

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 544.473–039.63

**ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЕ ДИКЛОФЕНАКА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ
НА КАТАЛИЗАТОРАХ Pd/ZrO₂ И Pd/ZrO₂SiO₂****Вера Валерьевна Шишова, Екатерина Сергеевна Локтева, Григорий Сергеевич Максимов, Константин Игоревич Маслаков, Игорь Юрьевич Каплин, Сергей Владимирович Максимов, Елена Владимировна Голубина**

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет

Автор, ответственный за переписку: Екатерина Сергеевна Локтева,
LES@kge.msu.ru, e.lokteva@rambler.ru

Аннотация. Катализаторы Pd/ZrO₂ и Pd/ZrO₂SiO₂, приготовленные методом влажной пропитки и восстановленные H₂ в мягких (30 °С, водная суспензия) или жестких (320 °С) условиях, сравнили в гидродехлорировании (ГДХ) микроэтоксиканта диклофенака (ДФК) в водном растворе при 30 °С. По данным термопрограммированного восстановления водородом (ТПВ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), добавление SiO₂ в состав носителя снижает степень взаимодействия металл – носитель и облегчает восстановление палладия. Несмотря на меньшую долю Pd⁰, в реакторе периодического действия более активным был катализатор Pd/ZrO₂: после восстановления при 320 °С он немного, а после мягкого восстановления существенно (в 7 раз) превосходил Pd/ZrO₂SiO₂ по каталитической активности. Методами РФА и ПЭМ показано более широкое распределение наночастиц палладия по размерам в составе Pd/ZrO₂, а методами низкотемпературной адсорбции N₂, РФЭС и ТПВ продемонстрирована лучшая доступность палладия на поверхности Pd/ZrO₂ благодаря сниженному декорированию компонентами носителя и увеличенному размеру пор. Эти факторы ответственны за повышенную активность Pd/ZrO₂. При тестировании в проточной системе конверсия ДКФ выше в присутствии катализаторов, восстановленных при 320 °С. Pd/ZrO₂SiO₂ более стабилен по сравнению с Pd/ZrO₂. Стабильность обеспечивается повышенной способностью Pd²⁺ к восстановлению водородом и развитой поверхностью Pd/ZrO₂SiO₂, что препятствует дезактивации под действием HCl, выделяющегося в ГДХ.

Ключевые слова: палладий, оксид циркония, оксид кремния, гидродехлорирование, диклофенак, восстановление водородом

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2024-65-3-184-201

Благодарности. Авторы выражают благодарность за поддержку в рамках Программы развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Физико-химия поверхности, адсорбция и катализ», № АААА-А21-121011990019-4.

Для цитирования: Шишова В.В., Локтева Е.С., Максимов Г.С., Маслаков К.И., Каплин И.Ю., Максимов С.В., Голубина Е.В. Гидродехлорирование диклофенака в водном растворе на катализаторах Pd/ZrO₂ и Pd/ZrO₂SiO₂ // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2024. Т. 65. № 3. С. 184–201.

ORIGINAL ARTICLE

**HYDRODECHLORINATION OF DICLOFENAC IN AQUEOUS SOLUTION
OVER Pd/ZrO₂ AND Pd/ZrO₂SiO₂ CATALYSTS**

Vera V. Shishova, Ekaterina S. Lokteva, Grigory S. Maksimov, Konstantin I. Maslakov, Igor Y. Kaplin, Sergey V. Maksimov, Elena V. Golubina

