

УГЛЕРОД-МИНЕРАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ САПРОПЕЛЯ КАК НОСИТЕЛИ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЯ

© Е. Н. Терехова, О. Б. Бельская

Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54
E-mail: e.terechova@ihcp.ru

Поступила в Редакцию 18 января 2024 г.
После доработки 8 февраля 2024 г.
Принята к публикации 20 февраля 2024 г.

В работе представлены результаты исследования возможности применения углерод-минеральных материалов, полученных из доступного сырья сапропеля, в качестве носителей для палладиевых катализаторов реакции гидродехлорирования хлорбензола. Селективное образование целевого продукта бензола было достигнуто при достаточно низком содержании палладия (0.5 мас%) в мягких условиях жидкофазной реакции (2 МПа, 90°C) при конверсии хлорбензола 50–60% (время реакции 5 ч). Показано, что катализатор на носителе из сапропеля минерального типа после его активации в среде водяного пара, обладающий мезопористой структурой, продемонстрировал активность выше, чем катализаторы на основе органического сапропеля.

Ключевые слова: сапропель; углерод-минеральный материал; катализатор; хлорорганические соединения; гидродехлорирование

DOI: 10.31857/S0044461824010018; EDN: CLXTTR

Хлорированные органические соединения являются одними из самых опасных органических загрязнителей окружающей среды [1]; они отличаются исключительной химической и биологической устойчивостью, токсичностью, склонны к биоаккумуляции, миграции в почве, воде и воздухе, накоплению в пищевых цепях [2]. Хлорорганические соединения являются целевыми или побочными продуктами различных процессов химической промышленности, образуются в больших количествах, поэтому проблема их безопасной утилизации весьма актуальна. Существуют различные методики утилизации, среди которых можно выделить окислительные (сжигание и каталитическое окисление), восстановительные (дегидрохлорирование и гидродехлорирование), электрохимические, применяется также захоронение хлорор-

ганических соединений на полигонах [3]. Наиболее экологичными являются восстановительные способы, которые полностью исключают образование диоксиновых соединений, позволяют во многих случаях выделить углеводородную часть хлорорганических отходов и использовать ее повторно, а также более выгодны с экономической точки зрения [4–6].

Механизмы реакций гидродехлорирования давно и подробно изучаются [7, 8], отмечается важная роль природы применяемого катализатора, определяющего состав продуктов и условия проведения процесса. При выборе катализатора для процесса гидродехлорирования учитывают множество факторов, однако одним из самых важных условий выбора является его устойчивость в агрессивных средах, так как в ходе реакции выделяются большие количества HCl. Анализ

литературы показал, что широко используемыми в реакциях гидродехлорирования органических соединений катализаторами являются нанесенные палладиевые катализаторы. Основная особенность палладия, которая выгодно выделяет его из ряда активных в гидродехлорировании металлов, состоит в способности поглощать водород в больших количествах и активировать его. Катализаторы, которые содержат палладий в качестве активного компонента, проявляют не только наибольшую активность в реакциях гидродегалогенирования органических соединений, но и наибольшую устойчивость к действию хлороводорода [9–11].

В качестве носителей для катализаторов гидродехлорирования могут использоваться как оксидные, так и углеродные материалы. Широкое применение углеродных носителей обусловлено их большой удельной поверхностью и наличием развитой системы пор, также носители этого типа обладают регулируемыми функциональными свойствами поверхности и большей химической стабильностью по сравнению с оксидными системами, особенно в среде сильных кислот и оснований. Так, в работах [12, 13] продемонстрирована высокая эффективность дехлорирования при использовании синтетических углеродных материалов (нановолокна), а также катализаторов, полученных на основе каменноугольного и косточкового сырья. Основными преимуществами оксидных носителей является их механическая прочность и возможность многократной регенерации [8].

В наших предыдущих исследованиях было показано, что перспективными носителями, сочетающими в себе свойства обоих типов подложек, являются углерод-минеральные материалы, которые получают из природного сырья сапропеля после термической и термохимической обработки [14], в том числе после предварительной экстракции ценных биологически активных веществ [15]. Сапропели, донные отложения пресноводных озер, являются доступным и дешевым сырьем по сравнению с синтетическими носителями, при этом добыча сапропеля оказывает положительное влияние на экологическое состояние озер, поскольку при этом осуществляется очистка дна водоема и насыщение воды кислородом [16]. Химическое модифицирование углерод-минеральных материалов из сапропеля позволяет существенно изменять их характеристики и соответственно активность нанесенных катализаторов в различных процессах [17, 18]. Среди наиболее известных приемов модифицирования углеродсодержащих материалов (обработка кислотами, щелочами, перегретым водяным паром или CO_2) активация водяным паром является наиболее экологичной, поскольку не пред-

полагает образования большого количества агрессивных промывных вод, позволяя при этом добиваться изменения текстурных и физико-химических свойств обрабатываемого материала [19].

Цель работы — оценка возможности применения углерод-минеральных материалов из сапропеля (исходных и активированных водяным паром) в качестве носителей для катализаторов каталитического гидродехлорирования.

