УДК 544.473-039.63+544.472.3

Влияние способа предварительной гидротермальной обработки на физико-химические свойства Pd/C-композитов, получаемых пиролизом пропитанных раствором нитрата палладия опилок*

Е. С. Локтева,[а,б] С. В. Клоков,[а,б] Е. В. Голубина,[а,б] К. И. Маслаков,[а,б] М. В. Тренихин,[б,в] Ю. Д. Ивакин,[а] В. А. Лихолобов[б,в]*

[а]*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинские горы, 1. E-mail: servadklokov@gmail.com*
[б]*Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, Российская Федерация, 644040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54*
[в]*Омский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, Российская Федерация, 644024 Омск, просп. К. Маркса, 15*

Катализаторы Pd/C (0.55—0.65 мас.% Pd) синтезированы пиролизом опилок в инертной атмосфере. Опилки прошли продолжительное замачивание в водном растворе нитрата палладия без использования или с использованием предварительной гидротермальной обработки (ГО) опилок; ГО проведена с целью изменения удельной поверхности углеродного материала в конечном катализаторе. Адсорбционным методом показано, что ГО опилок в жидкой фазе приводит к повышению удельной поверхности Pd/C-композита, а ГО опилок в паровой фазе — к ее снижению по сравнению с образцом без ГО. Методами РФЭС и просвечивающей электронной микроскопии показано, что в полученных катализаторах присутствуют частицы восстановленного Pd размером 2—10 нм, как покрытые, так и не покрытые углеродной оболочкой. Композиты обеспечивают высокую конверсию хлорбензола и селективность образования бензола в реакции гидродехлорирования хлорбензола в бензол в проточной системе с неподвижным слоем катализатора в присутствии H_2. Результаты анализа методом РФЭС катализаторов после каталитических испытаний указывают на высокую стабильность системы, в которой лишь незначительная часть Pd превращается в $PdCl_2$ и PdO.

Ключевые слова: палладиевый катализатор, углеродный носитель, древесные опилки, пиролиз, гидротермальная обработка.

Хлорорганические соединения (ХОС) оказывают вредное воздействие на природу и человека[1]. Однако ХОС широко используются в промышленности; кроме того, значительное количество этих соединений накоплено в виде отходов до вступления в силу 17 мая 2004 г. Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях. Одним из перспективных и важных способов утилизации отходов ХОС является гидродехлорирование (ГДХ), поскольку среди продуктов этого процесса отсутствуют опасные диоксины, а сам процесс отличается приемлемой энергоемкостью и возможностью повторного использования продуктов. Среди известных катализаторов ГДХ наиболее эффективным является палладий, нанесенный на активированный уголь (АУ)[2,3]. Высокая удельная поверхность и относительная инертность АУ позволяют получать катализаторы Pd/C с узким и подходящим для структурно-чувствительной реакции ГДХ распределением частиц Pd по размеру. Кроме того, АУ устойчив к действию HCl — неизбежного продукта реакции ГДХ.[2] Хорошую эффективность проявляют также палладиевые катализаторы, нанесенные на другие углеродные носители, такие как Сибунит[4—6], углеродные нанотрубки[2] и нановолокна[7].

Активированный уголь получают пиролизом биомассы разных типов. Для приготовления АУ с большой удельной поверхностью (до 1500 $м^2 \cdot г^{-1}$), в зависимости от природы исходного материала, условий его пиролиза и способа активации[8] продукта пиролиза, применяют биомассу березы[9], ореховую скорлупу[10] и другие древесные отходы. Полный цикл процесса приготовления катализатора Pd/C включает до шести стадий: пиролиз биомассы с получением углеродного материала, активацию (например, перегретым паром или CO_2), пропитку раствором соли палладия, сушку, прокаливание и восстановление, в частности, восстановление водородом при повышенных температурах. Четыре из шести стадий (пиролиз, физическая активация, прокаливание и восстановление) энергозатратны. Для снижения энергозатрат ряд стадий можно сочетать, а кроме того, при получении АУ можно применять низкотемпературную активацию углеродного материала, например, обработку сильными кислотами, основаниями и т.п.[11] В связи с этим интересным малостадийным способом получения ка-

* Посвящается академику Российской академии наук О. М. Нефедову в связи с его 85-летием.

© 2016 «Известия Академии наук. Серия химическая»

талитических систем Pd/C представляется пиролиз опилок, пропитанных раствором соли палладия. Так, пиролизом березовых опилок, пропитанных раствором $Pd(NO_3)_2$ при низком значении pH, синтезирован[12] катализатор Pd/C. Неожиданно оказалось, что он содержит преимущественно восстановленные наночастицы Pd (по данным РФЭС) с весьма узким распределением по размеру (2—4 нм). Этот катализатор проявил высокую активность в ГДХ хлорбензола, хотя характеризовался низкой удельной поверхностью (S_{sp} = 7 $м^2 \cdot г^{-1}$). Величину удельной поверхности Pd/C удалось увеличить до 150 $м^2 \cdot г^{-1}$ в результате предварительного продолжительного (3 суток) замачивания опилок в растворе $Pd(NO_3)_2$.[13] Варьирование условий пиролиза влияло на степень карбидизации частиц Pd, что отражалось на активности катализатора в ГДХ гексахлорбензола[13].

Предварительная обработка исходного углеродсодержащего материала изменяет пористую структуру и повышает удельную поверхность катализаторов Pd/C, что может способствовать оптимизации дисперсности палладия и облегчать доступ реагирующих веществ к палладиевым активным центрам. Известно, что углеродный материал, получаемый пиролизом древесины, часто воспроизводит ее текстуру[14], а длительная обработка древесины водой приводит к возрастанию размера ее пор вследствие набухания стенок и разрушения связей между гемицеллюлозой и другими компонентами древесины[15]. Кроме того, в кислой среде происходят деполимеризация полисахаридов (преимущественно гемицеллюлозы)[15] и растворение отдельных фрагментов этих полимеров в воде.

Обработка водой в гидротермальных (суб- или сверхкритических) условиях способна вызвать частичное растворение компонентов биомассы[16] и дополнительное увеличение поверхности углеродного материала после пиролиза.

Таким образом, описанные выше методы могут быть использованы для развития пористости и функционализации стенок пор исходного углеродного материала до его пиролиза.

В настоящей работе исследовано влияние гидротермальной обработки (ГО) березовых опилок водой в паровой или жидкой фазе на физико-химические характеристики и свойства Pd/C-композитов. Для этого исходные и подвергнутые ГО опилки длительно замачивали в растворе $Pd(NO_3)_2$, а затем проводили пиролиз в инертной атмосфере. Полученные системы Pd/C характеризовали методом низкотемпературной адсорбции—десорбции N_2, спектроскопии КР, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (ПЭМ и СЭМ соответственно) и РФЭС, а также тестировали в парофазном ГДХ хлорбензола.

Экспериментальная часть

Приготовление катализаторов. В качестве исходного материала для получения носителя применяли опилки березы (фракция 0.25—0.5 мм). Источником палладия служил раствор $Pd(NO_3)_2$ (содержание Pd 464.6 $г \cdot л^{-1}$, «Аурат», Россия).

Взвешенные опилки обрабатывали несколькими методами:

1) Замачивание в течение 3 суток в растворе $Pd(NO_3)_2$ при pH 3 и ~20 °C. Для этого к 1.00 г сухих опилок добавляли раствор, полученный смешиванием 10 мл воды и 0.75 мл раствора $Pd(NO_3)_2$ с концентрацией палладия 4 $г \cdot л^{-1}$, и выдерживали 3 суток.

