (25% против 5%), что говорит о неполном пиролизе древесных опилок при синтезе этого композита.

Анализ результатов исследования физико-химических свойств композитов **Pd/C** показывает, что продолжительная обработка древесных опилок в растворе нитрата палладия, имеющем низкий pH, способствует активации биомассы по кислотному типу, в результате которой может происходить деполимерзация компонентов древесины и растворение мономеров. В ходе гидротермальной обработки опилок возможно протекание процессов, связанных с диффузией лигниновых компонентов из объема на поверхность, образованием и коалесценцией лигниновых и лигнин-углеродных комплексов, дополнительной кислотной активацией *in situ* под действием органических кислот (уксусная, фенольные и др.), которые образуются в результате деструкции гемицеллюлозы. Сложные процессы реорганизации биомассы приводят к изменению пористой структуры углеродного материала, образующегося в ходе каталитического пиролиза. Например, ГО в жидкой фазе обеспечивает получение углеродного материала с относительно высокой удельной поверхностью (235 $\text{м}^2/\text{г}$) по сравнению с другими вариантами обработки, использованными в работе

Композиты **Pd/C** исследовали в парофазном ГДХ ХБ при температурах от 150 до 300°C. На основании кинетических кривых, полученных в изотермическом режиме, для каждой температуры определили среднюю величину конверсии ХБ после установления

приблизительно постоянных значений (изменение не более 5%) и построили зависимость этих величин от температуры опыта (рис. 5).

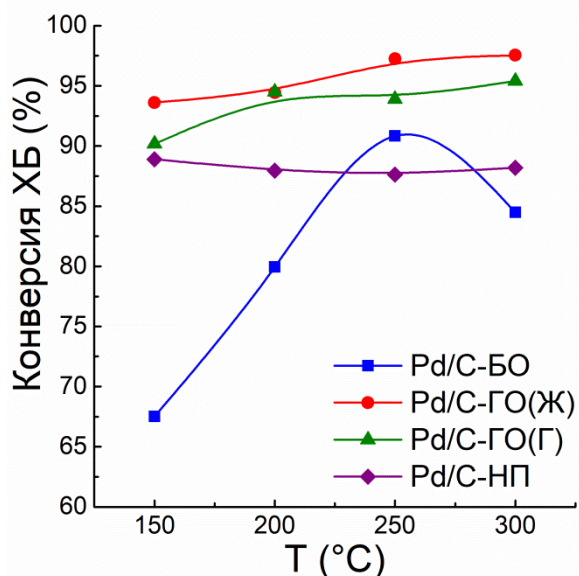


Рис. 5. Зависимость конверсии ХБ от температуры при ГДХ в паровой фазе в присутствии образцов **Pd/C**

Все композиты обеспечили высокую конверсию ХБ (от 68 до 98%) с образованием преимущественно бензола (более 80%) (рис. 5). В реакционной смеси также обнаружен циклогексан, причем в присутствии **Pd/C-БО** его содержание в продуктах наибольшее (селективность по циклогексану составляла не более 20%).

Даже в присутствии малых количеств катализаторов (8 мг) конверсия ХБ превышала 65% на всех испытанных композитах. Учитывая ограниченные возможности регулирования скорости подачи, расчет удельной каталитической активности лишен практического смысла,

т.к. максимальные скорости реакции, по-видимому, в условиях каталитических испытаний не достигались. Учитывая схожую природу и одинаковые условия эксперимента, катализаторы сравнивали на основании конверсии ХБ. При низких температурах (150-200 °C) конверсия ХБ возрастает в ряду **Pd/C-БО** (68-80%) < **Pd/-НП** (88%) < **Pd/C-ГО(Г)** (91-94%) < **Pd/C-ГО(Ж)** (94%). При высоких температурах (250-300 °C) по значениям конверсии ХБ образцы можно разделить на две группы: 1) **Pd/C-БО** (91-85%) и **Pd/C-НП** (88%) и 2) **Pd/C-ГО(Г)** (94-95%) и **Pd/C-ГО(Ж)** (97-98%). Таким образом, наиболее эффективным можно считать катализатор **Pd/-ГО(Ж)**, а наименее эффективным – **Pd/C-БО**. Образец **Pd/C-НП** с наибольшим общим и поверхностным содержанием палладия обеспечил меньшую конверсию ХБ по сравнению с **Pd/C-ГО(Ж)** и **Pd/C-ГО(Г)**. Как отмечалось, средний размер частиц в **Pd/C-ГО(Ж)** выше, чем в остальных образцах, за исключением **Pd/C-ГО(Г)**, где присутствуют очень крупные частицы, выходящие за диапазон наноразмеров. Важный вывод из этих результатов состоит в том, что при увеличении размера наночастиц Pd (в интервале до 10 нм) эффективность в парофазном ГДХ ХБ возрастает, что подтверждает отмеченную в литературе структурную чувствительность реакции ГДХ. Изменение содержания палладия (от 0.55 до 0.91 масс.%) и величины удельной поверхности материала (она довольно низкая в случае **Pd/C-ГО(Г)**) не оказывают существенного влияния в парофазном процессе.