Экспериментальная часть

В работе исследовали углерод-минеральные материалы, полученные карбонизацией сапропелей двух месторождений Омской области: сапропель оз. Горчаковское, относящийся к органическому типу, с содержанием золы 30.2% (УМ-О и дополнительно активированный водяным паром УМ-О_{акт}) и сапропель оз. Горькое, относящийся к минеральному типу, с содержанием золы 64.3% (УМ-М и активированный водяным паром УМ-М_{акт}). Карбонизацию проводили в среде аргона (UN 1006, ООО «Автогенный завод») при 600°C в течение 30 мин при скорости нагрева 5 град·мин⁻¹. Активацию водяным паром проводили в установке, представляющей собой горизонтальный, вращающийся со скоростью 5–10 об·мин⁻¹ кварцевый реактор с объемом реакционной зоны 0.25 дм³. Для проведения активации образцы помещали в трубчатую печь ПТ-1.2–70 (ООО НПП «Теплоприбор»), прогретую до температуры 850°C, выдерживали в инертной атмосфере в течение 30 мин, после чего подавали водяной пар со скоростью 2 см³·мин⁻¹. В качестве газа-носителя использовали аргон с объемной скоростью подачи 50 см³·мин⁻¹. По завершении процесса активации образец охлаждали в атмосфере инертного газа до температуры 100–120°C.

Для получения образца сравнения использовали углеродный носитель Сибунит (ЦНХТ ИК СО РАН).

Зольность образцов (A^{daf}) определяли по ГОСТ 11022–95,* суммарный объем пор по воде — по ГОСТ 17219–71.**

Исследование текстурных характеристик образцов проводили по данным низкотемпературной адсорбции азота, полученным при –197.8°C с использованием прибора Sorptomatic 1900 (Carlo Erba), с предварительным вакуумированием при нагреве для удаления с поверхности загрязнений или ад-

* ГОСТ 11022–95. Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности.

** ГОСТ 17219–71. Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде.

сорбированных на воздухе веществ. Определение удельной поверхности образцов проводили методом Брунауэра–Эммета–Теллера по изотерме адсорбции в интервале равновесных относительных давлений азота $P/P_0 = 0.05–0.25$.

Для оценки кислотно-основных свойств поверхности полученных образцов были определены точки нулевого заряда согласно методу, предложенному в [20]. Для этого углерод-минеральные материалы помещали в водные растворы с различным начальным значением pH. Растворы с начальным значением pH в диапазоне от 1 до 13 готовили с использованием HCl (х.ч., ООО «Омскреактив»), NaOH (х.ч., ООО «АО Реахим») и дистиллированной воды (использовали аквадистиллятор АЭ-5, ООО ПФ «Ливам»). Значению точки нулевого заряда соответствовало pH на плато зависимости конечного (равновесного) pH от исходного pH. Измерение pH проводили при помощи иономера Seven Multi (Mettler Toledo) с комбинированным pH-электродом с твердым эталонным электролитом XEROLYT.

Суммарное количество поверхностных кислотных групп определяли методом избирательной нейтрализации по методике, предложенной в работе [21]. Предлагаемый метод основан на взаимодействии кислотных групп со щелочью: при обработке навески (0.5 г) 25 мл 0.01 М раствора NaOH последующим титрованием 0.01 М раствором HCl до нейтральной реакции по фенолфталеину (ч.д.а., ООО «Омскреактив») рассчитывали суммарную концентрацию кислородсодержащих кислотных центров.

Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии выполняли с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 (JEOL), ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по кристаллической решетке 0.145 нм.

Катализаторы с содержанием Pd 0.5 мас% готовили методом сорбции из избытка водного раствора H_2PdCl_4 [приготовленного растворением $PdCl_2$ (98%, ОАО «Аурат») в стехиометрическом количестве водного раствора HCl] с содержанием палладия $0.24 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ и с объемным соотношением носитель:раствор = 1:50. После нанесения предшественника палладия на подложки образцы сушили на воздухе. Перед каталитическими экспериментами катализаторы дополнительно высушивали в потоке аргона при 150°C в течение 0.5 ч, затем восстанавливали в токе водорода (техн., марка «Б», ОАО «Новосибирский завод химконцентратов») при 300°C в течение 2 ч.

Содержание палладия в катализаторах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на

спектрометре AA6300 (Shimadzu). Перед измерениями образцы растворяли в смеси концентрированных кислот HNO_3 (х.ч., ООО «Омскреактив») и $HClO_4$ (х.ч., ООО «Север Реахим»).

Дисперсность нанесенного металла (D_{CO}) измеряли с использованием метода импульсной хемосорбции CO при комнатной температуре на хемосорбционном анализаторе AutoChem II 2920 (Micromeritics). Перед измерением дисперсности восстановленные образцы предварительно обрабатывали в токе смеси, содержащей 10% H_2 в Ar, в температурно-программируемом режиме в интервале температур $30–120^\circ\text{C}$ (скорость нагрева $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$), регистрируя сигналы катарометра.

В экспериментах по гидрированию использовали 1 мас%-ный раствор хлорбензола (ч., ЗАО «Вектон»), растворитель — смесь этанола (альфа, ООО «Риал») и дистиллированной воды в объемном соотношении 1:1. Предварительно проводили активацию катализатора (1 г) в 50 мл водного раствора, содержащего 0.404 г NaOH, при давлении 0.5 МПа, температуре 50°C в течение 30 мин, затем в реактор добавляли 1 мл хлорбензола и 50 мл этанола. Реакцию гидродеchlorирования проводили при давлении 2 МПа, температуре 90°C в течение 30 мин на лабораторной установке, представляющей собой автоклав с магнитной мешалкой. Скорость перемешивания составляла $1300 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$. Количество поглощаемого водорода регистрировали каждую минуту при помощи регулятора расхода EL-FLOW Select (Bronkhorst High-Tech).