2) Гидротермальная обработка в жидкой фазе: 1.00 г сухих опилок заливали водой (опилки : вода = 1 : 5, мас.) и помещали в тефлоновый контейнер, который вставляли в автоклав объемом 10 мл. Автоклав закрывали, помещали в печь и выдерживали 1 ч при температуре 200 °C и давлении 20 атм, затем опилки высушивали и обрабатывали в соответствии с методом 1. Обработке подвергали весь образец, полученный в результате ГО.

3) Гидротермальная или термопаровая обработка в газовой фазе аналогична методу 2, но в тефлоновый контейнер загружали сухие опилки, а воду помещали в автоклав вне тефлонового контейнера. Затем опилки высушивали и обрабатывали в соответствии с методом 1. Обработке подвергали весь образец, полученный в результате ГО.

Количество и концентрацию раствора $Pd(NO_3)_2$ выбирали таким образом, чтобы после пиролиза Pd/C-композиты содержали ~1% Pd, учитывая полученные ранее данные о том, что выход твердого остатка после пиролиза составляет ~30%.[12] Строго одинаковое содержание Pd в композитах обеспечить невозможно, поскольку выход продукта пиролиза зависит от условий предварительной обработки.

Полученные в результате пропитки опилок образцы подвергали пиролизу в инертной атмосфере (N_2, 15 $мл \cdot мин^{-1}$) в кварцевом реакторе при 430 °C в течение 4 ч. Жидкие продукты пиролиза собирали в стеклянную ловушку, а затем анализировали методом ГХ/МС («Trace DSQ II», 80 эВ, колонка DB-5 15 м, газ-носитель — He) и ВЭЖХ («Agilent 1100», абсорбционный детектор, 200 нм, колонка «Zorbax SB C-18», элюент — ацетонитрил—вода (1 : 1), поток элюента 5 $мл \cdot мин^{-1}$, температура 40 °C). Газообразные продукты собирали в резиновую камеру и анализировали методом ГХ/МС.

Обозначения и некоторые свойства образцов представлены в таблице 1.

Физико-химические исследования катализаторов. Свойства поверхности образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции—десорбции азота на приборах ASAP 2000 («Micromeritics», США) и «Autosorb-1» («Quantachrome», США). Удельную площадь поверхности, объем и средний диаметр пор рассчитывали по уравнениям Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ) и Барретта—Джойнера—Халенды (BJH). Для образца Pd/C-БО, содержащего щелевидные поры, использовали метод функционала плотности в варианте QSDFT (Quenched Solid Density Functional Theory) с помощью пакета программ, входящих в комплектацию приборов.

Морфологию образцов изучали методом СЭМ на приборе «JEOL JSM-6390LA» («JEOL Ltd.», Япония), оснащенном приставкой для энергодисперсионного (ЭД) анализа состава поверхности.

С помощью ПЭМ высокого разрешения (ПЭМ ВР) получали снимки при ускоряющем напряжении 200 кВ на приборах «JEM 2100» и «JEM 2100F» («JEOL Ltd.», Япония), оснащенных приставками для анализа методом ЭДС.

Спектры КР регистрировали на спектрометре «Horiba Jobin Yvon LabRam HR 800 UV» (дифракционная решетка 300 $мм^{-1}$), совмещенном с микроскопом «Olympus BX41» (объектив 50×). Использовали зеленое излучение (514.532 нм) ионного аргонового лазера мощностью 10 мВт, время экспозиции составляло 50 с, разрешение спектра 3.5 $см^{-1}$. Ак-

Таблица 1. Условия приготовления и некоторые физико-химические характеристики образцов

Название образца	Условия и последовательность предварительной обработки опилок[a]	Выход твердого продукта пиролиза (мас.%)	$S_{БЭТ}$ /м^2·г$^{-1}$	Объем пор /см^3·г$^{-1}$	Средний диаметр пор/нм	Средний размер частиц Pd/нм[b]	Содержание Pd (мас.%)[c]
Pd/C-БО	1. Опилки без дополнительной обрабоки 2. Замачивание в течение трех суток в растворе $Pd(NO_3)_2$ при pH 3	27.1±0.1	148±15	0.121±0.012	1.64±0.16	3.7	0.56±0.03
Pd/C-ГО(Ж)	1. Гидротермальная обработка водой 2. Замачивание в течение трех суток в растворе $Pd(NO_3)_2$ при pH 3	32.0±0.1	235±24	0.092±0.009	1.64±0.16	6.7	0.55±0.03
Pd/C-ГО(Г)	1. Гидротермальная обработка в парах воды (термопаровая обработка) 2. Замачивание в течение трех суток в растворе $Pd(NO_3)_2$ при pH 3	28.0±0.1	17±2	0.006±0.001	1.45±0.15	8.7[d]	0.65±0.03

[a] После предварительной обработки все образцы подвергали пиролизу в инертной атмосфере при 430 °C в течение 4 ч. [b] По результатам расчета не менее 300 частиц для каждого образца по снимкам ПЭМ. [c] По данным ААС. [d] Без учета частиц Pd, имеющих диаметр ≥100 нм и обнаруженных методом СЭМ.

тивированный уголь БАУ-А («Лабтех», Россия) и графит ГЛ-1 («ГрафитСервис», Россия) применяли в качестве образцов сравнения.

Исследования методом РФЭС выполняли с помощью спектрометра «Axis Ultra DLD» («Kratos Analytical Limited», Великобритания) с использованием источника монохроматического излучения Al-K ($h\nu$ = 1486.6 эВ, 150 Вт). Предварительную калибровку шкалы прибора проводили по пикам основных уровней чистых золота и меди $Au4f_{7/2}$ (83.96 эВ) и $Cu2p_{3/2}$ (932.62 эВ). Энергия пропускания анализатора составляла 160 эВ для обзорных спектров и 40 эВ для спектров высокого разрешения. Образцы наносили на двустороннюю адгезионную ленту. Для компенсации заряда образцов использовали нейтрализатор. Спектры калибровали по энергии связи низкоэнергетической компоненты спектра C1s электронов, которую принимали равной 284.5 эВ. Фон неупругих потерь электронов вычитали по методу Ширли[17]. Спектры высокого разрешения были разложены на компоненты с использованием программного обеспечения CasaXPS.

Содержание Pd в катализаторах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на спектрометре «iCE 3300 AAS» («Thermo Scientific», США) с использованием атомизации в пламени. Данные обрабатывали с помощью программного обеспечения SOLAAR. Для перевода Pd в раствор 10 мг катализатора помещали в фарфоровую чашку, добавляли 5 мл азотной кислоты и 15 мл соляной кислоты, выдерживали 1 ч при 100 °C и затем фильтровали. Осадок промывали азотной кислотой (3×5 мл), присоединяя промывные воды к анализируемому раствору. Непосредственно перед определением содержания металлов в анализируемых растворах прибор калибровали с использованием свежеприготовленных стандартных растворов.

Каталитическое ГДХ хлорбензола. Газофазное ГДХ хлорбензола проводили в проточном трубчатом кварцевом реакторе диаметром 10 мм с неподвижным слоем катализатора. Катализатор (8 мг) помещали в реактор между слоями кварцевого фильтра («Whatman QM-A», Великобритания) и нагревали в токе водорода (12 мл·мин$^{-1}$) до заданной температуры. Хлорбензол (ХБ) подавали в реактор снизу из барботера, через который пропускали водород. Молярное соотношение водорода и хлорбензола составляло 30 : 1, продолжительность контакта реакционной смеси с катализатором 5 с. Реакцию проводили в изотермическом режиме при фиксированных температурах в интервале 100—300 °C. После достижения постоянной конверсии при заданной температуре подачу реакционной смеси прекращали, в реактор подавали водород и температуру повышали до следующего уровня.