Образцы **Pd/C-БО**, **Pd/C-ГО(Ж)** и **Pd/C-ГО(Г)** практически не работают в мультифазном ГДХ ГХБ: конверсия ГХБ через 5 ч не превышала 3%. А вот образец **Pd/C-НП** проявил высокую активность в этом процессе (рис. 6): его удельная каталитическая активность, рассчитанная по отношению к общему содержанию Pd, составляет 48 ч^{-1} . Это ниже по сравнению с аналогичным показателем катализатора 0.39%Pd/Сибунит (144 ч^{-1}), полученного традиционным способом пропитки [6], но также является неплохим результатом. Отметим, что в качестве основного продукта образовывался бензол, а продукты парциального ГДХ – хлорбензолы – присутствовали в незначительных количествах.

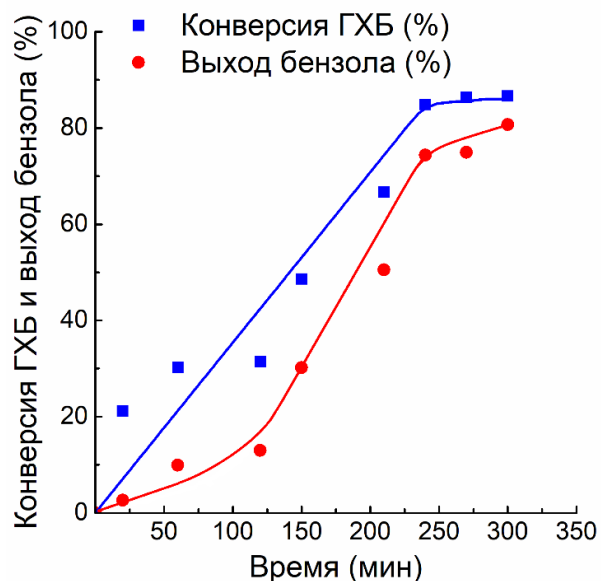


Рис. 6. Зависимость конверсии ГХБ и выхода бензола от времени реакции в мультифазной системе в присутствии **Pd/C-НП**

Наблюдаемое различие в каталитических свойствах **Pd/C-НП** и остальных образцов может быть вызвано несколькими причинами. В составе композита **Pd/C-НП** наблюдается повышенное содержание Pd, как общее, так и на поверхности (табл. 3), а средний размер частиц Pd минимальный среди всех изученных систем. Кроме того, оценка из данных ПЭМ показала, что в этом образце покрыта углеродной оболочкой меньшая доля частиц (около 15%) по сравнению с остальными (примерно 30%). Причины не слишком высокой активности этого образца в парофазном ГДХ при высокой эффективности в жидкофазном процессе требуют дальнейшего изучения.

В разделе 3.3 разработанный метод использован для синтеза каталитических систем, включающих кобальт. В работе приготовили монометаллический композит **Co/C** и два биметаллических образца **PdCo/C** с разным соотношением Pd:Co (табл. 1). В качестве образца сравнения использовали наименее активный из палладиевых катализаторов **Pd/C-БО**.

Общее содержание металлов в составе Co-содержащих композитов (табл. 3), как и в случае катализаторов **Pd/C**, ниже целевого, т.е. происходят их потери с жидкими продуктами пиролиза. Для биметаллических образцов характерно некоторое обогащение поверхности палладием, однако в меньшей степени, чем для композитов **Pd/C**. Незначительное повышение поверхностной концентрации Co по сравнению с общей наблюдается только для **Co/C**.

Таблица 3. Параметры текстуры, содержание элементов по данным ААС, СЭМ-ЭДС, РФЭС, магнитометрии, доля атомов С, Pd и Со в различных химических состояниях и средний размер частиц в Со-содержащих композитах и палладиевом образце сравнения

		Pd/C-БО	PdCo(1.1)/C	PdCo(0.7)/C	Co/C	Co@C
S_{BET} , м ² /г		148 ± 15	210 ± 21	164 ± 16	261 ± 26	62 ± 6
S_{DR} , м ² /г		280 ± 28	362 ± 36	277 ± 28	432 ± 43	156 ± 16
S_{NLDFT} , м ² /г		411 ± 41	386 ± 39	385 ± 39	436 ± 44	60 ± 6
R, нм		1.6	1.4	1.6	1.3	12.8
$V_{\text{micro DR}}$, см ³ /г		0.100	0.129	0.099	0.154	0.055
V_{NLDFT} , см ³ /г		0.112	0.143	0.104	0.159	0.196
Общая концентрация по данным ААС, масс.%	Pd	0.56	0.85	1.07	—	—
	Co	—	0.77	1.48	1.30	79.1
Концентрация на поверхности по данным СЭМ-ЭДС, масс.%	C	83.3	82.4	77.5	84.7	18.3
	O	14.0	15.6	14.4	13.4	2.4
	Pd	1.4	1.6	2.4	—	—
	Co	—	0.3	4.4	1.7	79.3
	Ca	0.6	0.1	0.9	0.1	н/о*
	Na	0.5	н/о	0.3	0.1	н/о
	Mg	0.2	н/о	0.2	н/о	н/о
Концентрация на поверхности по данным РФЭС, масс.%	C	84.1	84.2	83.5	87.0	54.9
	O	12.3	11.4	12.3	10.6	9.7
	Pd	3.1	3.4	2.4	—	—
	Co	—	0.7	1.6	2.0	34.9
	Ca	0.5	0.3	0.2	0.4	
Доля Pd в различных состояниях по данным РФЭС, мольн.%	Pd ⁰	95	92	89	—	—
	Pd ²⁺	5	8	11	—	—
Доля Со в различных состояниях по данным РФЭС, мольн.%	Co	—	0	0	0	95.5
	Co ²⁺	—	100	100	100	3
	Co ³⁺	—	0	0	0	1.5
d_n , нм		3.7	6.5	4.1	3.9	7.3
Доля атомов Pd в различных состояниях по данным РФЭС после катализа, мольн.%	Pd ⁰	81	77	77	—	—
	Pd ²⁺	19	23	23	—	—
Доля атомов Со в различных состояниях по данным РФЭС после катализа, мольн.%	Co ⁰	—	1	1	0	н/и
	Co ²⁺	—	93	74	97	н/и
	Co ³⁺	—	6	25	3	н/и