Экспериментальные данные представляли в виде зависимости количества поглощенного водорода (ммоль) от времени. Удельную каталитическую активность образцов (УКА, $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) рассчитывали как отношение скорости поглощения водорода к единице массы активного компонента катализатора. Скорость определяли из тангенса угла наклона на прямолинейном участке графической зависимости количества поглощенного водорода от времени.

Идентификацию продуктов гидрирования проводили по результатам ЯМР ^{13}C . Спектры регистрировали на ЯМР-спектрометре Avance-400 (Bruker) в импульсном режиме. Количественный анализ выполняли методом газожидкостной хроматографии на приборе Хромос GC-1000 (ООО «Хромос Инжиниринг»). Хроматографический анализ проводили на капиллярной колонке DB-1 (диметилсилоксан в качестве неподвижной жидкой фазы; $L = 100 \text{ м}$; $d = 0.25 \text{ мм}$) с пламенно-ионизационным детектором. Пики на хроматограмме идентифицировали по времени удерживания компонентов. Концентрации компонентов рассчитывали методом внутренней нормализации.

Конверсию хлорбензола X (%) рассчитывали по формуле

$$X = (c_0 - c_x) / c_0 \cdot 100\%, \quad (1)$$

где c_0 — начальная концентрация хлорбензола, c_x — конечная концентрация хлорбензола.

Селективность образования бензола S (%) рассчитывали по формуле

$$S = (c_b / \Sigma c) \cdot 100\%, \quad (2)$$

где c_b — концентрация бензола, Σc — суммарная концентрация продуктов реакции.

Обсуждение результатов

Образцы углерод-минеральных материалов, полученные из сапропелей органического и минерального типа (УМ-О и УМ-М), различаются соотношением углеродного и минерального компонентов. На микроизображениях, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1), можно наблюдать более светлые области низкой плотности, относящиеся к углеродной матрице, доля которых выше в случае образца УМ-О (рис. 1, в, г), и более контрастные фрагменты, соответствующие минеральным компонентам. В составе минеральной части при-