Lomonosov Moscow State University

Corresponding author: Ekaterina S. Lokteva, LES@kge.msu.ru, e.lokteva@rambler.ru

Abstract. Pd/ZrO₂ and Pd/ZrO₂SiO₂ catalysts prepared by wet impregnation and reduced with H₂ under mild (30 °C, aqueous suspension) or harsh (320 °C) conditions were compared in the hydrodechlorination of the microecotoxicant diclofenac in aqueous solution at 30 °C. According to TPR and XPS data, the addition of SiO₂ to the support reduces the degree of metal-support interaction and facilitates the reduction of palladium. Despite the lower Pd⁰ fraction, the Pd/ZrO₂ catalyst was more active in the batch reactor: after reduction at 320 °C, it slightly, and after mild reduction, significantly (7 times) exceeded Pd/ZrO₂SiO₂ in catalytic activity. XRD and TEM showed a wider size distribution of palladium nanoparticles in the Pd/ZrO₂ sample, while low-temperature N₂ adsorption, XPS, and TPR demonstrated better accessibility of palladium on the Pd/ZrO₂ surface due to reduced decoration with support components and increased pore size. These features explain the increased activity of Pd/ZrO₂. Testing in the flow system demonstrated higher DCF conversion in the presence of catalysts reduced at 320 °C and higher stability of Pd/ZrO₂SiO₂ compared to Pd/ZrO₂. The stability is ensured by the increased reducibility of Pd²⁺ with H₂ and by the developed surface of Pd/ZrO₂SiO₂, which prevents deactivation under the action of HCl released in hydrodechlorination.

Keywords: palladium, zirconia, silica, hydrodechlorination, diclofenac, H₂ reduction

Acknowledgement. The authors acknowledge support from Lomonosov Moscow State University Program of Development.

Financial Support. The study was carried out within the framework of the State assignment “Physical chemistry of the surface, adsorption and catalysis”, AAAA21-121011990019-4.

For citation: Shishova V.V., Lokteva E.S., Maksimov G.S., Maslakov K.I., Kaplin I.Y., Maksimov S.V., Golubina E.V. Hydrodechlorination of diclofenac in water solution over Pd/ZrO₂ and Pd/ZrO₂SiO₂// Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. 2024. T. 65. № 3. S. 184–201.

Насущной экологической проблемой стало загрязнение сточных и природных вод микро-токсикантами, многие из которых представляют собой лекарственные средства и продукты их метаболизма [1]. Особенно опасны хлорированные микро-токсиканты, многие из которых с трудом поддаются разложению в окружающей среде. К таким загрязнителям относится диклофенак (ДКФ) – нестероидный противовоспалительный препарат из группы производных фенилуксусной кислоты. В лекарственных формах он используется в виде натриевой соли. В настоящее время ДКФ применяют практически во всех видах медицины. Диклофенак часто обнаруживается в сточных и по-

верхностных водах [2]. Так, измеренное значение максимальной концентрации ДКФ в городских сточных водах варьирует от 0,44 до 7,10 мкг/л, а средняя концентрация – от 0,11 до 2,30 мкг/л. В Европейском союзе он включен в контрольный список веществ, требующих экологического мониторинга. Известно, что ДКФ в природных водах оказывает вредное воздействие на некоторые виды живых организмов уже при концентрации ≤1 мкг/л [2]. Диклофенак очень устойчив и плохо разлагается в окружающей среде, он также не подвергается биотрансформации первичным илом. Его постоянное потребление даже в небольшом количестве может негативно влиять на организм человека.

Среди методов утилизации хлорированных микроэтоксикантов популярны следующие: биологические [3], требующие значительных затрат времени; окислительные [4], которые зачастую приводят к образованию опасных продуктов (например, фосгена и диоксинов) и восстановительные [4]. К восстановительным методам относят каталитическое гидродехлорирование (ГДХ). Этот метод подходит для переработки широкого круга хлорорганических веществ, осуществляется в мягких условиях и не создает риска образования опасных продуктов [5]. Показано, что каталитическое ГДХ хорошо применимо для утилизации хлорированных микроэтоксикантов (в частности, диклофенака) в системах периодического и непрерывного действия в водных растворах в мягких условиях [6–8].