**н/о – не обнаружено; н/и – не исследовали*

Использование при пропитке раствора нитрата кобальта или нитратов двух металлов может вызывать изменение текстуры и структуры углеродного материала в результате варьирования pH пропиточного раствора и изменения каталитического действия металлов при пиролизе.

Изотермы низкотемпературной адсорбции азота на образцах **PdCo(1.1)/C**, **PdCo(0.7)/C** и **Co/C** имеют схожие черты с полученными для композитов **Pd/C**. Изотермы образцов **PdCo(1.1)/C** и **Co/C** можно отнести ко II типу по классификации БДДТ [5], а **PdCo(0.7)/C** – скорее к I типу. $S_{\text{ВЕТ}}$ составляет 150-260 м²/г; средний радиус пор по методу ВЈН - 1.3-1.6 нм, т.е. композиты включают значительную долю микропор. Расчет удельной поверхности по методу Дубинина-Радускевича (DR), лучше учитывающему вклад микропор, и NLDFТ (Non-local Density Functional Theory), который оценивает общий объем пор, дают в 1.5-2.5 раза более высокие величины по сравнению с $S_{\text{ВЕТ}}$ (табл. 3). Анализ этих результатов показал, что $V_{\text{micro DR}}/V_{\text{NLDFТ}}$ увеличивается в ряду **Pd/C-БО** (0.89) < **PdCo(1.1)/C** (0.90) < **PdCo(0.7)/C** (0.95) < **Co/C** (0.97). Следовательно, добавление Со к композиту **Pd/C** способствует раскрытию пор и уменьшению доли ультрамикропор, т.е. большей степени активации углеродного материала.

Спектры КР всех Со-содержащих образцов схожи со спектром **Pd/C-БО** и содержат D-линию при 1350 см⁻¹ и G-линию при 1580 см⁻¹, что характерно для АУ, но не для графита. Сравнение соотношений I_D/I_G демонстрирует снижение степени дефектности в ряду **Pd/C-БО** (0.61) > **PdCo(1.1)/C** (0.57) $\approx$ **PdCo(0.7)/C** (0.57) > **Co/C** (0.55).

По данным РФЭС и СЭМ-ЭДС (табл. 3), на поверхности Со-содержащих композитов присутствуют кислородсодержащие функциональные группы. Результаты обоих методов указывают, что углеродный материал в составе **Co/C** отличается повышенной степенью карбонизации по сравнению с другими образцами.

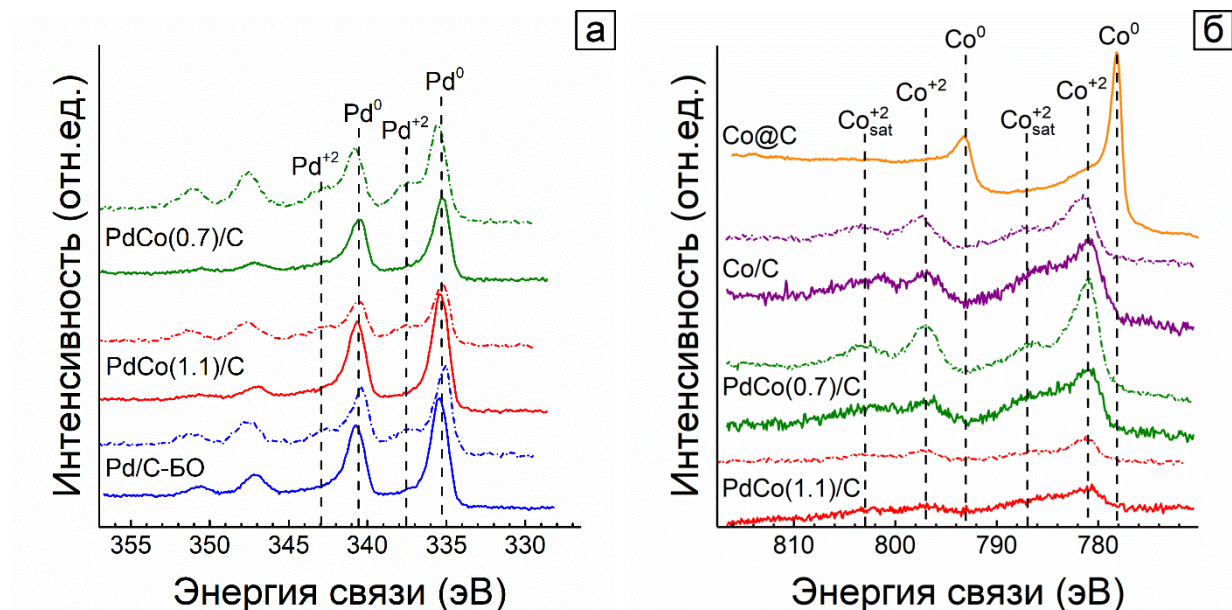


Рис. 7. РФЭС спектры высокого разрешения $Pd\ 3d$ (а) и $Co\ 2p$ (б) образцов **$Pd/C-BO$** , **$PdCo(1.1)/C$** , **$PdCo(0.7)/C$** , **Co/C** и **$Co@C$** до (сплошная линия) и после (пунктирная линия) каталитических испытаний в ГДХ ХБ