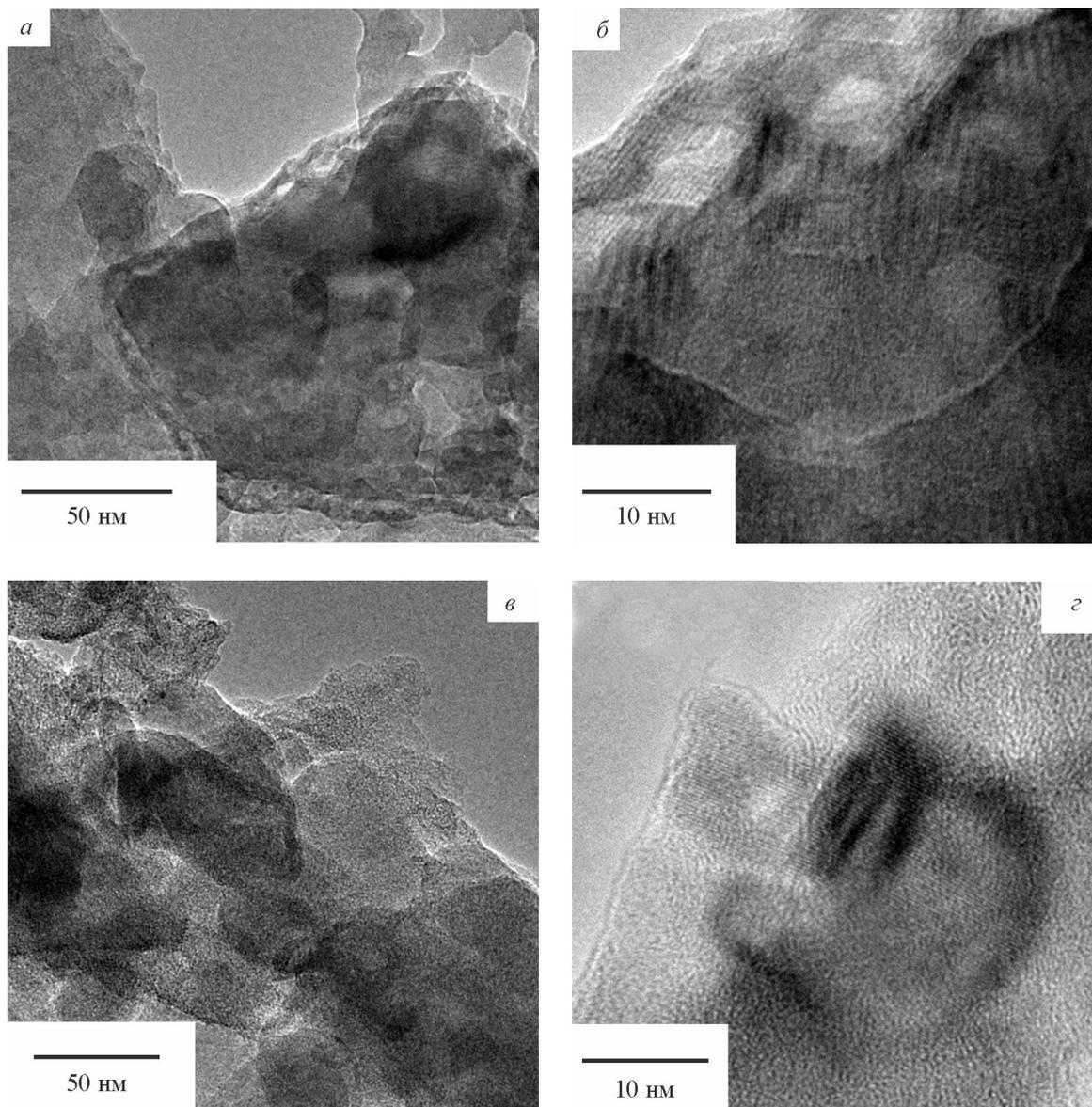


Рис. 1. Изображения, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, образцов углерод-минеральных материалов, синтезированных из минерального (а, б) и органического (в, г) сапропелей.

сутствуют оксиды различного состава, содержащие кремний, алюминий, железо, кальций и др.

Различие состава образцов УМ-О и УМ-М определяет различие их текстурных характеристик (табл. 1). За счет большего содержания углерода образец УМ-О обладает более развитой поверхностью ($95 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) по сравнению с УМ-М ($62 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), хотя оба образца являются крупнопористыми с долей макропор порядка 40 отн%. Поскольку характер пористой структуры влияет на процессы формирования металлических центров и их стабилизацию на поверхности, а также играет важную роль в процессах массопереноса в ходе реакции [22], была проведена обработка образцов водяным паром для изменения соотношения пор различного диаметра. Данный метод модифицирования оказался более эффективным в случае образца УМ-О и привел к значительному росту (более чем в 2 раза) удельной поверхности. Вероятно, за счет трансформации углеродной части вследствие частичного окисления аморфного углерода, удаления гетероатомов азота и серы в виде их оксидов [14] происходит формирование пор меньшего размера: в случае образца УМ-О_{акт} наблюдается значительное увеличение доли микропор при соответствующем уменьшении доли макропор (табл. 1). Хотя обработка водяным паром образца УМ-М не привела к изменению удельной поверхности, произошло перераспределение размеров пор в сторону большего вклада мезопор, доля которых в образце УМ-М_{акт} достигла 80%. В результате окислительных процессов, связанных с частичным разрушением углеродной составляющей, в случае обоих образцов наблюдается увеличение зольности.

Следует отметить, что паровая обработка не привела к заметным изменениям кислотно-основных свойств поверхности: наблюдается близкая и незначительная ($0.03\text{--}0.04 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$) концентрация функциональных групп кислотного типа. В целом поверхность образцов исследованных УМ характеризуется основными свойствами, и рН точки нулевого заряда находится в диапазоне 9.6–11.6.

Синтезированные образцы углерод-минеральных материалов были использованы в качестве носителей для Pd-содержащих катализаторов. Заданное содержание Pd составляло 0.5 мас%, фактическое, определенное методом атомно-абсорбционной спектроскопии после прокалики и растворения образцов, составляло 0.37–0.49 мас%. Установленные различия в содержании палладия, связанные, вероятно, с различиями в сорбционной способности образцов, в дальнейшем были учтены при сравнении активности катализаторов.

Для сравнения активности катализаторов были выбраны условия, обеспечивающие невысокие конверсии хлорбензола (длительность реакции — 30 мин). Сопоставление образцов проводилось по величинам конверсии и по скорости реакции, отнесенной к количеству введенного палладия (рис. 2, табл. 2). Метод хемосорбции молекул СО не позволил выявить влияние природы и предобработки носителя на дисперсность палладия, значения $D_{\text{СО}}$ были близки для всех образцов и не превышали 10%. Следует отметить, что селективность образования бензола в присутствии всех изучаемых катализаторов выше 97%.

Образцы Pd/УМ-М и Pd/УМ-О показали сопоставимую активность, что подтверждается близкими значениями конверсии хлорбензола и скорости поглощения водорода (табл. 2; рис. 2, кривые 1 и 3). Однако предварительная паровая активация УМ-О и УМ-М носителей различным образом повлияла на поведение катализаторов в данной реакции: образец Pd/УМ-О_{акт} при близкой начальной скорости быстро потерял активность, конверсия хлорбензола уменьшилась в 2 раза (рис. 2, кривая 4). Данный эффект наблюдается для катализаторов с высокой долей микропор, когда локализованный в них активный компонент становится недоступным для реагента [23, 24]. Катализатор Pd/УМ-М_{акт}, наоборот, показал