Газообразные продукты реакции анализировали методом ГЖХ на приборе «Agilent 6890N» («Agilent», США), используя капиллярную колонку «Solgel Wax» («SGE Analytical Science», Япония) длиной 30 м и пламенно-ионизационный детектор. Пробы отбирали на выходе из реактора газовым шприцем и сразу вводили в хроматограф. Точность хроматографического анализа составляла ±5%.

Обсуждение полученных результатов

Анализ продуктов пиролиза. При пиролизе образцов, представленных в таблице 1, во всех случаях образовалось незначительное количество (<0.5 мл на 1 г сухих опилок) жидких продуктов в виде темной смолы. Методом ВЭЖХ найдено, что жидкие продукты содержат ванилин, сирингол и гваякол, образующиеся в результате деструкции лигнина, а также левоглюкозан, получающийся при дегидратации глюкозы. Среди газообразных продуктов методом ГХ/МС обнаружены CO, CO_2, H_2O, CH_4, AcOH, фуран и 2-метилфуран. При температуре ~350 °C, соответствующей температуре разложения нитрата палладия, наблюдается образование NO_2.

Выход твердого продукта составил для разных образцов 27—32 мас.%, что согласуется с данными литературы[18].

Исследование структуры углеродного материала. Твердые продукты пиролиза исследованы методом низкотемпературной адсорбции—десорбции азота, СЭМ, спектроскопии КР, ПЭМ и РФЭС.

Спектр КР бездефектного графита содержит только один пик при 1580 см$^{-1}$, известный как G-линия и соответствующий растяжению связей C—C в гексагональных кольцах[19]. Дефекты структуры проявляются в спектре графита в виде дополнительной D-линии при 1360 см$^{-1}$, а также G´-линий в области 2500—2800 см$^{-1}$, обусловленных двухфононными процессами рассеяния[20]. Таким образом, тип углеродного материала можно охарактеризовать на основании положения этих линий и соотношения их интенсивностей (параметр I_D/I_G).

Спектры КР приготовленных в данной работе образцов Pd/C содержат D- и G-линии при 1345—1350 и 1570—1585 см$^{-1}$ соответственно. Отсутствие G´-линий свидетельствует о том, что по своей природе углерод в образцах Pd/C сходен с АУ и отличается от более упорядоченного графита[21] (рис. 1). Соотношение I_D/I_G для АУ близко к 1, для всех образцов Pd/C оно составляет ~0.6,[22] что указывает на дефектность углеродной сетки, обусловленную присутствием разориентированных связей между атомами углерода в sp^3- и sp^2-состояниях (аналогично сетке аморфного углерода)[23].

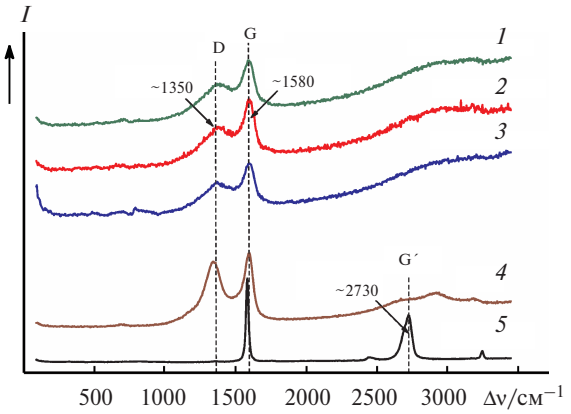

Рис. 1. Спектры КР Pd/C-ГО(Г) (*1*), Pd/C-ГО(Ж) (*2*), Pd/C-БО (*3*), АУ (*4*) и графита (*5*).

В спектрах КР всех образцов наблюдается повышение интенсивности фона при сдвигах >1000 см$^{-1}$, вызванное флуоресценцией, которая может свидетельствовать о значительном содержании атомов углерода в sp^2-состоянии или относительно высоком соотношении H/C.[24] В спектре КР опилок (не приведен) пики отсутствуют, наблюдается только сильное увеличение интенсивности фона во всем исследованном интервале сдвигов КР, превышающее по интенсивности в ~5 раз наблюдаемое для образцов Pd/C. Согласно опубликованным данным[24] фотолюминесценция вызывается рекомбинацией пар электрон—дырка в sp^2-кластерах углерода, присутствующих в аморфной sp^3-матрице. Авторы работы[24] полагают, что интенсивность фотолюминесценции имеет тенденцию к повышению с увеличением концентрации H, вероятно, в связи с более длительным нахождением пар электрон—дырка в своем собственном кластере и снижением количества центров рекомбинации.

Такая флуоресценция характерна для спектров КР углей или лигноцеллюлозных материалов, подвергнутых пиролизу в мягких условиях[25].

Таким образом, на основании анализа спектров КР установлено, что в ходе пиролиза образуется углеродный материал, структура которого подобна аморфному углероду, содержащему значительный вклад атомов углерода в sp^2-состоянии и, возможно, повышенное количество водорода.

Природу кислородсодержащих групп на поверхности полученных материалов определяли методом РФЭС. На рисунке 2 представлены зарегистрированные методом РФЭС спектры образцов Pd/C, а также образца сравнения, содержащего пропитанные раствором $Pd(NO_3)_2$ древесные опилки.

Спектры C1s (см. рис. 2, *a*) всех образцов Pd/C содержат асимметричный пик при E_b = 284.5 эВ, характерный для атомов углерода в sp^2-состоянии[26]. Значительный вклад от связей углерод—кислород в составе целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина наблюдается только в спектре образца $Pd(NO_3)_2$/опил-

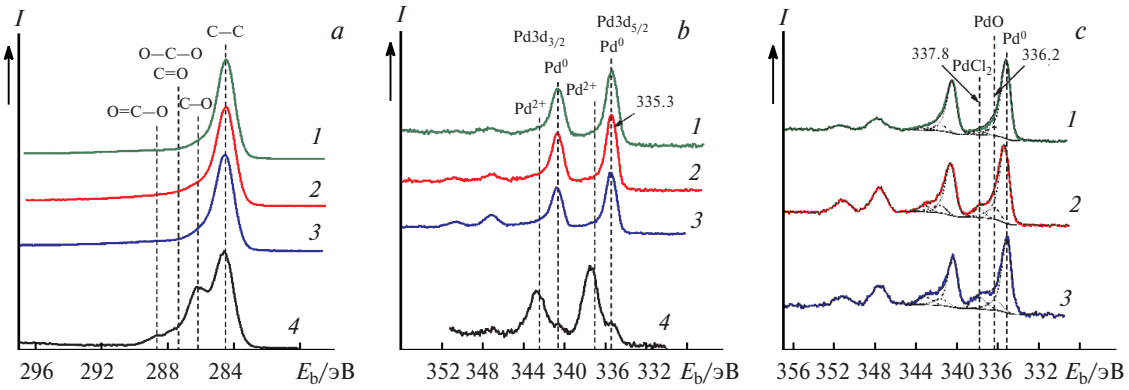

Рис. 2. Зарегистрированные методом РФЭС C1s-спектры высокого разрешения образцов Pd/C и опилок, пропитанных раствором $Pd(NO_3)_2$ (*a*), а также Pd3d-спектры высокого разрешения образцов Pd/C до (*b*) и после (*c*) каталитических испытаний: Pd/C-ГО(Г) (*1*), Pd/C-ГО(Ж) (*2*), Pd/C-БО (*3*), $Pd(NO_3)_2$/опилки (*4*); E_b — энергия связи.

ки в виде пика при E_b = 286.2 эВ. В спектрах остальных образцов заметно лишь некоторое повышение асимметрии пика в области 286—289 эВ за счет имеющихся на поверхности кислородсодержащих групп (эфирных, карбонильных, карбоксильных и т.д.). Данные РФЭС хорошо согласуются с результатами исследования методом спектроскопии КР и подтверждают достижение практически полного пиролиза древесины во всех образцах. Однако методом РФЭС установлено значительное содержание кислорода в поверхностном слое (17.5% для Pd/C-ГО(Г) и 11—13% для других образцов) за счет присутствия на поверхности кислородсодержащих функциональных групп.