По данным РФЭС (рис. 7а, табл. 3), в композитах **$PdCo/C$** содержится преимущественно Pd^0 и не более 11% PdO , по-видимому, образующегося при разложении $Pd(NO_3)_2$ в ходе пиролиза и не подвергающегося полному восстановлению. Кобальт в основном присутствует в виде Co^{2+} в составе CoO (рис. 7б), что обусловлено либо невозможностью восстановления до Co^0 в условиях пиролиза, либо его быстрым окислением на воздухе после синтеза. Полученные результаты показывают, что природа каталитического действия Pd и Co в ходе пиролиза различается, что сказывается на структуре и свойствах получаемых композитов.

На профилях ТПВ всех Co -содержащих композитов (рис. 8) присутствует широкий пик при 450-500°C, являющийся суперпозицией пиков восстановления CoO и взаимодействия углерода с H_2 , причём на профиле **$PdCo(0.7)/C$** он смещен в сторону низких температур. На профиле образца **Co/C** имеется также небольшой пик с максимумом при 365 °C, соответствующий

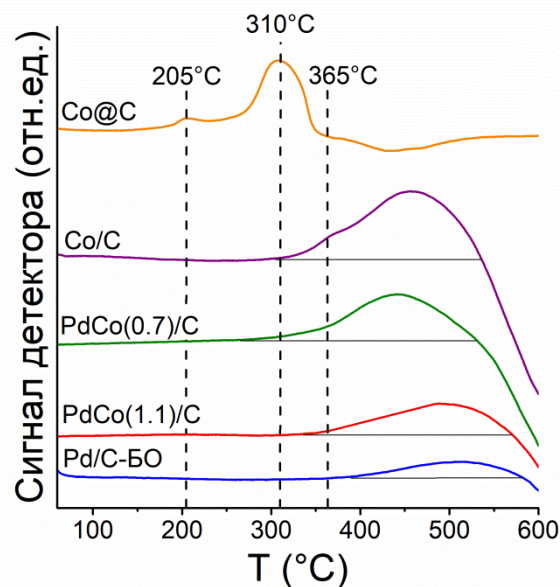


Рис. 8. Профили ТПВ образцов **Pd/C** , **$PdCo(1.1)/C$** , **$PdCo(0.7)/C$** , **Co/C** и **$Co@C$**

восстановлению Co_3O_4 до CoO . По-видимому, в объёме полученных композитов имеется Co^{3+} , не обнаруженный поверхностным методом РФЭС.

В изотермических условиях при 150°C в восстановительной среде роста намагниченности CoO не наблюдается, однако при 260°C эта величина начинает увеличиваться (рис. 9). Следовательно, восстановление частиц CoO в составе **Co/C** водородом в изотермических условиях может осуществляться при более низких температурах (260°C), чем это наблюдается в условиях непрерывного нагрева (ТПВ и магнитометрия), то есть образование Co^0 из CoO может происходить в ходе каталитических испытаний в парофазном ГДХ ХБ (температуры до 300°C).

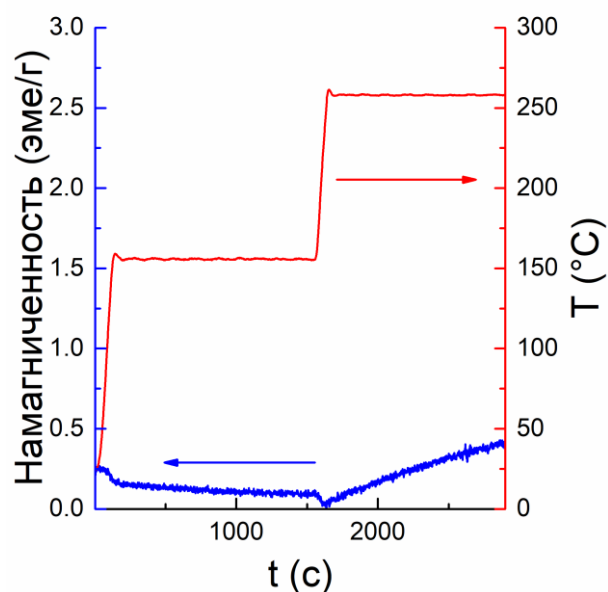


Рис. 9. Зависимость намагниченности **Co/C** от времени в ходе обработки H_2 в изотермических условиях при 150 и 260°C

