

ПАЛЛАДИЙ-КОБАЛЬТОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЯ ХЛОРБЕНЗОЛА, ПОЛУЧЕННЫЕ ПИРОЛИЗОМ ОПИЛОК, ПРОПИТАННЫХ РАСТВОРОМ НИТРАТОВ МЕТАЛЛОВ

*Клоков С.В.¹, Локтева Е.С.¹, Голубина Е.В.¹, Маслаков К.И.¹,
Исайкина О.Я.¹, Тренихин М.В.^{2,3}*

1 – Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва,
Российская Федерация, servadklokov@gmail.com

2 – Омский государственный технический университет, Омск, Российская Федерация

3 – Омский научный центр СО РАН, Омск, Российская Федерация

Гидродехлорирование (ГДХ) является одним из перспективных и экологически безопасных способов утилизации хлорорганических отходов. Катализаторы, содержащие наночастицы переходных металлов (Pd, Ni, Fe), высокоэффективны в ГДХ [1]. Ранее показано, что Pd/C [2] и Co/C [3], полученные пиролизом опилок, пропитанных раствором нитрата металла, эффективны в ГДХ хлорбензола, при этом природа активного компонента различается: в Pd/C – это Pd⁰, а в Co/C – CoO. Поэтому важно изучить механизм каталитического действия биметаллических катализаторов PdCo/C. В этой работе проведено сравнение образцов PdCo/C, Pd/C и Co/C, приготовленных указанным способом, в ГДХ ХБ. Характеристики полученных катализаторов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики катализаторов PdCo/C

Катализатор	S _{ВЕТ} , м ² /г	Содержание Pd, масс.% (ААС)	Содержание Co, масс.% (ААС)	d _n [*] , нм (ПЭМ)
Pd/C	148 ± 15	0.56	-	3.7
PdCo(1.1**)/C	210 ± 21	0.85	0.77	6.5
PdCo(0.7**)/C	164 ± 16	1.07	1.48	4.1
Co/C	261 ± 26	-	1.30	3.9

* приведен средний диаметр всех металлсодержащих частиц.

** массовое соотношение Pd:Co

По данным низкотемпературной адсорбции N₂, РФЭС и КР, углеродный материал в этих образцах схож по структуре с аморфным углеродом низкой степени активации. Присутствие Co при пиролизе способствует большей степени активации угля по сравнению с Pd.

По данным ТПВ H₂ и РФЭС, более 89% Pd в катализаторах присутствует в восстановленной форме (Pd⁰), тогда как кобальт - в окисленной форме (CoO). По данным ПЭМ, металлсодержащие частицы расположены как на поверхности, где они покрыты тонкой углеродной оболочкой толщиной 1 нм и менее, так и в объеме углеродного материала. Расчетные значения межплоскостных расстояний для частиц Pd составили

2.26-2.37 Å. Повышенное значение межплоскостных расстояний (2.34-2.37 Å) может быть связано с образованием PdC_x на поверхности частиц Pd. В образце PdCo(0.7)/C найдены частицы с межплоскостным расстоянием 2.36-2.41 Å, что характерно для PdCoO₂ и свидетельствует о вероятности более близкого контакта двух металлов в PdCo(0.7)/C по сравнению с PdCo(1.1)/C.

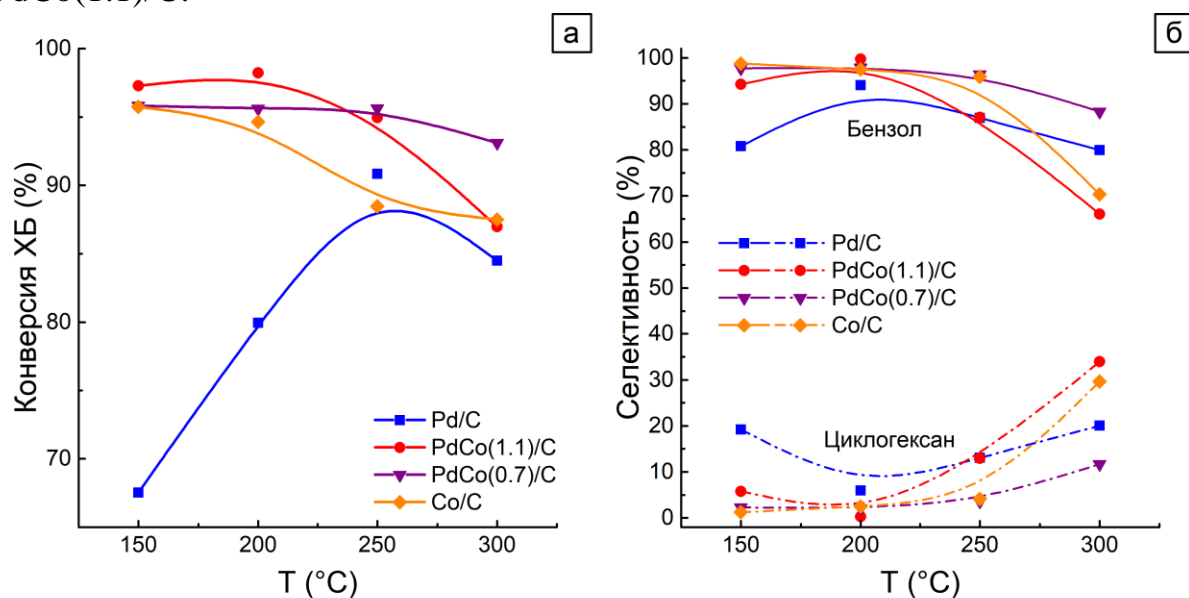


Рис. 1. Зависимость а) конверсии хлорбензола от температуры, б) селективности по бензолу и циклогексану от температуры

Катализаторы испытывали в газофазном ГДХ хлорбензола в проточном реакторе с неподвижным слоем в диапазоне 150-300°C в течение 18-20 ч. Все образцы проявили активность с образованием бензола и циклогексана, при 150-200°C конверсия ХБ выше на Со-содержащих системах. Повышенная эффективность PdCo/C по сравнению с Pd/C и Co/C может быть объяснена совместным действием Pd⁰ и CoO и вкладом биметаллических частиц PdCoO₂.

По данным РФЭС, после каталитических испытаний наблюдается хлорирование металлов в образцах и разрушение углеродной оболочки под воздействием образующегося HCl. В биметаллических катализаторах кобальтсодержащие частицы хлорируются легче, чем палладийсодержащие.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-33-00785

Литература:

- [1] M.A. Keane // ChemCatChem. 2011. V. 3. P. 800-821.
- [2] S.V. Klokov, E.S. Lokteva, E.V. Golubina et al. // Catalysis Communications. 2016. V. 77. P. 37-41.
- [3] S.V. Klokov, E.S. Lokteva, E.V. Golubina et al. // Applied Surface Science. 2019. V. 463 P. 395-402.