Текстуру полученных материалов изучали методом СЭМ. Зарегистрированные методом СЭМ изображения, а также карты распределения Pd по поверхности, полученные методом ЭД, представлены на рисунке 3.

На рисунках 3, *Ic*—*IIIc* видно, что распределение Pd по поверхности для Pd/C-ГО(Г) неравномерное: на карте *IIIc* видны области повышенной концентрации Pd, которые соответствуют местам локализации круглых частиц Pd, отчетливо видных на рисунке 3, *IIIb*. На снимках других образцов такие крупные частицы Pd не встречаются, распределение Pd равномерное. Однако судя по карте распределения палладия, в образце Pd/C-ГО(Г) имеются также и мелкие частицы палладия нанометровых размеров. Сравнение зарегистрированных методом СЭМ снимков опилок березы (см. рис. 3, *IVa*—*IVc*) и Pd/C-материалов показывает, что углеродный материал, полученный при пиролизе, сохраняет текстуру, характерную для исходных древесных опилок, как это наблюдали ранее для опилок гевеи[14].

На рисунке 4 приведены зарегистрированные методом ПЭМ ВР снимки и картина дифракции электронов для образца Pd/C-БО. Снимки других образцов

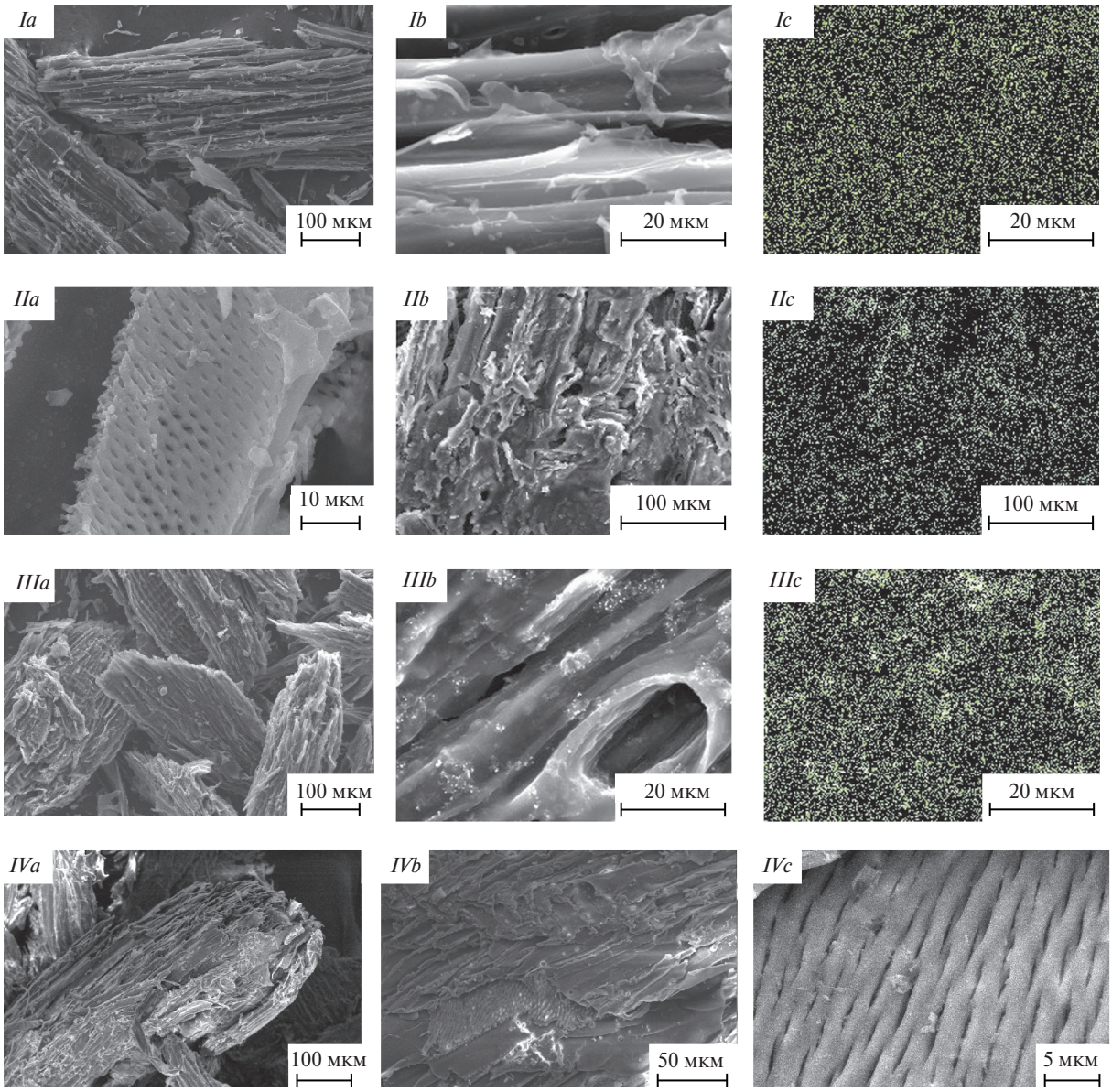

Рис. 3. Полученные методом СЭМ снимки образцов Pd/C-БО (*Ia*, *Ib*), Pd/C-ГО(Ж) (*IIa*, *IIb*), Pd/C-ГО(Г) (*IIIa*, *IIIb*), опилок березы (*IVa*, *IVb*) и карты ЭД-анализа Pd приведенных на снимках (*b*) участков (*Ic*—*IVc*).

в статью не включены, результаты их обработки с целью определения среднего размера частиц палладия по методике, описанной ранее[12], приведены в таблице 1. Видно, что средний размер частиц Pd в образцах увеличивается в ряду Pd/C-БО < Pd/C-ГО(Ж) < Pd/C-ГО(Г).

На снимках видны частицы Pd в углеродной оболочке (см. рис. 4, *b*) и другие, на которых оболочка отсутствует (см. рис. 4, *c*); большая часть частиц находится в объеме углеродного материала (см. рис. 4, *a*, *b*). На снимках высокого разрешения (вставки на рис. 4, *a*, *b*) можно отметить увеличение межплоскостных расстояний к краям частиц. Картина электронной дифракции на отдельной частице (см. рис. 4, *a*, вставка) соответствует Pd.

Определенное методом ААС содержание Pd в катализаторах приведено в таблице 1. Видно, что в образцах Pd/C-БО и Pd/C-ГО(Ж) оно практически совпадает (0.55—0.56 мас.%), а для Pd/C-ГО(Г) незначительно выше (0.65 мас.%). Хорошее согласие концентрации Pd во всех образцах показывает, что пиролизом пропитанных солью палладия древесных опилок можно получать композиты целевого состава.

Зарегистрированные методом РФЭС спектры высокого разрешения Pd3d-электронов приведены на рисунке 2, *b*. Спектры наблюдаются в виде дублета узких асимметричных линий с энергией связи компоненты $Pd3d_{5/2}$-электронов, равной 335.1—335.4 эВ, что характерно для металлического палладия[27,28]. Отсутствие в области энергии связи ~337 эВ пиков, характерных для окисленного палладия, означает, что на поверхности всех образцов присутствует только восстановленный палладий. При энергиях связи 347—350 эВ наблюдается слабый дублет линий кальция, содержащегося в образцах в количестве <0.1 ат.%.