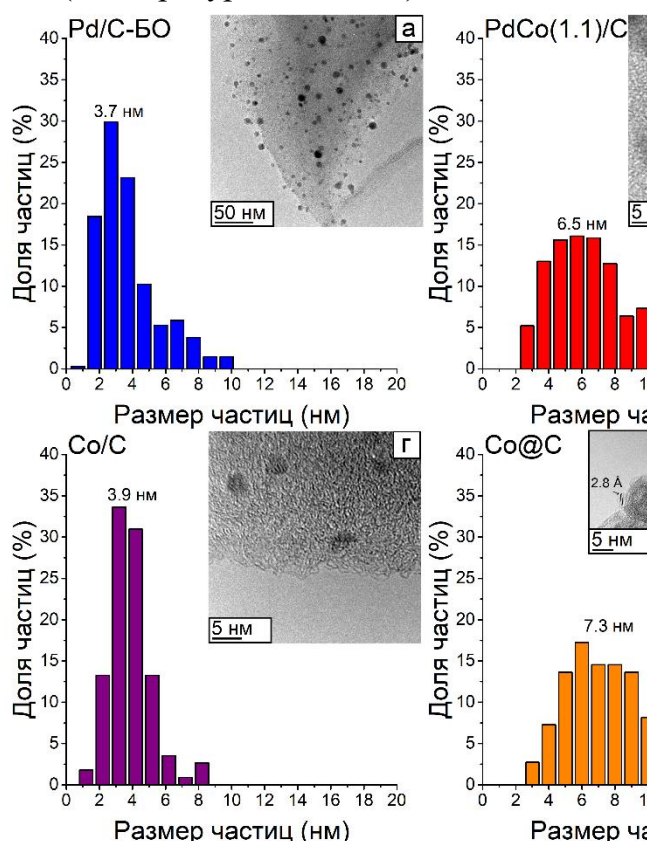


Рис. 10. Снимки ПЭМ, распределения частиц по размеру и средневзвешенный размер металлсодержащих частиц в образцах **Pd/C-БО**, **PdCo(1.1)/C**, **PdCo(0.7)/C**, **Co/C** и **Co@C**

Из данных ПЭМ (рис. 10) видно, что для образца **Co/C** характерно узкое распределение Co-содержащих частиц по размеру. Для обоих биметаллических образцов средневзвешенный размер металлсодержащих частиц больше, а распределение по размерам шире. Как и для Pd-содержащих композитов, в Co-содержащих металлсодержащие наночастицы расположены и на поверхности, и в объеме углеродного материала; некоторые из них покрыты тонким слоем аморфного углерода толщиной 1 нм и менее. Контрастность Co-содержащих частиц к углеродному материалу на снимках невысокая из-за окисленного состояния кобальта. Некоторая часть Co-содержащих частиц в биметаллических композитах имеет признаки кристалличности, но такие частицы не найдены в составе **Co/C**. В образце **PdCo(0.7)/C** наблюдались наночастицы с межплоскостным расстоянием 2.36-2.41 Å, характерным для PdCoO_2 [база данных PDF-2 ICDD, № карты 27-1324], что говорит о высокой вероятности контакта двух металлов. По-видимому, таких частиц немного, так как по данным РФЭС содержание Pd^{2+} на поверхности исследуемых композитов составляет от 5 до 11%, причем некоторая его часть присутствует в виде PdO.

Все Co-содержащие композиты проявили высокую эффективность в реакции парофазного ГДХ ХБ (рис. 11). Удивительно, что при низких температурах реакции (150-200°C) конверсия ХБ значительно выше (96-95%) в присутствии **Co/C**, который, по данным ТПВ и магнитометрии, содержит кобальт в виде оксида CoO, чем в присутствии **Pd/C-БО** (68-80%), в составе которого преобладает Pd^0 . Учитывая, что образцы катализаторов не подвергали отдельной процедуре восстановления перед опытом, этот результат свидетельствует об активности CoO в этой реакции, ранее не отмеченной в литературе. При 250 и 300°C степень превращения ХБ мало различается для **Pd/C-БО** (91 и 88%) и **Co/C** (88 и 85%). При этих температурах, по данным ТПВ и магнитометрии, возможно восстановление CoO до металла водородом из реакционной среды, однако это не приводит к улучшению каталитического действия.

Конверсия ХБ в присутствии Co-содержащих композитов в большей (**Co/C**, **PdCo(1.1)/C**) или меньшей (**PdCo(0.7)/C**) степени снижается с ростом температуры. Можно предположить две основные причины такой дезактивации: (1) спекание частиц

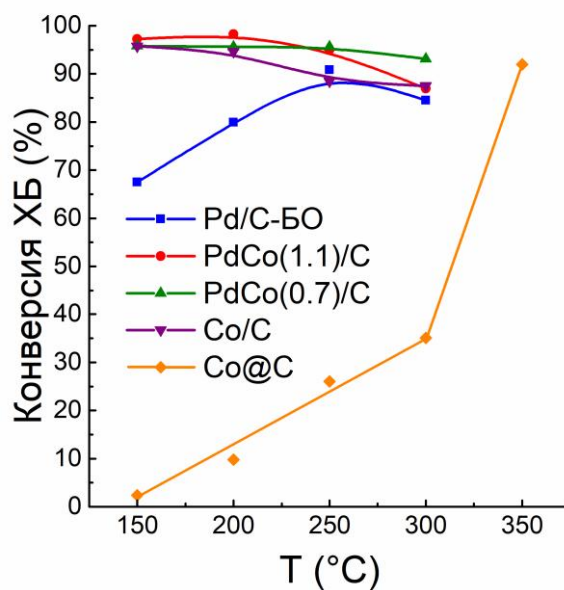


Рис. 11. Зависимость от температуры конверсии ХБ в реакции парофазного ГДХ ХБ в присутствии образцов **Pd/C**, **PdCo(1.1)/C**, **PdCo(0.7)/C**, **Co/C** и **Co@C**

металлов; (2) хлорирование металлов выделяющимся при ГДХ HCl, которое должно нарастать с увеличением продолжительности опыта.