В качестве катализаторов в реакции ГДХ не имеют конкурентов палладиевые системы [6, 9, 10]. Их нанесение на носитель способствует стабилизации наночастиц активного металла и его более эффективному использованию. Носитель может участвовать в формировании активных центров реакции ГДХ, способствовать адсорбции реагентов, поэтому важное значение имеет его природа. Поскольку ГДХ является экзотермическим процессом, носитель необходим также для отвода тепла, выделяющегося в ходе реакции.

Носителями для палладиевых катализаторов ГДХ служат не только углеродные, но и разнообразные оксидные системы (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2) [11–13], смешанные оксиды (TiZrAlO_x , TiZrSiO_x) [14] и цеолиты [15]. В работе [16] обнаружена повышенная стабильность Pd/ZrO_2 по сравнению с $\text{Pd/SiO}_2\text{--AlPO}_4$ и Pd/MgO в реакции жидкофазного ГДХ хлорбензола за счет эффективной адсорбции хлора на поверхности ZrO_2 , хотя начальная активность такого катализатора была не слишком высокой. Стабильность и активность Pd/ZrO_2 в ГДХ хлорбензола зависит от условий прокаливания носителя и способа нанесения палладия [17].

Модификация оксидных носителей оксидом кремния позволяет повысить удельную площадь поверхности катализатора и дисперсность палладия. Так, в работе [18] добавление SiO_2 в состав $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ привело к повышению удельной площади поверхности со 105 до 511 $\text{m}^2/\text{г}$. В нашей работе [19] использование смешанного носителя ZrO_2SiO_2 обеспечило получение эффективного катализатора ГДХ – 4-хлорфенола.

Ранее [7, 20] мы показали методом РФЭС, что часть палладия на поверхности катализаторов, нанесенных на оксидную систему ZrO_2SiO_2 или

оксид алюминия, можно восстановить в мягких условиях. Это свидетельствует о возможности восстановления Pd^{2+} до Pd^0 в реакционной среде и способствует экономической эффективности процесса.

Анализ литературных данных показывает, что носитель может оказывать существенное влияние на дисперсность палладия [15], его способность к восстановлению [7, 20] и, следовательно, на каталитические свойства в ГДХ ДКФ, а также снижать дезактивацию палладиевых активных центров за счет адсорбции выделяющегося хлора [17]. В настоящей работе мы сравнили палладиевые катализаторы, нанесенные на чистый оксид циркония и на смешанный носитель ZrO_2SiO_2 , в ГДХ диклофенака в водном растворе. Цель работы состояла в выявлении влияния состава носителя на дисперсность палладия, степень его взаимодействия с носителем, способность к восстановлению, доступность палладиевых активных центров для адсорбции реагентов и воздействия перечисленных факторов на каталитические свойства. Каталитические свойства изучали в реакторе периодического действия и в проточном реакторе в целях сравнения не только активности, но и стабильности этих катализаторов. Особое внимание уделено влиянию степени восстановления палладия на каталитические свойства. Чтобы оценить этот фактор, перед каталитическим экспериментом катализаторы восстанавливали водородом в мягких (водная суспензия, 30 °С) или жестких (320 °С) условиях; кроме того, проведено детальное исследование катализаторов методами термопрограммированного восстановления водородом (ТПВ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с восстановлением *in situ* и *ex situ*.

Методика эксперимента

Для приготовления носителей в качестве источников циркония и кремния использовали соответственно оксинитрат циркония $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99,5%, «Acros Organics», Бельгия) и тетраэтилортосиликат (ТЭОС) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (99%, «BioChemica», Великобритания).

Носитель ZrO_2SiO_2 (далее обозначен как ZS) с атомным соотношением $\text{Si} : \text{Zr} = 1,2$ синтезировали осаждением в присутствии темплата бромид цетилтриметиламмония по методике, описанной в [19].