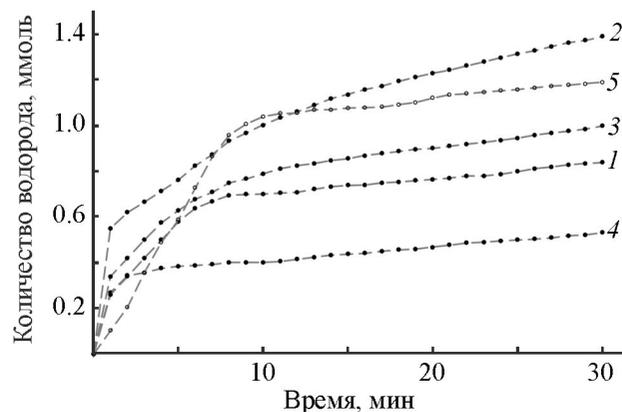


Рис. 2. Кривые поглощения водорода (2 МПа, 90°C , 30 мин, этанол:вода = 1:1) при использовании палладиевых катализаторов, нанесенных на углерод-минеральный носитель, полученный: 1 — карбонизацией сапропеля минерального типа; 2 — карбонизацией сапропеля минерального типа, активированный водяным паром; 3 — карбонизацией сапропеля органического типа; 4 — карбонизацией сапропеля органического типа, активированный водяным паром; 5 — карбонизацией сапропеля минерального типа (реакция гидрохлорирования проводилась: 1–4 — в присутствии NaOH, 5 — в отсутствие NaOH).

Таблица 1
Характеристики носителей

Образец	Удельная поверхность $S_{БЭТ}$, $m^2 \cdot g^{-1}$	Суммарный объем пор $V_{пор}$, $cm^3 \cdot g^{-1}$	Доля пор, % (объем пор, $g \cdot cm^{-3}$)			Суммарное количество кислотных групп $[O^-]$, ммоль $\cdot g^{-1}$	Точка нулевого заряда	Зольность A_{daf} , %
			микро- (<2 нм)	мезо- (2–50 нм)	макро- (50–600 нм)			
Носитель, полученный карбонизацией сапропеля минерального типа	62	0.16	Не обнаружено	63 (0.10)	37 (0.06)	Не обнаружено	11.6	87.5
Носитель, полученный карбонизацией сапропеля минерального типа, активированный водяным паром	62	0.21	1 (0.004)	78 (0.11)	21 (0.03)	0.04	10.5	94.1
Носитель, полученный карбонизацией сапропеля органического типа	95	0.19	5 (0.01)	53 (0.10)	42 (0.08)	0.03	9.6	53.5
Носитель, полученный карбонизацией сапропеля органического типа, активированный водяным паром	225	0.22	27 (0.06)	59 (0.13)	14 (0.03)	0.03	10.1	60.1
Сибунит	476	0.65	2 (0.01)	85 (0.55)	13 (0.09)	0.06	5.8	0.04

Таблица 2

Характеристики реакции гидрохлорирования хлорбензола в присутствии палладиевых катализаторов на основе углерод-минеральных материалов

Катализатор носитель	Катализатор		Время реакции, мин	Количество поглощенного водорода, ммоль	Конверсия хлорбензола, %	Селективность образования бензола, %	Удельная каталитическая активность УКА, ммоль $\cdot g_{Pd}^{-1} \cdot min^{-1}$
	содержание Pd, мас.%	содержание Pd, мас.%					
Карбонизованный сапропель минерального типа	0.49	0.49	30	0.84	8	99.1	27.9
Карбонизованный сапропель минерального типа, активированный водяным паром	0.37	0.37	30	1.39	14	98.3	28.9
Карбонизованный сапропель органического типа	0.37	0.37	30	1.01	10	99.2	30.5
Карбонизованный сапропель органического типа, активированный водяным паром	0.44	0.44	30	0.53	5	97.4	1.4
Сибунит	0.39	0.39	30	7.71	77	98.1	70.5
Карбонизованный сапропель органического типа	0.37	0.37	300	—	52	99.1	30.3
Карбонизованный сапропель минерального типа	0.49	0.49	300	—	64	99.1	28.1
Карбонизованный сапропель минерального типа*	0.49	0.49	30	1.09	11	98.4	31.1

Примечание: «—» — количество водорода, поглощенного за 300 мин, не фиксировалось.

* Реакция гидрохлорирования проводилась без добавления NaOH.

максимальную активность в ряду исследованных углерод-минеральных материалов. Вероятно, мезопористая структура, сформированная при большом содержании минеральной компоненты, способствовала более однородному распределению активного металла при его высокой доступности. Исследование специально приготовленного катализатора на мезопористом носителе — углеродном материале Сибунит, обладающем, кроме того, существенно более развитой поверхностью (табл. 1), показало его высокую активность в данной реакции. Это подтверждает влияние структуры носителя на активность катализатора в данной жидкофазной реакции и определяет дальнейшее направление исследований, связанных с получением углерод-минеральных материалов из сапропеля для синтеза катализаторов.

Безусловно, Сибунит, обладающий уникальной текстурой, формируемой в процессе многостадийного темплатного синтеза из дисперсного углерода [25], как и другие синтетические углеродные носители с заданной однородной структурой, являются более эффективными носителями для катализаторов гидрохлорирования [26, 27]. Однако дешевые углерод-минеральные материалы из сапропеля, несмотря на неоднородности структуры и состава, характерные для материалов из природного сырья, также могут рассматриваться в качестве перспективного материала для получения носителей катализаторов, а выбор условий их синтеза и модифицирующих обработок позволяет регулировать текстурные и адсорбционные свойства. При использовании синтезированных в данной работе катализаторов более высоких значений конверсии хлорбензола можно достичь, увеличив продолжительность каталитического эксперимента. Так, проведение реакции в течение 5 ч позволило увеличить конверсию от 10, 8% до 52 и 64% для образцов 0.37% Pd/УМ-О и 0.49% Pd/УМ-М соответственно.