Одним из положительных действий добавления неблагородного компонента может служить уменьшение степени хлорирования благородного металла [7]. Исследование композитов после каталитических испытаний методом РФЭС (рис 7а-б, табл. 3) показало, что доля Pd^{2+} возрастает, а для образца **PdCo(0.7)/C** (продолжительность его тестирования была максимальной, 24 ч в потоке) существенно увеличивается и доля Co^{3+} . Таким образом, под действием реакционной среды происходит окисление Co и некоторой части Pd. Однако и после довольно продолжительных каталитических испытаний (12-24 ч в зависимости от образца) преобладающими формами в составе катализаторов остаются Pd^0 и CoO .

Раздел 3.4 посвящён сравнению физико-химических и каталитических свойств композита **Co/C**, полученного разработанным в работе методом, и **Co@C**, в котором наночастицы Co^0 стабилизированы углеродной оболочкой. Как показано выше, металл-углеродные взаимодействия характерны для всех изученных систем и могут существенно влиять на каталитические свойства.

По данным ПЭМ (рис. 10д-е), образец **Co@C** включает наночастицы Co, покрытые углеродной оболочкой толщиной ~1 нм, состоящей из более или менее упорядоченных графеновых слоев. Однако встречаются также частицы Co, не покрытые или покрытые углеродной оболочкой лишь частично. Размер частиц варьируется в диапазоне 3-17 нм, что шире по сравнению с **Co/C**, а средний размер частиц составляет 7.3 нм, что больше, чем в **Co/C**. Для частиц, покрытых углеродной оболочкой, значения межплоскостных расстояний, рассчитанные на основе снимков ПЭМ образца **Co@C** и данных дифракции электронов, составляют около 2.1 Å, что характерно для Co (101) [база данных PDF-2 ICDD, карта № 00-001-1277], а для не покрытых углеродом частиц - около 2.8 Å, это соответствует Co_3O_4 (220) [база данных PDF-2 ICDD, № карты 01-078-1970]. Таким образом, углеродная оболочка эффективно предотвращает окисление Co^0 при контакте с воздухом, а ее отсутствие на поверхности некоторых частиц приводит к окислению кобальта.

По данным ААС и СЭМ-ЭДС (табл. 3), содержание Co в композите **Co@C** составляет 78-79 масс.%; однако по данным РФЭС оно значительно ниже (35 масс.%), что подтверждает структуру металлическое ядро – углеродная оболочка. По данным ТПВ и магнитометрии, этот композит содержит в основном Co^0 и не более 7.0 масс.% Co^{n+} . Это находит подтверждение в данных РФЭС: в $\text{Co}2p$ спектре композита **Co@C** (рис. 7б) наблюдается дублет узких асимметричных линий с энергией связи компоненты $\text{Co}2p_{3/2}$, равной 778.0 эВ, что характерно для Co^0 .

Таким образом, выявлены существенные различия в строении и составе композитов **Co/C** и **Co@C**. Композит **Co@C** содержит 79 масс.% кобальта, преимущественно в виде наночастиц Co^0 , покрытых углеродной оболочкой из небольшого количества графеновых слоев, и до 10 отн. % оксидов кобальта. В составе **Co/C** присутствует всего 1.3 масс.% кобальта в составе наночастиц CoO , находящиеся в глубине и на поверхности аморфного углеродного материала.

Несмотря на меньшее содержание и окисленное состояние Co , в диапазоне температур 150-300 °C конверсия ХБ в присутствии **Co/C** оказалась более высокой, чем в присутствии **Co@C** (рис. 11). Как показано выше, в присутствии **Co/C** при 150-200 °C процесс ГДХ протекает на наночастицах CoO , а при 250-300 °C также и на восстановленных частицах Co^0 . Можно предположить, что в составе **Co@C** при 150-200 °C активные центры расположены на поверхности не покрытых углеродом частиц, образованной CoO или Co_3O_4 . При увеличении температуры реакции до 250-300 °C конверсия ХБ растет, что может быть обусловлено как изменением константы скорости в соответствии с уравнением Аррениуса, так и началом восстановления Co_3O_4 с образованием CoO и Co^0 . При 350 °C происходит резкое увеличение конверсии ХБ до 92%, что может быть обусловлено двумя процессами: (1) началом удаления углеродных оболочек с частиц Co в результате каталитического образования метана, что высвобождает чистую поверхность Co^0 , которого в образце много; и (2) подключением ГДХ с участием графеновых активных центров. Кроме того, как показано расчетными и экспериментальными методами в работе [8], в аналогичных композитах **Fe@C** и **Ni@C** при высоких температурах активация водорода может происходить на графеновых слоях, содержащих дефекты и активированных присутствием металла в подповерхностном слое. Возможно, аналогичный процесс характерен и для **Co@C**.