При образовании карбида палладия энергия связи Pd3d-электронов относительно металлического палладия изменяется[29—31] не более чем на 0.6 эВ, что существенно затрудняет разделение этих состояний в экспериментальных спектрах. Таким образом, проведение дополнительных обработок перед пиролизом не влияет на окислительное состояние Pd в катализаторах после пиролиза, и все катализаторы содержат только восстановленный Pd.

Согласно результатам ПЭМ многие частицы Pd окружены углеродной оболочкой. Известно, что Pd обладает высокой активностью в реакциях гидрирования. Поэтому в условиях пиролиза, для которых характерны восстановительная атмосфера, содержащая H_2, и высокая температура, весьма вероятно гидрирование углерода вблизи палладиевых частиц. Образование углеродной оболочки в присутствии H_2 может объясняться двумя факторами. Во-первых, отсутствие фазы гидрида палладия, разлагающегося при температурах выше 100—150 °C, может приводить к недостатку водорода вблизи поверхности контакта палладия с углеродом. Во-вторых, возможно образование карбида, по меньшей мере, в поверхностном слое частиц палладия. С образованием карбида палладия в поверхностном слое можно связать увеличение межплоскостных расстояний на краях некоторых частиц Pd, обнаруженное методом ПЭМ ВР в образце Pd/C-БО. Так, межплоскостное расстояние в плоскости *d*(111) на краях частиц составляет 2.33 Å, что существенно выше межплоскостного расстояния, характерного для Pd (2.25 Å, согласно данным библиотеки JCPDS-PDF2 ICDD (International Center for Diffraction Data), карта № 46-1043). Аналогичным образом, одна группа авторов[29] изучила поведение Pd в реакционной среде, содержащей алкины, и связала наблюдаемое увеличение межплоскостных расстояний в частицах палладия с образованием карбидов Pd в поверхностном слое частиц Pd. Другие исследователи[32] последовательно прокаливали катализаторы Pd/C в аргоне, восстанавливали в H_2 при 250 °C и также наблюдали увеличение межплоскостных расстояний в частицах палладия в результате взаимодействия между палладием и углеродной подложкой. Присутствие соединений палладия с углеродом может существенно влиять на каталитические свойства полученных образцов.

Образование карбидов на поверхности палладия в результате контакта с алкинами не только не препятствует реакции, но и, как отмечается во многих работах[27,29], является необходимым условием повы-

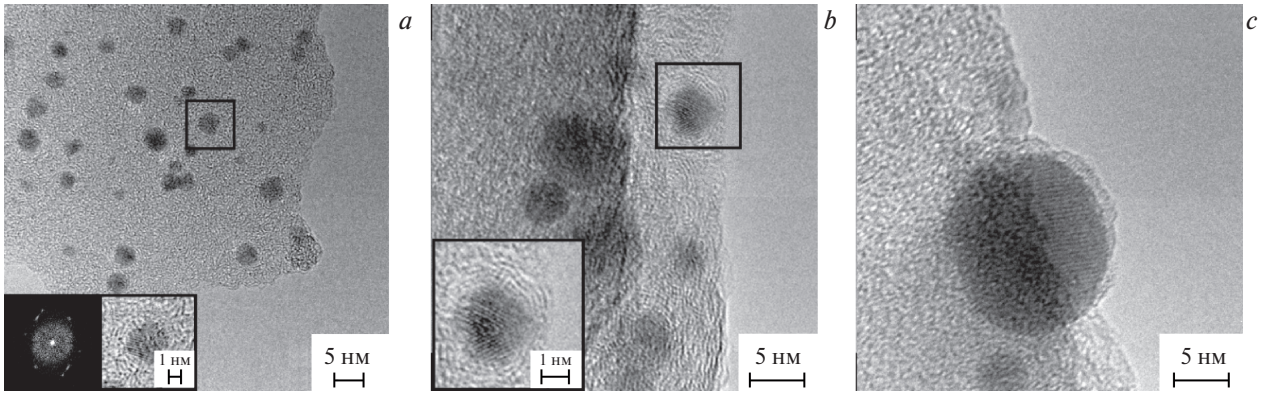

Рис. 4. Полученные методом ПЭМ изображения образца Pd/C-БО: участки, содержащие частицы Pd с разупорядоченной (*a*) или упорядоченной (*b*) углеродной оболочкой, а также без оболочки (*c*); картина электронной дифракциии на отдельной частице Pd (вставка на рисунке 4, *a*) и увеличенные изображения выделенных областей (вставки на рисунках 4, *a*, *b*).

шения селективности гидрирования алкинов до алкенов.

Несомненно, высказанное нами предположение об образовании карбидных фаз на поверхности палладиевых частиц в ходу пиролиза опилок, пропитанных нитратом палладия, нуждается в дополнительной проверке, которую мы планируем провести в следующей работе.

Изучение пористой структуры носителя методом низкотемпературной адсорбции—десорбции азота. Для исследования пористой структуры применили метод низкотемпературной адсорбции—десорбции азота. Полученные изотермы представлены на рисунке 5.

Удельную поверхность опилок определить не удается, так как величина адсорбции азота на опилках настолько низкая, что точность метода не позволяет провести обработку полученного результата.

Кривая адсорбции N_2 образца Pd/C-БО (см. рис. 5, *a*) соответствует изотерме II типа по классификации Брунауэра—Деминга—Деминга—Теллера (БДДТ)[33], характерной для непористых или макропористых тел. Однако такой тип изотермы можно отнести также к адсорбции на твердых телах, имеющих высокую удельную поверхность и содержащих микропоры[34]. Отметим, что десорбционные ветви изотерм для всех образцов расположены выше адсорбционных, причем по мере снижения p/p_0 объем адсорбированного N_2 несколько возрастает: так, при $p/p_0 = 0.1$ объем N_2, адсорбированного Pd/C-БО, составляет 75 см$^3\cdot$г$^{-1}$. Подобный тип изотермы характерен для углеродных материалов, синтезированных пиролизом биомассы; аналогичные результаты получены[14] для угля, приготовленного медленным пиролизом опилок каучукового дерева при 700 °C в течение 3 ч. Однако величина удельной поверхности этого угля низкая (<10 м$^2\cdot$г$^{-1}$) по сравнению с углеродными материалами, синтезированными в нашей работе.

При дополнительной ГО в ходе приготовления катализатора изменяется тип изотерм адсорбции—десорбции азота. Так, для образцов Pd/C-ГО(Ж) и Pd/C-ГО(Г) (см. рис. 5, *b*) они имеют схожий вид и могут быть отнесены к изотермам I типа по классификации БДДТ.[33] Этот тип изотерм характерен для адсорбции на микропористых материалах[34]. При $p/p_0 = 0.2$ поглощенный объем N_2 для Pd/C-ГО(Ж) существенно больше (78 см$^3\cdot$г$^{-1}$), чем для Pd/C-ГО(Г) (12 см$^3\cdot$г$^{-1}$). Для этих образцов при снижении p/p_0 объем адсорбированного N_2 также возрастает, причем в более значительной степени по сравнению с Pd/C-БО. Данный эффект пытались объяснить разрушением стенок пор во время адсорбции[35], однако такое разрушение вероятно при использовании метода ртутной порометрии, в котором для заполнения пор ртутью создается высокое давление. При адсорбции азота давление сорбции не превышает 1 атм, поэтому разрушение стенок маловероятно. По-видимому, увеличение объема адсорбированного N_2 при снижении p/p_0 можно объяснить присутствием ультрамикропор с диаметром, приблизительно равным диаметру молекулы адсорбата (0.32 нм для N_2)[34]. В этом случае молекулы N_2 должны преодолеть энергетический барьер для входа в ультрамикропоры. Известно, что теория капиллярной конденсации не может быть применена к порам радиусом <2 нм, так как толщина монослоя из молекул N_2 составляет 0.354 нм, а максимальный размер ультрамикропор соответствует слою из двух молекул N_2.[36] По-видимому, молекулы N_2 могут адсорбироваться вблизи устьев пор и блокировать дальнейшую адсорбцию в этих порах, в результате чего возрастает число полостей, недоступных для газа. В ходе снижения давления возможна деблокировка пор, в результате азот способен попадать в образовавшиеся пустые полости. Таким образом, равновесные значения адсорбции в этом случае не достигаются.