Благодаря присутствию в составе минеральной части сапропелей катионов щелочных и щелочноземельных металлов, углерод-минеральные носители характеризуются основными свойствами поверхности и могут быть востребованы для процессов, требующих подавления кислотно-катализируемых реакций. При проведении реакции гидрохлорирования хлорбензола основные свойства реакционной среды также важны, поэтому в состав растворителя добавляется стехиометрическое количество NaOH для нейтрализации образующейся HCl. В нашем случае роль центров нейтрализации могут играть основные центры поверхности носителя, которые формируются с участием катионов кальция, магния, натрия и

др., содержащихся в составе углерод-минеральных материалов.

Для подтверждения данного предположения был выполнен эксперимент без добавления NaOH с использованием катализатора 0.49% Pd/УМ-М (рН_{ТНЗ} 11.6). За 30 мин конверсия хлорбензола составила 11%, значения скорости реакции и удельной каталитической активности также не уменьшились (табл. 2). Следовательно, использование катализатора на основном носителе в исследуемой реакции позволяет избежать дополнительного введения NaOH без снижения активности. В работе [28] был проведен аналогичный эксперимент. Показано, что при использовании в качестве носителя палладиевого катализатора (1% Pd) Сибунита, не содержащего основных центров, отсутствие NaOH в реакционной среде привело к снижению конверсии в 1.6 раза.

Выводы

Установлено влияние химического состава исходного сапропеля и модифицирования углерод-минеральных материалов на структуру носителя и активность палладиевого (0.5 мас%) катализатора в превращении хлорбензола и показано, что обработка водяным паром образца с преобладанием органической составляющей способна увеличивать его удельную поверхность более чем в 2 раза. Формирование мезопористой структуры в образцах Pd/УМ-О и Pd/УМ-М привело к достижению максимальной (за 5 ч) конверсии хлорбензола 52 и 64% соответственно. Основные свойства носителей данного типа позволяют осуществлять реакцию без дополнительного введения гидроксида натрия, что является неоспоримым преимуществом исследуемых систем.

Дальнейшее развитие работы с целью повышения эффективности катализаторов на основе доступных углерод-минеральных материалов из сапропеля для процесса утилизации хлорорганических соединений предполагает формирование носителя с мезопористой структурой и основными свойствами, позволяющего обеспечить высокодисперсное состояние частиц палладия.

Благодарности

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов» и Омского центра коллективного пользования СО РАН.

Авторы благодарят к.х.н., н.с. ЦНХТ Р. Р. Измайлова за определение химического состава образцов,

инженера ЦНХТ Г. Г. Савельеву за определение текстурных характеристик, электроника 1 категории ЦНХТ С. Н. Евдокимова за исследование продуктов гидрирования методом ЯМР, м.н.с. ЦНХТ Т. И. Гуляеву за определение дисперсности палладия, к.х.н., в.н.с. ЦНХТ М. В. Тренихина за помощь в изучении образцов методом ПЭМ, м.н.с. ЦНХТ Е. А. Райскую за предоставление образца Сибунита, к.х.н., с.н.с. ЦНХТ О. И. Кривонос за помощь в обсуждении результатов.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0039).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Терехова Елена Николаевна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8555-8043>

Бельская Ольга Борисовна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7650-880X>