Синтез ZrO_2 проводили с использованием лимонной кислоты ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99%, «Реахим», Россия) в качестве темплата. Навески $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и лимонной кислоты (мольное соотношение 1,0:2,4) растворяли

в смеси дистиллированной воды и C_2H_5OH («ч.», «Ферейн», Россия) (2:1 по объему) при перемешивании на магнитной мешалке. Затем медленно нагревали при перемешивании до образования геля. Влажный гель выдерживали в сушильном шкафу при 100 °С в течение 5 ч, затем при 150 °С в течение 30 мин. Далее образец прокаливали при 600 °С (нагревание в течение 5 ч, прокаливание в течение 4 ч).

Палладиевые катализаторы готовили методом влажной пропитки. В качестве прекурсора использовали раствор нитрата палладия («Аурат», Россия). Целевое содержание палладия в обоих катализаторах составляло 1 мас. %.

Содержание палладия определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на приборе «Thermo Fisher Scientific» серии iCE 3000 («Thermo Scientific», США) с использованием пламени атомизатора состава воздух / ацетилен. Управление спектрофотометром и обработку результатов проводили с помощью программного обеспечения SOLAAR Data Station.

Для перевода в раствор навески образцов обрабатывали смесью концентрированных кислот HNO_3 и H_2SO_4 в молярном соотношении 2:1 в течение 2 ч при нагревании. Полученные растворы разбавляли до концентрации палладия примерно 4 мг/л. Калибровку прибора проводили по стандартным растворам $Pd(NO_3)_2$ с концентрацией Pd, равной 2, 4, 6, 8 и 10 мг/л.

Изотермы адсорбции-десорбции N_2 получали на приборе «Autosorb-1» («Quantachrome», США). Расчет удельной поверхности образцов проводили многоточечным методом Брунауэра–Эммета–Теллера (ВЕТ), расчет объема и среднего диаметра пор осуществляли методом Баррета–Джойнера–Халенды (ВНН) по изотермам десорбции азота при 77 К с помощью программного обеспечения прибора. Перед проведением измерений проводили дегазацию образцов под вакуумом в течение 3 ч при 200 °С.

Термопрограммированное восстановление водородом проводили на анализаторе хемосорбции «УСГА-101» («Унисит», Россия). Предварительно образец обрабатывали в токе аргона (0,5 ч, 300 °С), охлаждали до 30 °С, а затем в потоке смеси 5% $H_2/95\%Ar$ (30 мл/мин) проводили нагревание от 30 до 850 °С со скоростью 10 °С/мин. Состав смеси регистрировали с помощью детектора по теплопроводности.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) получали с помощью спектрометра «Axis Ultra DLD» («Kratos Analytical», Великобритания) с использованием монохроматического

AlK_{α} -излучения. Спектры высокого разрешения регистрировали при энергии пропускания анализатора 40 эВ. Шкалу энергии спектрометра предварительно калибровали по энергиям связи линий $Au 4f_{7/2}$ (83,96 эВ), $Ag 3d_{5/2}$ (368,21 эВ) и $Cu 2p_{3/2}$ (932,62 эВ) чистых металлов. Спектры регистрировали с использованием нейтрализатора и калибровали для устранения зарядки по линии $Zr3d_{5/2}$, энергия связи которой была принята равной 183,0 эВ. Спектры $Pd3d$ описывали с помощью синтетических компонент, соответствующих состояниям палладия Pd^0 и Pd^{2+} , как это указано в работе [7].

Спектры РФЭС спрессованных таблеток образцов регистрировали в исходном состоянии и после восстановления *in situ* в каталитической ячейке спектрометра в смеси 5% $H_2/95\%Ar$ при температуре 320 °С в течение 2 ч. Отдельные порции неспрессованных образцов исследовали после *ex situ* восстановительной обработки чистым водородом в водной суспензии при 30 °С в течение 2 ч. После такой обработки воду декантировали, а порошок катализатора высушивали под водородом при слабом нагревании (не выше 50 °С).

Микрофотографии катализаторов получали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе «JSM-6000 Neoscope» («Jeol Ltd», Япония) при ускоряющем напряжении 10 эВ. Элементный анализ на микроскопе проводили с помощью приставки для локального энергодисперсионного анализа (ЭДА) при ускоряющем напряжении 15 кВ. Изображения просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) получены при ускоряющем напряжении 200 кВ на приборе «JEM 2100F-UHR» («Jeol Ltd», Япония).