Это предположение подтверждено нами в серии последовательных циклов адсорбции—десорбции азота на образце Pd/C-ГО(Ж) (см. рис. 5, *c*). Значение p/p_0 изменялось от 0 до 0.99 в I цикле, от 0 до 0.92 во II и от 0 до 0.42 в III. В каждом цикле общая форма изотермы не меняется. Следовательно, процесс адсорбции—десорбции происходит по одному и тому же механизму.

Величины $S_{БЭТ}$ приведены в таблице 1, они возрастают в ряду Pd/C-ГО(Г) << Pd/C-БО < Pd/C-ГО(Ж). Можно отметить, что продолжительное замачивание в растворе нитрата палладия приводит к значительному увеличению значения $S_{БЭТ}$ образца Pd/C-БО (148 м$^2\cdot$г$^{-1}$) по сравнению с $S_{БЭТ}$ катализатора Pd/C

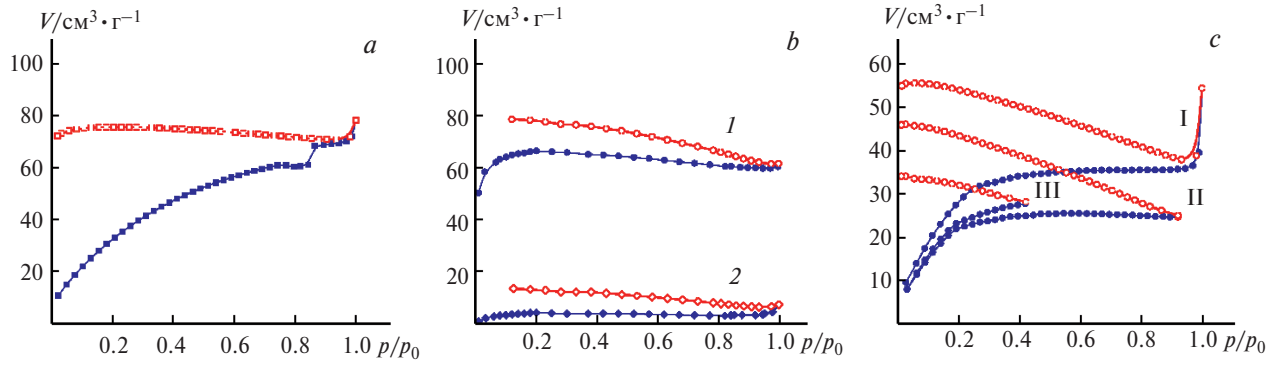

Рис. 5. Изотермы адсорбции—десорбции азота для образцов Pd/C-БО (*a*); Pd/C-ГО(Ж) (*1*) и Pd/C-ГО(Г) (*2*) (*b*), а также серия последовательных циклов адсорбции—десорбции N_2 для образца Pd/C-ГО(Ж) (*c*); темные точки — адсорбция, светлые точки — десорбция; *V* — адсорбированный объем азота, I—III — номера циклов.

(7 $м^2 \cdot г^{-1}$), синтезированного пиролизом после кратковременной обработки раствором $Pd(NO_3)_2$[12]. Средний диаметр пор во всех образцах составляет <2 нм (см. табл. 1), что свидетельствует о получении микропористого материала[37]. Наибольший объем пор характерен для Pd/C-БО. Средний радиус пор незначительно снижается при переходе от Pd/C-ГО(Ж) к Pd/C-БО и Pd/C-ГО(Г).

Возможное присутствие ультрамикропор заставляет с осторожностью относиться к оценке удельной поверхности методом БЭТ. Расчет по методу QSDFT для щелевидных пор, проведенный для Pd/C-БО, дал величину удельной поверхности 373 $м^2 \cdot г^{-1}$, что в ~2 раза выше по сравнению с методом БЭТ.

Увеличение $S_{БЭТ}$ в результате предварительных обработок можно объяснить особенностями взаимодействия древесины с водой.

Вода в микрокапиллярах древесины не находится в свободном состоянии, и поэтому ее поведение не подчиняется закону Лапласа, на котором основана концепция капиллярной контракции. Адсорбированная в древесине вода не передает гидростатическое давление, обусловленное силой тяжести, а как бы «подвешена» к стенкам капилляра. При увлажнении древесины в воде возникает и передается капиллярам расклинивающее давление, приводящее к значительному увеличению диаметра пор[38]. Возможно также, что продолжительное замачивание в растворе $Pd(NO_3)_2$ при комнатной температуре способно вызывать изменение структуры лигнина и деполимеризацию гемицеллюлозы, что увеличивает пористость. Действительно, обработку опилок водным раствором $Pd(NO_3)_2$ в ходе предварительного замачивания[13] можно рассматривать как химическую активацию. Ранее отмечалось, что химическую активацию удается провести с помощью щелочной[39] или кислотной обработки[40]. Оба варианта способствуют снижению температуры и продолжительности последующего пиролиза, а также повышению выхода твердых продуктов[41]. Предварительная обработка серной кислотой приводит к повышению величины удельной поверхности.[42] Под действием H_3PO_4 наблюдается[40] изменение структуры лигнина уже при 50 °C. Аналогичные процессы могут происходить и под действием азотнокислого раствора, использованного нами.

С целью увеличения количества и размера пор мы применяли два способа, направленных на частичное разрушение компонентов древесины[16]: ГО в жидкой фазе и ГО в паровой фазе.

Существенным фактом, выявленным в нашей работе при использовании этого подхода, является значительное различие в величинах $S_{БЭТ}$ образцов, полученных после обработки опилок в парáх (термопаровая обработка) Pd/C-ГО(Г) (17 $м^2 \cdot г^{-1}$) и в гидротермальных условиях в жидкой воде Pd/C-ГО(Ж) (235 $м^2 \cdot г^{-1}$). После указанной обработки оба образца подвергали продолжительному замачиванию в растворе нитрата палладия, как и образец Pd/C-БО, а только потом пиролизу. Следовательно, обработка в паровой фазе препятствует развитию поверхности образца в ходе продолжительной химической активации в кислом растворе нитрата палладия. На основании анализа данных литературы можно предположить следующие причины слабой доступности объема обработанных водяным паром опилок для водного раствора $Pd(NO_3)_2$, используемого при активации опилок.

1) Перекристаллизация целлюлозы с образованием более крупных кристаллитов[43], закрывающих поры.

2) Образование и коалесценция мигрирующих из стенок биомассы и откладывающихся на поверхности опилок лигниновых и лигнин-углеводных комплексов[44]. Этот процесс усиливается в кислой среде, которая достигается за счет воздействия уксусной, фенольной и других кислот, образующихся *in situ* в ходе гидротермальной деструкции гемицеллюлозы.

3) Повторная полимеризация образующихся при гидротермальной обработке фрагментов лигнина, взаимодействующих между собой и с фрагментами гемицеллюлозы, но уже на поверхности обработанного биоматериала. Возможность такого процесса обсуждается в работе[44], посвященной изучению механизмов гидротермальных превращений компонентов биомассы тополя при 180—340 °C.