Список литературы

- [1] Rani M., Shanker U., Jassal V. Recent strategies for removal and degradation of persistent & toxic organochlorine pesticides using nanoparticles: A review // *J. Environ. Manag.* 2017. V. 190. P. 208–222. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.068>
- [2] El-Sheikh M. A., Hadibarata T., Yuniarto A., Sathishkumar P., Abdel-Salam E. M., Alatar A. A. Role of nanocatalyst in the treatment of organochlorine compounds — A review // *Chemosphere*. 2021. V. 268. ID 128873. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128873>
- [3] Sanad M. M. S., Gaber S. E., El-Aswar E. I., Farahat M. M. Graphene-magnetite functionalized diatomite for efficient removal of organochlorine pesticides from aquatic environment // *J. Environ. Manag.* 2023. V. 330. ID 117145. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.117145>
- [4] Dzhavarov E. G., Petrukhina N. N., Zakharyan E. M. Hydrodechlorination of a two-component mixture of chloroaromatic compounds in the presence of an unsupported sulfide catalyst // *Mendelev Commun.* 2023. V. 33. N 6. P. 839–840. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2023.10.033>
- [5] Mishakov I. V., Bauman Y. I., Brzhezinskaya M., Netskina O. V., Shubin Y. V., Kibis L. S., Stoyanovskii V. O., Larionov K. V., Serkova A. N., Vedyagin A. A. Water purification from chlorobenzenes using heteroatom-functionalized carbon nanofibers produced on self-organizing Ni–Pd catalyst // *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. V. 10. N 3. ID 107873. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107873>
- [6] Klokov S. V., Lokteva E. S., Golubina E. V., Maslakov K. I., Levanov A. V., Chernyak S. A., Likholobov V. A. Effective Pd/C catalyst for chlorobenzene and hexachlorobenzene hydrodechlorination by direct pyrolysis of sawdust impregnated with palladium nitrate // *Catal. Commun.* 2016. V. 77. P. 37–41. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.01.013>
- [7] Zhu H., Xu F., Zhao J., Jia L., Wu K. Catalytic hydrodechlorination of monochloroacetic acid in wastewater using Ni–Fe bimetal prepared by ball milling // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2015. V. 22. P. 14299–14306. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4675-4>
- [8] Ardila A. A. N., Reyes J., Arriola E., Hernández J. A., Fuentes G. A. Liquid-phase chloroform hydrodechlorination catalyzed by Pd/TiO₂–Na // *Appl. Catal. A: General.* 2015. V. 497. P. 211–215. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.02.045>
- [9] Lokteva E. S., Голубина Е. В., Антонова М. В., Клоков С. В., Маслаков К. И., Егоров А. В., Лихолобов В. А. Катализатор гидродехлорирования хлорбензола, полученный пиролизом пропитанных нитратом палладия древесных опилок // *Кинетика и катализ.* 2015. Т. 56. № 6. С. 753–762. <https://doi.org/10.7868/S0453881115060106> [Lokteva E. S., Golubina E. V., Antonova M. V., Klokov S. V., Maslakov K. I., Egorov A. V., Likholobov V. A. Chlorobenzene hydrodechlorination catalyst prepared via the pyrolysis of sawdust impregnated with palladium nitrate // *Kinet. Catal.* 2015. V. 56. N 6. P. 764–773. <https://doi.org/10.1134/S0023158415060099>].
- [10] Mendes L. D., Bernardi G., Elias W. C., de Oliveira D. C., Domingos J. B., Carasek E. A green approach to DDT degradation and metabolite monitoring in water comparing the hydrodechlorination efficiency of Pd, Au-on-Pd and Cu-on-Pd nanoparticle catalysis // *Sci. Total. Environ.* 2021. V. 760. ID 143403. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143403>
- [11] Liu S., Fernandez-Ruiz C., Iglesias-Juez A., Martin-Martinez M., Bedia J., Marini C., Agostini G., Rodriguez J. J., Gómez-Sainero L. M. Structure sensitivity reaction of chloroform hydrodechlorination to light olefins using Pd catalysts supported on carbon nanotubes and carbon nanofibers // *J. Colloid. Interf. Sci.* 2023. V. 648. P. 427–439. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.05.169>