Для исследования методом рентгенофазового анализа (РФА) использовали порошковый дифрактометр «Rigaku Ultima IV» (Япония) (CuK_{α} -излучение, 1,5418 Å). Диапазон углов съемки 2θ составлял от 20 до 80 град. с шагом 0,02 град. Анализ фазового состава проводили путем сравнения с данными библиотеки JCPDS PDF1 (база данных ICDD). Каталитические испытания проводили в реакторе периодического действия и в проточной системе при 30 °С и рН 7.

Реактор периодического действия объемом 30 мл представлял собой трехгорлую стеклянную колбу, оснащенную рубашкой для подачи воды из термостата, обратным холодильником, системой подачи водорода (0,6 л/ч) и резиновой септой для отбора проб. В этих экспериментах применяли 0,05 г катализатора и раствор ДКФ в дистиллированной воде (150 мг/л, 47,2 ммоль/л).

Молярное соотношение ДКФ : Pd составляло 154. После восстановления катализатора (см. далее) к нему добавляли 15 мл раствора ДКФ и начинали постоянное перемешивание с помощью магнитной мешалки при непрерывной подаче H_2 (0,6 л/ч). Периодически отбирали пробы из реактора с помощью шприца, перемешивание при этом не останавливали. Для отделения катализатора пробы центрифугировали при 2000 об/мин в течение 30 с.

Проточная каталитическая система представляла собой вертикально расположенный трубчатый стеклянный реактор диаметром 10 мм и длиной 200 мм, оснащенный рубашкой для подачи воды из термостата и системой подачи и отвода водорода. В этих экспериментах применяли 0,1 г катализатора и раствор ДКФ в дистиллированной воде меньшей концентрации (75 мг/л, 23,6 ммоль/л). В реактор помещали кварцевый фильтр Whatman, затем слой измельченного кварца (0,5 см³, размер частиц 0,5 мм) и катализатор, предварительно восстановленный одним из способов, описанных ниже. Катализатор слегка перемешивали с кварцем, сверху насыпали еще 0,5 см³ кварца. Общий объем катализатора и кварца составлял примерно 1 см³. Реактор термостатировали при 30 °С путем подачи воды из термостата. Далее начинали подачу водорода (0,6 л/ч) и водного раствора ДКФ (0,042 л/ч) с помощью насоса «Gilson 307» («Gilson Inc.», США). Объемная скорость подачи сырья 42 ч⁻¹, время контакта 8,6 с. Реакционную смесь собирали в течение определенного времени и анализировали.

В работе применяли два способа восстановления катализаторов перед каталитическими испытаниями (продолжительность восстановления 2 ч, скорость подачи H_2 0,6 л/ч).

1. Обработка суспензии катализатора в дистиллированной воде (15 мл) в каталитическом реакторе периодического действия при 30 °С и непрерывном перемешивании; после оседания катализатора воду удаляли декантацией.

2. Обработка при 320 °С сухого катализатора, помещенного на кварцевый фильтр, в кварцевом трубчатом реакторе диаметром 10 мм и длиной 200 мм. Далее катализатор охлаждали до комнатной температуры, пассивировали продуванием, используя примерно 2 л азота, содержащего 0,5 об.% кислорода, а затем пересыпали в каталитический реактор, продуваемый водородом.