Первый из перечисленных процессов характерен для термопаровой обработки. Два других могут протекать и при гидротермальной обработке опилок в жидкой фазе, но в таком случае образуются низкомолекулярные соединения, способные в дальнейшем подвергаться агрегации и полимеризации. Эти соединения будут растворяться в воде, а при парофазной обработке — оставаться на поверхности обрабатываемых опилок, препятствуя химической активации опилок в ходе последующей обработки в растворе нитрата палладия.

Низкие величины удельной поверхности и малый объем пор затрудняют диспергирование палладия в ходе его нанесения и пиролиза, поэтому образец Pd/C-ГО(Г) отличается наиболее крупными частицами Pd, некоторые из которых имеют размеры ≥100 нм.

Свойства Pd/C-композитов как катализаторов в реакции ГДХ хлорбензола. В данной работе не стояла задача детального исследования каталитических свойств полученных Pd/C-композитов (размерный эффект, величины TOF, энергии активации, соотношение значений активности/селективности и т.п.). Решение этой задачи требует специальных установок и методологических подходов. Однако было интересно выяснить, насколько устойчивы Pd/C-композиты в условиях реакции ГДХ. Это позволило бы определить продолжительность каталитического эксперимента, в течение которого можно корректно проводить сравнение их каталитических свойств.

Для определения каталитических свойств все три Pd/C-композита испытывали при температурах реактора 100—300 °C. Все композиты проявили заметную каталитическую активность (конверсия ХБ от 20 до 98%) с образованием преимущественно бензола (>95%) на образцах Pd/C-ГО(Ж) и Pd/C-ГО(Г).

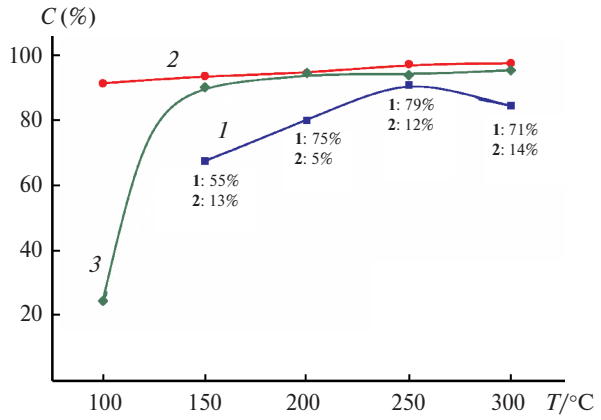

Рис. 6. Зависимость конверсии ХБ (*C*) от температуры на образцах Pd/C-БО (*1*), Pd/C-ГО(Ж) (*2*) и Pd/C-ГО(Г) (*3*); указаны выходы бензола (**1**) и циклогексана (**2**) в присутствии Pd/C-БО.

В присутствии Pd/C-БО наряду с бензолом в продуктах найден циклогексан в различных количествах (рис. 6).

При низкой температуре (100 °C) образец Pd/C-ГО(Ж) продемонстрировал существенно большую конверсию ХБ (89%) по сравнению с Pd/C-ГО(Г) (22%). При 150 °C в порядке убывающей конверсии ХБ образцы можно расположить в ряд Pd/C-БО (68%) > Pd/C-ГО(Ж) (88%) > Pd/C-ГО(Г) (93%). При 250 °C все три композита практически не различались по активности (конверсия ХБ варьировалась в интервале 87—93%).

Одним из важных свойств катализаторов ГДХ является устойчивость к воздействию хлористого водорода, образующегося в реакции в качестве побочного продукта. Устойчивость важна не только для создания эффективных технологических процессов, но и для корректного изучения закономерностей реакции ГДХ. Мы не наблюдали уменьшения конверсии ХБ в ходе взаимодействия при каждой из исследованных температур, хотя общее количество HCl, выделившегося при испытании различных катализаторов, составляло от 8500 до 12000 молей HCl в расчете на 1 моль Pd. После каталитических испытаний катализаторы исследовали методом РФЭС, соответствующие спектры Pd3d представлены на рисунке 2, *c*. Как видно, эти спектры, аналогично спектрам образцов до каталитических испытаний, включают дублет асимметричных линий с энергией связи компоненты $Pd3d_{5/2}$-электронов, равной 335.1—335.4 эВ, что характерно для металлического палладия. Однако в области энергий связи 336—338 эВ виден вклад и от других состояний палладия, особенно заметный для образца Pd/C-ГО(Ж). Спектры Pd3d-электронов были разложены на компоненты, отвечающие металлическому палладию, PdO (336.3 эВ) и $PdCl_2$ (337.8 эВ). По результатам разложения вклад PdO в спектрах всех образцов можно оценить в 10—13%. Вклад от хлорида палладия составляет 15, 11 и ~5% для Pd/C-БО, Pd/C-ГО(Ж) и Pd/C-ГО(Г) соответственно. При этом хлорированию подверглось ≤15% металла, т.е. все катализаторы проявляют значительную устойчивость к воздействию HCl.

По-видимому, образование PdO в образцах после катализа связано с присутствием кислородсодержащих компонентов в материале носителя. По данным РФЭС в образце Pd/C-ГО(Г) наблюдается самое высокое содержание кислорода на поверхности (17.5%). Поэтому окисление до PdO протекает по всему объему образца, а хлорирование присутствующих в этом образце крупных частиц (>100 нм) может происходить только с поверхности. В результате относительное содержание $PdCl_2$ ниже, чем в случаях других образцов, содержащих только мелкие частицы.

Таким образом, использование ГО древесных опилок в жидкой воде перед проведением пиролиза дает возможность повысить удельную поверхность образующегося катализатора, при этом несколько возрастает средний размер частиц Pd. В полученных материалах возможно капсулирование частиц Pd в ультрамикропорах; нельзя исключить также возможности образования карбидных фаз на поверхности частиц Pd. Оба фактора способны приводить к образованию углеродной оболочки разной толщины. Такая оболочка может препятствовать взаимодействию Pd с хлористым водородом, образующимся в ходе ГДХ, и/или с кислородсодержащими функциональными группами, присутствующими в носителе, способствуя высокой стабильности изученных каталитических композиций. Для более четкого выявления различий в каталитическом действии и адекватного расчета величин TOF необходимо исследовать каталитическую активность этих систем в условиях, обеспечивающих протекание реакции в кинетическом режиме при низких конверсиях ХБ.

Итак, ГО опилок в жидкой фазе, предшествующая продолжительному замачиванию в растворе $Pd(NO_3)_2$, приводит к увеличению размера частиц металла, содержащихся в пиролизованном материале, от 3.7 до 6.7 нм, а также к заметному повышению $S_{БЭТ}$ Pd/C-композитов после пиролиза. Тем не менее значения удельной поверхности, характерные для коммерческих АУ (≥1000 $м^2 \cdot г^{-1}$), в описанных условиях не достигаются. Обработка опилок в паровых гидротермальных условиях с последующим продолжительным замачиванием дает после пиролиза материал с низкой удельной поверхностью (17 $м^2 \cdot г^{-1}$), который содержит наиболее крупные наночастицы Pd (средний размер 8.7 нм) наряду с частицами микрометровых размеров. По-видимому, это вызвано образованием олиго- и полимерных пленок на поверхности биоматериала при парофазной ГО, что препятствует набуханию его пор и химической активации в ходе последующего продолжительного замачивания. Все полученные образцы содержат только восстановленный палладий, предположительно некоторые частицы палладия покрыты карбидом палладия. Многие частицы инкапсулированы в углеродный материал и покрыты углеродными слоями. Носителем палладиевых частиц служит микро- и ультрамикропористый углерод низкой степени активации. Полученные

в работе композиты обеспечивают высокую конверсию ХБ в реакции парофазного ГДХ с неподвижным слоем катализатора при 100—300 °С. По данным РФЭС частицы Pd в составе этих катализаторов проявляют значительную устойчивость к хлорированию под действием HCl, выделяющегося в реакции ГДХ, что может быть связано с образованием на частицах палладия карбидных и углеродных оболочек.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-33-00018) с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета. Часть исследований проведена с использованием приборной базы Омского регионального центра коллективного пользования Сибирского отделения Российской академии наук.