Таким образом, в работе впервые продемонстрированы каталитические свойства оксидов кобальта и композита **Co@C** в парофазном ГДХ хлорбензола.

Основные результаты и выводы:

1) Пиролизом в инертной атмосфере древесных опилок, пропитанных раствором $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, получены композиты **Pd/C**. Впервые показано, что такие материалы содержат преимущественно Pd^0 в виде наночастиц в узком наноразмерном диапазоне (2.4-8.7 нм) и обладают высокой эффективностью в ГДХ хлорбензола и гексахлорбензола.

2) Углеродный материал в композитах **Pd/C** содержит преимущественно микро- и ультрамикропоры, а по структуре схож с аморфным углеродом. Найдены способы (продолжительная обработка древесных опилок в водном растворе $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и гидротермальная обработка) многократного повышения величины удельной поверхности композитов **Pd/C** (с 6 до 150-250 $\text{м}^2/\text{г}$) при сохранении восстановленного состояния палладия.

3) Варьирование условий предварительной обработки биомассы и пиролиза позволяет регулировать размер частиц палладия и ширину их распределения по размерам в конечном композите.

4) Размер частиц палладия, наличие углеродной оболочки на таких частицах и концентрация Pd на поверхности композита влияют на активность в ГДХ хлорбензолов. В мультифазном ГДХ ГХБ с образованием бензола высокую активность показал композит **Pd/C-НП** с наибольшей степенью обогащения поверхности палладием, большим его общим содержанием, малым размером частиц и меньшей долей частиц, покрытых углеродной оболочкой.

5) Биметаллические композиты **PdCo/C**, полученные пиролизом в инертной атмосфере древесных опилок в присутствии солей Pd и Co, содержат углеродный материал повышенной степени активации по сравнению с содержащимся в композитах **Pd/C**, наночастицы Pd⁰ и CoO. Присутствие PdCoO₂ доказывает значительную степень взаимодействия между металлами. По каталитической активности биметаллические композиты сравнимы с монометаллическими палладиевыми, однако проявляют значительную стабильность в реакционной среде. Метод РФЭС подтвердил преимущественное хлорирование кобальта в биметаллических композитах.

6) Впервые обнаружена высокая эффективность в ГДХ ХБ композита **Co/C**, полученного предложенным в работе методом и содержащего CoO, который в условиях реакции при температурах 250 °C и выше способен восстанавливаться водородом с образованием Co⁰. Как CoO, так и Co⁰ могут служить активными центрами ГДХ ХБ, причем первый обеспечивает высокую активность при относительно низких температурах (150-200 °C).

7) Композит **Co@C**, полученный разложением бутана на горячих наночастицах металлического кобальта, включает преимущественно наночастицы Co⁰, покрытые углеродной оболочкой толщиной до 1 нм, и до 10% частично или полностью не покрытых углеродом частиц, в которых кобальт окислен с образованием оксидов. Впервые продемонстрированы каталитические свойства **Co@C** в парофазном ГДХ ХБ. Конверсия ХБ немонотонно растет с повышением температуры, что обусловлено присутствием четырех типов активных центров - Co₃O₄, работающие при низких температурах, CoO, появляющиеся в ходе восстановления Co₃O₄ в реакционной среде, Co⁰, возникающие при удалении углеродных оболочек, покрывающих частицы Co, в результате взаимодействия с водородом при температурах 350 °C и выше, и активные центры на дефектах углеродной оболочки, активированные присутствием кобальта в подповерхностном слое.

Цитируемая литература

1. Yermakov A.Ye., Boukhvalov D.W., Uimin M.A., Lokteva E.S., Erokhin A.V., Schegoleva N.N. Hydrogen dissociation catalyzed by carbon coated nickel nanoparticles: experiment and theory// ChemPhysChem. 2013. V. 14. P. 381-385.
2. Chernavskii P.A., Lunin B.S., Zakharyan R.A., Pankina G.V., Perov N.S. Experimental setup for investigating topochemical transformations of ferromagnetic nanoparticles // Instrum. Exp. Tech. 2014. V. 57. P. 78-81.
3. Teschner D., Vass E., Havecker M., Zafeirotos S., Schnorch P., Sauer H., A. Knop-Gericke, Schlögl R., Chamam M., Woortsch A., Canning A.S., Gamman J.J., Jackson S.D., McGregor J., Gladden L.F. Alkyne hydrogenation over Pd catalysts: A new paradigm // J. Catal. 2006. V. 242. P. 26-37.
4. Simonov A.N., Pyrjaev P.A., Simonov P.A., Moroz B.L., Cherepanova S.V., Zyuzin D.A., Bukhtiyarov V.I., Parmon V.N. Enhanced catalytic activity for hydrogen electrooxidation and CO tolerance of carbon-supported non-stoichiometric palladium carbides // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2012. V. 353–354. P. 204–214.
5. Do D.D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics (Series on Chemical Engineering) // London: Imperial College Press. 1998. 892 p.
6. Simagina V., Likholobov V., Bergeret G., Gimenez M.T., Renouprez A. Catalytic hydrodechlorination of hexachlorobenzene on carbon supported Pd-Ni bimetallic catalysts. // Appl. Catal., B. 2003. V. 40. P. 293-304.
7. Golubina E.V., Lokteva E.S., Lunin V.V., Telegina N.S., Stakheev A.Yu., Tundo P. The role of Fe addition on the activity of Pd-containing catalysts in multiphase hydrodechlorination // Appl. Catal., A. 2006. V. 302, P. 32-41.
8. Erokhin A.V., Lokteva E.S., Yermakov A.Ye., Boukhvalov D.W., Maslakov K.I., Golubina E.V., Uimin M.A. Phenylacetylene hydrogenation on Fe@C and Ni@C core-shell nanoparticles: About intrinsic activity of graphene-like carbon layer in H₂ activation // Carbon. 2014. V. 74. P. 291-301.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Публикации в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности

1. **С.В. Клоков**, Е.С. Локтева, Е.В. Голубина, К.И. Маслаков, О.Я. Исайкина, М.В. Тренихин. Палладий-кобальтовые катализаторы на углеродном носителе в гидродехлорировании хлорбензола // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93, №10 – С. 1584–1600. (Импакт-фактор РИНЦ 2019: **1.050**)

2. **S.V. Klovkov**, E.S. Lokteva, E.V. Golubina, P.A. Chernavskii, K.I. Maslakov, T.B. Egorova, S.A. Chernyak, A.S. Minin, A.S. Konev. Cobalt – carbon nanocomposite catalysts of gas-phase hydrodechlorination of chlorobenzene // *Applied Surface Science*. – 2019. – V. 463. – P. 395–402. (Импакт-фактор WoS 2020: **6.182**)

3. Е.С. Локтева, **С.В. Клоков**, Е.В. Голубина, К.И. Маслаков, М.В. Тренихин, Ю.Д. Ивакин, В.А. Лихолобов. Влияние способа предварительной гидротермальной обработки на физико-химические свойства Pd/C композитов, получаемых пиролизом опилок, пропитанных раствором нитрата палладия // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2016. – №11. – С. 2618–2627. (Импакт-фактор РИНЦ 2019: **1.089**)

4. **S.V. Klovkov**, E.S. Lokteva, E.V. Golubina, K.I. Maslakov, A.V. Levanov, S.A. Chernyak, V.A. Likholobov. Effective Pd/C catalyst for chlorobenzene and hexachlorobenzene hydrodechlorination by direct pyrolysis of sawdust impregnated with palladium nitrate // *Catalysis Communications*. – 2016. – V. 77. – P. 37–41. (Импакт-фактор WoS 2020: **3.612**)

5. Е.С. Локтева, Е.В. Голубина, М.В. Антонова, **С.В. Клоков**, К.И. Маслаков, А.В. Егоров, В.А. Лихолобов. Катализатор гидродехлорирования хлорбензола, полученный пиролизом пропитанных нитратом палладия древесных опилок // *Кинетика и катализ*. – 2015. – Т. 56, №6 – С. 753–762. (Импакт-фактор РИНЦ 2019: **1.259**)

Публикации в сборниках материалов и тезисов конференций

6. **S.V. Klovkov**, E.S. Lokteva, E.V. Golubina, K.I. Maslakov, O.Ya. Isaikina, M.V. Trenikhin. The Nature of Active Sites in PdCo/C Catalysts Prepared by Pyrolysis of Wood Sawdust Impregnated with Pd(NO₃)₂ and Co(NO₃)₂ in Hydrodechlorination of Chlorobenzene // XI International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions» (MCR-XI). 2019. Сочи, Россия. P. 182-183.

7. **S.V. Klovkov**, E.S. Lokteva, E.V. Golubina, A.S. Minin. Cobalt-carbon nanocomposites for chlorobenzene hydrodechlorination // *Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level*. 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists. Москва, Россия. 2018. P. 230-231.

8. **С.В. Клоков**, Е.С. Локтева, Е.В. Голубина, К.И. Маслаков, С.А. Черняк, М.В. Тренихин, В.А. Лихолобов. Гидродехлорирование хлорбензола на Pd-Co катализаторах, полученных пиролизом древесных опилок, пропитанных раствором нитратов металлов // III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ». Нижний Новгород, Россия. 2017. С. 353-354.

9. **S.V. Klovkov**, E.S. Lokteva, K.I. Maslakov, M.V. Trenikhin, V.A. Likholobov. Hydrodechlorination of Chlorobenzene on PdCo/C Catalyst Produced by Pyrolysis of Sawdust Impregnated with a Solution of Pd(NO₃)₂ and Co(NO₃)₂. // X International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions» (MCR-X). Светлогорск, Россия. 2016. P. 179.

Благодарности

Автор выражает особую благодарность Локтевой Е.С., Голубиной Е.В., Маслакову К.И., Родионовой Л.И., Леванову А.В., Исайкиной О.Я., Егорову А.В., Егоровой Т.Б., Тренихину М.В., Ивакину Ю.Д., Черняку С.А., Чернавскому П.А., Камаеву А.О., Ермакову А.Е., Уймину М.А. за помощь в получении и обсуждении результатов. Автор благодарит всех сотрудников лаборатории катализа и газовой электрохимии Химического факультета МГУ за помощь и поддержку. Автор выражает благодарность за финансовую поддержку работы РФФИ (грант 18-33-00785 мол_а). Работа выполнена с использованием оборудования, приобретённого за счёт средств Программы развития Московского университета.