Продукты анализировали методом ВЭЖХ на приборе «Agilent 1100» («Agilent Technologies Inc.», США), используя УФ-детектор при длине

волны 278 нм и колонки Zorbax SB-C18 («Agilent Technologies Inc.», США) при 35 °С. Первая подвижная фаза включала ацетонитрил, вторая – раствор муравьиной кислоты в дистиллированной воде (0,1 моль/л). Использовали изократическое соотношение подвижных фаз 50:50 по объему при скорости подачи 0,06 л/ч. Объем пробы составлял 20 мкл, продолжительность метода 10 мин, время удерживания 4,56 мин для 2-анилинофенилацетата (АФА), 6,36 мин для 2-(2-хлоранилино)фенилацетата (ХАФА), и 7,34 мин для ДКФ. При малом времени удерживания наблюдали также группу пиков (не более 1,0–1,5%), которые можно отнести к продуктам дальнейших превращений указанных веществ. Идентификация продуктов была проведена ранее методом ВЭЖХ-МС и описана в [7].

Конверсию ДКФ в реакторе периодического действия рассчитывали по формуле

$$X_t = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где C_0 – начальная концентрация ДКФ (ммоль/л), C_t – концентрация ДКФ после t мин эксперимента (ммоль/л). Точность определения конверсии составляла примерно 5%.

Удельную каталитическую активность рассчитывали по формуле:

$$\text{УКА} = \frac{\Delta C(\text{ДКФ})}{\Delta t \times m(\text{Pd})}, \quad (2)$$

где $\Delta C(\text{ДКФ})/\Delta t$ – скорость превращения ДКФ на начальном линейном участке кинетической кривой (моль/л × ч), Δt – продолжительность линейного участка (ч), $m(\text{Pd})$ – содержание палладия в реакционной системе (моль/л), рассчитанное по данным ААС.

Результаты и их обсуждение

Текстура, морфология и структура катализаторов

Приготовленные в работе образцы различались составом носителя: чистый оксид циркония или с добавлением SiO_2 . Носители синтезировали темплатными методами в целях повышения величины удельной поверхности. Содержание палладия в составе катализаторов Pd/ZS и Pd/ZrO₂, определенное методом ААС, примерно соответствует целевому (табл. 1), хотя оно несколько ниже в случае катализатора Pd/ZS.

В табл. 1 приведены значения удельной площади поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$) носителей и невосстанов-

Т а б л и ц а 1

Текстульные характеристики катализаторов и содержание металлов, измеренное методом ААС

Катализатор	Содержание Pd по ААС, мас.%	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$d_{\text{пор}}$ (ВЖН), нм	$V_{\text{пор}}$ (см ³ /г)
ZrO ₂	–	46±5	7,0	0,12
Pd/ZrO ₂	0,98±0,02	53±6	6,3	0,12
ZS	–	529±53	3,7	0,40
Pd/ZS	0,90±0,02	340±34	3,7	0,37

ленных прекурсоров катализаторов, а также диаметр и объем пор, рассчитанные методом ВЖН из десорбционных ветвей изотерм. Адсорбционные данные демонстрируют присутствие в составе носителя ZS и катализатора Pd/ZS значительной доли микропор, так что оценка размера пор методом ВЖН, который пригоден для мезопористых систем, несколько завышена. Видно, что модификация оксидом кремния позволила более чем в 10 раз увеличить $S_{\text{ВЕТ}}$ носителя за счет снижения размеров пор. Это может способствовать лучшему диспергированию палладия в ходе его нанесения, но при этом затруднять диффузию молекул диклофенака и продуктов его ГДХ в порах.

Величины $S_{\text{ВЕТ}}$ катализатора Pd/ZrO₂ и носителя практически совпадают, хотя диаметр пор в ходе нанесения палладия несколько снизился, что

может быть обусловлено отложением PdO на стенках пор. В то же время значение $S_{\text{ВЕТ}}$ катализатора Pd/ZS заметно ниже по сравнению с носителем. Причиной может служить частичное разрушение пористой структуры за счет вымывания SiO₂ под действием раствора нитрата палладия с низким рН. Возможно также закрытие пор или их устьев частицами активного компонента, что должно приводить к существенному снижению диаметра и/или объема пор, однако мы этого не наблюдали.