Список литературы

1. K. Sakai, D. Norback, Y. Mi, E. Shibata, M. Kamijima, T. Yamada, Y. Takeuchi, *Environ. Res.*, 2004, **94**, 75.
2. C. Amorim, G. Yuan, P. M. Patterson, M. A. Keane, *J. Catal.*, 2005; **234**, 268.
3. S. S. Zinovyev, A. Perosa, P. Tundo, *J. Catal.*, 2004, **226**, 9.
4. V. A. Yakovlev, V. V. Terskikh, V. I. Simagina, V. A. Likholobov, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, **153**, 231.
5. В. А. Яковлев, В. И. Симагина, С. Н. Трухан, В. А. Лихолобов, *Кинетика и катализ*, 2000, **41**, 31 [V. A. Yakovlev, V. I. Simagina, S. N. Trukhan, V. A. Likholobov, *Kinet. Catal.* (*Engl. Transl.*), 2000, **41**, 25].
6. V. I. Simagina, V. A. Likholobov, G. Bergeret, M. T. Gimenez, A. Renouprez, *Appl. Catal., B*, 2003, **40**, 293.
7. S. Ordonez, E. Diaz, R. F. Bueres, E. Asedegbega-Nieto, H. Sastre, *J. Catal.*, 2010, 272, 158.
8. M. Alvim-Ferraz, C. Gaspar, *J. Hazard. Mater.*, 2005, **119**, 135.
9. G. Dobele, T. Dizhbite, M. V. Gil, A. Volperts, T. A. Centeno, *Biomass Bioenergy*, 2012, **46**, 145.
10. B. G. Prakash Kumar, K. Shivakamy, M. Lima Rose, M. Velan, *J. Hazard. Mater.*, 2006, **136**, 922.
11. O. Das, A. K. Sarmah, *Sci. Total Environ.*, 2015, **537**, 323.
12. Е. С. Локтева, Е. В. Голубина, М. В. Антонова, С. В. Клоков, К. И. Маслаков, А. В. Егоров, В. А. Лихолобов, *Кинетика и катализ*, 2015, **56**, 753 [E. S. Lokteva, E. V. Golubina, M. V. Antonova, S. V. Klokov, K. I. Maslakov, A. V. Egorov, V. A. Likholobov, *Kinet. Catal.* (*Engl. Transl.*), 2015, **56**, 764].
13. S. V. Klokov, E. S. Lokteva, E. V. Golubina, K. I. Maslakov, A. V. Levanov, S. A. Chernyak, V. A. Likholobov, *Catal. Commun.*, 2016, **77**, 37.
14. A. Shaaban, S. M. Se, M. F. Dimin, J. M. Juoi, M. H. M. Husin, N. M. M. Mitan, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2014, **107**, 31.
15. S. H. Mood, A. H. Golfeshan, M. Tabatabaei, G. S. Jouzani, G. H. Najafi, M. Gholami, M. Ardjmand, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2013, **27**, 77.
16. A. Sinag, S. Gulbay, B. Uskan, M. Gullu, *J. Supercrit. Fluids*, 2009, **50**, 121.
17. D. A. Shirley, *Phys. Rev. B*, 1972, **5**, 4709.
18. K. Hashimoto, I. Hasegawa, J. Hayashi, K. Mae, *Fuel*, 2011, **90**, 104.
19. Y. Wang, D. C. Alsmeyer, R. L. McCreery, *Chem. Mater.*, 1990, **2**, 557.
20. J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt, *J. Appl. Phys.*, 1996, **80**, 440.
21. S. Reich, C. Thomsen, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 2004; **362**, 2271.
22. M. Nakamizo, R. Kammerech, P. L. Walker, Jr., *Carbon*, 1974, **12**, 259.
23. A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascon, *Carbon*, 1994, **32**, 1523.
24. G. Adamopoulos, J. Robertson, N. A. Morrison, C. Godet, *J. Appl. Phys.*, 2004, **96**, 6348.
25. J. McDonald-Wharry, M. Manley-Harris, K. Pickering, *Carbon*, 2013, **59**, 383.
26. Y.-J. Zhang, Z.-J. Xing, Z.-K. Duan, M. Li, Y. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, 2014, **315**, 279.
27. D. Teschner, E. Vass, M. Havecker, S. Zafeiratos, P. Schnorch, H. Sauer, A. Knop-Gericke, R. Schlogl, M. Chamam, A. Wootsch, A. S. Canning, J. J. Gamman, S. D. Jackson, J. McGregor, L. F. Gladden, *J. Catal.*, 2006, **242**, 26.
28. M. A. Alvarez-Montero, L. M. Gomez-Sainero, M. Martin-Martinez, F. Heras, J. J. Rodriguez, *Appl. Catal., B*, 2010, **96**, 148.
29. D. Teschner, J. Borsodi, A. Wootsch, Z. Revay, M. Havecker, A. Knop-Gericke, S. D. Jackson, R. Schlogl, *Science*, 2008, **320**, 86.
30. O. Balmes, A. Resta, D. Wermeille, R. Felici, M. E. Messing, K. Deppert, Z. Liu, M. E. Grass, H. Bluhm, R. van Rijn, J. W. M. Frenken, R. Westerstrom, S. Blomberg, J. Gustafson, J. N. Andersen, E. Lundgren, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 4796.
31. A. V. Matveev, V. V. Kaichev, A. A. Saraev, V. V. Gorodetskii, A. Knop-Gericke, V. I. Bukhtiyarov, B. E. Nieuwenhuys, *Catal. Today*, 2015, **244**, 29.
32. A. N. Simonov, P. A. Pyrjaev, P. A. Simonov, B. L. Moroz, S. V. Cherepanova, D. A. Zyuzin, V. I. Bukhtiyarov, V. N. Parmon, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2012, **353—354**, 204.
33. D. D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics (Series on Chemical Engineering)*, Imperial College Press, London, 1998, 892 pp.
34. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area, and Porosity*, Academic Press, London, 1991, 303 pp.
35. V. J. P. Vilar, C. M. S. Botelho, R. A. R. Boaventura, *J. Hazard. Mater.*, 2007, **147**, 120.
36. E. M. Pearce, B. A. Howell, R. A. Pethrick, G. E. Zaikov, *Physical Chemistry Research for Engineering and Applied Sciences,* Vol. **1**, *Principles and Technological Implications*, CRC Press, Boca Raton, 2015, 400 pp.
37. J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Hunger, *Pure Appl. Chem.*, 1994, **66**, 1739.
38. Б. С. Чудинов, *Вода в древесине*, Наука, Новосибирск, 1984, 270 с.
39. M. J. B. Evans, E. Halliop, J. A. F. MacDonald, *Carbon*, 1999, **37**, 269.
40. M. S. Solum, R. J. Pugmire, M. Jagtoyen, F. Derbyshire, *Carbon*, 1995, **33**, 1247.
41. В. Б. Фенелонов, *Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов*, Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2002, 416 с.
42. T. Lee, Z. A. Zubir, F. Jamil, A. Matsumoto, F. Y. Yeoh, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2014, **110**, 408.
43. M. Akgul, E. Gumuskaya, S. Korkut, *Wood Sci. Technol.*, 2007, **41**, 281.
44. J. D. DeMartini, S. Pattathil, U. Avci, K. Szekalski, K. Mazumder, M. G. Hahn, C. E. Wyman, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 4332.

Поступила в редакцию 15 июня 2016;
после доработки — 7 сентября 2016