- [12] *Netskina O. V., Komova O. V., Tayban E. S., Oderova G. V., Mukha S. A., Kuvshinov G. G., Simagina V. I.* The influence of acid treatment of carbon nanofibers on the activity of palladium catalysts in the liquid-phase hydrodechlorination of dichlorobenzene // *Appl. Catal. A: General*. 2013. V. 467. P. 386–393.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.07.046>
- [13] *Simagina V. I., Netskina O. V., Tayban E. S., Komova O. V., Grayfer E. D., Ischenko A. V., Pazhetnov E. M.* The effect of support properties on the activity of Pd/C catalysts in the liquid-phase hydrodechlorination of chlorobenzene // *Appl. Catal. A: General*. 2010. V. 379. N 1–2. P. 87–94.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.011>
- [14] *Терехова Е. Н., Лавренов А. В., Шилова А. В., Киреева Т. В., Савельева Г. Г., Тренихин М. В., Бельская О. Б.* Получение пористых углерод-минеральных материалов методом химической обработки продуктов карбонизации сапропеля // *ЖПХ*. 2017. Т. 90. № 12. С. 1663–1670.
<https://www.elibrary.ru/zwfkdj>
[*Terekhova E. N., Lavrenov A. V., Shilova A. V., Kireeva T. V., Saveleva G. G., Trenikhin M. V., Belskaya O. B.* Preparation of porous carbon–mineral materials by chemical treatment of sapropel carbonization products // *Russ. J. Appl. Chem*. 2017. V. 90. N 12. P. 1990–1997.
<https://doi.org/10.1134/S107042721712014X>].
- [15] *Krivonos O. I., Belskaya O. B.* A New waste-free integrated approach for sapropel processing using supercritical fluid extraction // *J. Supercritical Fluids*. 2020. V. 166. ID 104991.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104991>
- [16] *Штин С. М.* Озерные сапропели и их комплексное освоение. М.: МГТУ, 2005. С. 305–324.
- [17] *Терехова Е. Н., Гуляева Т. И., Тренихин М. В., Муромцев И. В., Непомнящий А. А., Бельская О. Б.* Углерод-минеральные материалы на основе сапропеля как носители для катализаторов превращения крупных органических молекул // *Кинетика и катализ*. 2018. Т. 59. № 2. С. 260–268.
<https://doi.org/10.7868/s0453881118020156>
[*Terekhova E. N., Gulyaeva T. I., Trenikhin M. V., Muromtsev I. V., Nepomnyashchii A. A., Belskaya O. B.* Sapropel-based carbon mineral materials as catalyst supports for transformation of large Organic molecules // *Kinet. Catal*. 2018. V. 59. N 2. P. 237–245.
<https://doi.org/10.1134/S0023158418020143>].
- [18] *Terekhova E. N., Belskaya O. B.* Synthesis and study of bimetallic catalysts based on carbon–mineral materials derived from sapropel // *AIP Conf. Proceedings*. 2019. V. 2141. ID 020014.
<https://doi.org/10.1063/1.5122033>
- [19] *Кохановская О. А., Бакланова О. Н., Княжева О. А., Лавренов А. В., Дроздов В. А., Леонтьева Н. Н., Тренихин М. В., Сырьева А. В.* Применение термоокислительной обработки для регулирования текстурных характеристик технического углерода // *Химия в интересах устойчив. развития*. 2023. Т. 31. № 1. С. 32–39.
<https://doi.org/10.15372/KhUR2023436>
[*Kokhanovskaya O. A., Baklanova O. N., Knyazheva O. A., Lavrenov A. V., Drozdov V. A., Leont'yeva N. N., Trenikhin M. V., Syrieva A. V.* Thermal-oxidative treatment to control the texture characteristics of carbon black // *Chem. Sustain. Develop*. 2023. V. 31. P. 32–39.
<https://doi.org/10.15372/CSD2023>].
- [20] *Park J., Regalbutto J. R.* A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffering effect of oxide surfaces at incipient wetness // *J. Colloid Interface Sci*. 1995. V. 175. N 1. P. 239–252.
<https://doi.org/10.1006/jcis.1995.1452>
- [21] *Boehm H. P.* Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons // *Carbon*. 1994. V. 32. N 5. P. 759–769.
[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0)
- [22] *Мироненко Р. М., Бельская О. Б., Солодовниченко В. С., Гуляева Т. И., Кряжев Ю. Г., Лихолобов В. А.* Палладиевый катализатор гидрирования на основе пористого углеродного материала, полученного при дегидрохлорировании хлорполимера // *Кинетика и катализ*. 2016. Т. 57. № 2. С. 223–227.
<https://doi.org/10.7868/S0453881116020064>
[*Mironenko R. M., Belskaya O. B., Solodovnichenko V. S., Gulyaeva T. I., Kryazhev Y. G., Likholobov V. A.* Palladium hydrogenation catalyst based on a porous carbon material obtained upon the dehydrochlorination of a chloro polymer // *Kinet. Catal*. 2016. V. 57. N 2. P. 229–233.
<https://doi.org/10.1134/S0023158416020063>].
- [23] *Okhlopkova L. B., Lisitsyn A. S., Likholobov V. A., Gurrath M., Boehm H. P.* Properties of Pt/C and Pd/C catalysts prepared by reduction with hydrogen of adsorbed metal chlorides: Influence of pore structure of the support // *Appl. Catal. A: General*. 2000. V. 204. P. 229–240.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00534-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00534-2)
- [24] *Okhlopkova L. B., Lisitsyn A. S., Boehm H. P., Likholobov V. A.* On metal blocking in micropores of carbon supports // *React. Kinet. Catal. Lett*. 2000. V. 71. P. 165–171.
<https://doi.org/10.1023/A:1010367123342>
- [25] *Плаксин Г. В.* Пористые углеродные материалы типа Сибунита // *Химия в интересах устойчив. развития*. 2001. Т. 9. № 5. С. 609–620.
<https://www.elibrary.ru/rxjejr>
- [26] *Межаев А. В., Первова М. Г., Таран О. П., Симакова И. Л., Пармон В. Н., Саморукова М. А., Боярский В. П., Жеско Т. Е., Салоутин В. И., Ятлук Ю. Г.* Жидкофазное дехлорирование ток-

- сичных техногенных продуктов с использованием нанодисперсных палладиевых катализаторов на основе «Сибунита» // Химия в интересах устойчив. развития. 2011. Т. 19. № 2. С. 179–186. <https://www.elibrary.ru/ozgxwj>
- [Mekhaev A. V., Pervova M. G., Taran O. P., Simakova I. L., Parmon V. N., Samorukova M. A., Boyarskii V. P., Zhesko T. E., Saloutin V. I., Yatluk Y. Liquid-phase dechlorination of toxic man-made products using nanodispersed palladium catalysts Sibunit // Chem. Sustain. Develop. 2011. V. 19. N 2. P. 173–180. <https://www.elibrary.ru/ypcdaf>].
- [27] Мехяев А. В., Бутин Ф. Н., Первова М. Г., Таран О. П., Симакова И. Л., Пармон В. Н. Pd/сибунит как эффективный катализатор переноса водорода в реакции гидродехлорирования полихлор-бифенилов // ЖОрХ. 2014. Т. 50. № 6. С. 912–913. <https://www.elibrary.ru/sectqf>
- [Mekhaev A. V., Butin F. N., Pervova M. G., Taran O. P., Simakova I. L., Parmon V. N. Pd/sibunit as efficient hydrogen transfer catalyst in hydrodechlorination of polychlorobiphenyls // Russ. J. Org. Chem. 2014. V. 50. N 6. P. 900–901. <https://doi.org/10.1134/S1070428014060244>].
- [28] Simagina V. I., Tayban E. S., Grayfer E. D., Gentsler A. G., Komova O. V., Netskina O. V. Liquid-phase hydrodechlorination of chlorobenzene by molecular hydrogen: The influence of reaction medium on process efficiency // Pure Appl. Chem. 2009. V. 81. N 11. P. 2107–2114. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-08-10-12>
-