Структуру полученных образцов исследовали методом РФА (невосстановленные образцы). На дифрактограмме Pd/ZS (рис. 1) наблюдалось асимметричное аморфное гало при угле 2θ в диапазоне примерно 24–26 град. Его источником служит в основном аморфный SiO₂, но возможен и вклад аморфного ZrO₂. Таким образом, носитель ZS является рентгеноаморфным.

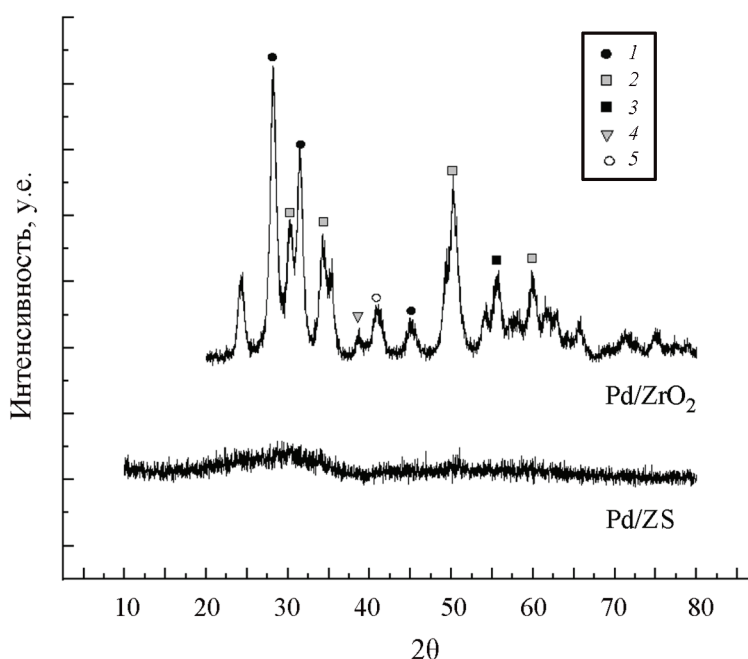


Рис. 1. Дифрактограммы катализаторов Pd/ZS и Pd/ZrO₂ (1 – m-ZrO₂ ICDD № 72-0597, 2 – t-ZrO₂ ICDD № 17-0923, 3 – c-ZrO₂ ICDD № 20-0684, 4 – PdO ICDD № 41-1107, 5 – Zr₆Pd₃O ICDD № 17-0558)

Диоксид циркония, использованный в качестве носителя катализатора Pd/ZrO₂, включает три кристаллические фазы ZrO₂: моноклинную, тетрагональную и небольшое количество кубической (рис. 1). На дифрактограмме образца Pd/ZrO₂ имеется также широкий малоинтенсивный пик при угле 2θ, равном примерно 40 град., который можно отнести к PdO (карта JCPDS-ICDD № 41–1107); на дифрактограмме Pd/ZS этот пик отсутствует. Размер кристаллитов PdO, оцененный по данным РФА с помощью формулы Шеррера–Селякова, составляет для Pd/ZrO₂ примерно 11,2 нм. Отметим, что РФА-анализ катализатора Pd/ZS после восстановления при 320 °С показал присутствие малоинтенсивного пика палладия, для которого расчет по формуле Шеррера–Селякова дает средний размер кристаллитов 4,8 нм (величина получена с большой ошибкой в связи с низкой интенсивностью рефлексов).

Пик при 2θ = 42 град. на дифрактограмме Pd/ZrO₂ можно отнести к смешанному оксиду Zr₆Pd₃O. Его появление свидетельствует о сильном взаимодействии палладия с диоксидом циркония. Таким образом, данные РФА указывают на значительные различия в кристалличности носителей, меньшую дисперсность частиц палладия и его сильное взаимодействие с носителем в составе Pd/ZrO₂, а также на возможность спекания палладия в составе Pd/ZS в ходе восстановления при 320 °С.

Методом СЭМ не обнаружено существенных различий в морфологии Pd/ZS и Pd/ZrO₂ (рис. 2).

Частицы обоих катализаторов имеют округлую форму и размеры в широком диапазоне. Из карт, полученных с помощью СЭМ-ЭДА (рис. 2), видно, что палладий равномерно распределен по поверхности обоих носителей: области распределения Zr и Pd совпадают, при этом не наблюдается мест локализации какого-либо из этих элементов. Равномерное распределение циркония и кремния на поверхности Pd/ZS свидетельствует об однородном составе носителя ZS.

Высокая степень кристалличности катализатора Pd/ZrO₂ по сравнению с Pd/ZS подтверждается данными ПЭМ (рис. 3), которые получали для катализаторов, восстановленных в жестких условиях (320 °С). На ПЭМ-изображениях Pd/ZrO₂ видны наноразмерные кристаллические частицы ZrO₂.

Атомные массы палладия и циркония не слишком сильно различаются, поэтому на изображениях Pd/ZrO₂ в светлом и темном поле сложно выявить частицы палладия (рис. 3, А, Б). Однако ЭДА выявил присутствие палладия в некоторых выделенных областях (область 5 на рис. 3, В, Г), а картирование (рис. 3, Д, Е, Ж) продемонстрировало равномерное распределение Pd и Zr и отсутствие мест локализации палладия в образце Pd/ZrO₂. Следовательно, в этом образце наряду с относительно крупными частицами (средний размер 11,2 нм, согласно РФА) имеются также более мелкие частицы палладия.

На ПЭМ ВР изображениях Pd/ZS, в котором содержание ZrO₂ значительно меньше, чем в со-

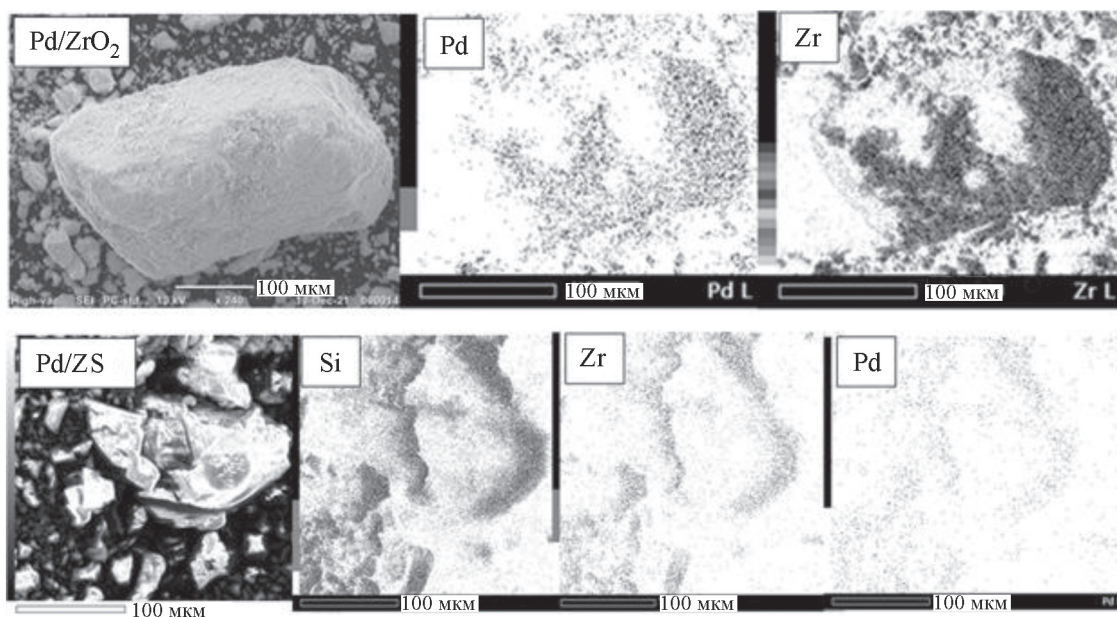


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ и карты распределения элементов СЭМ-ЭДА

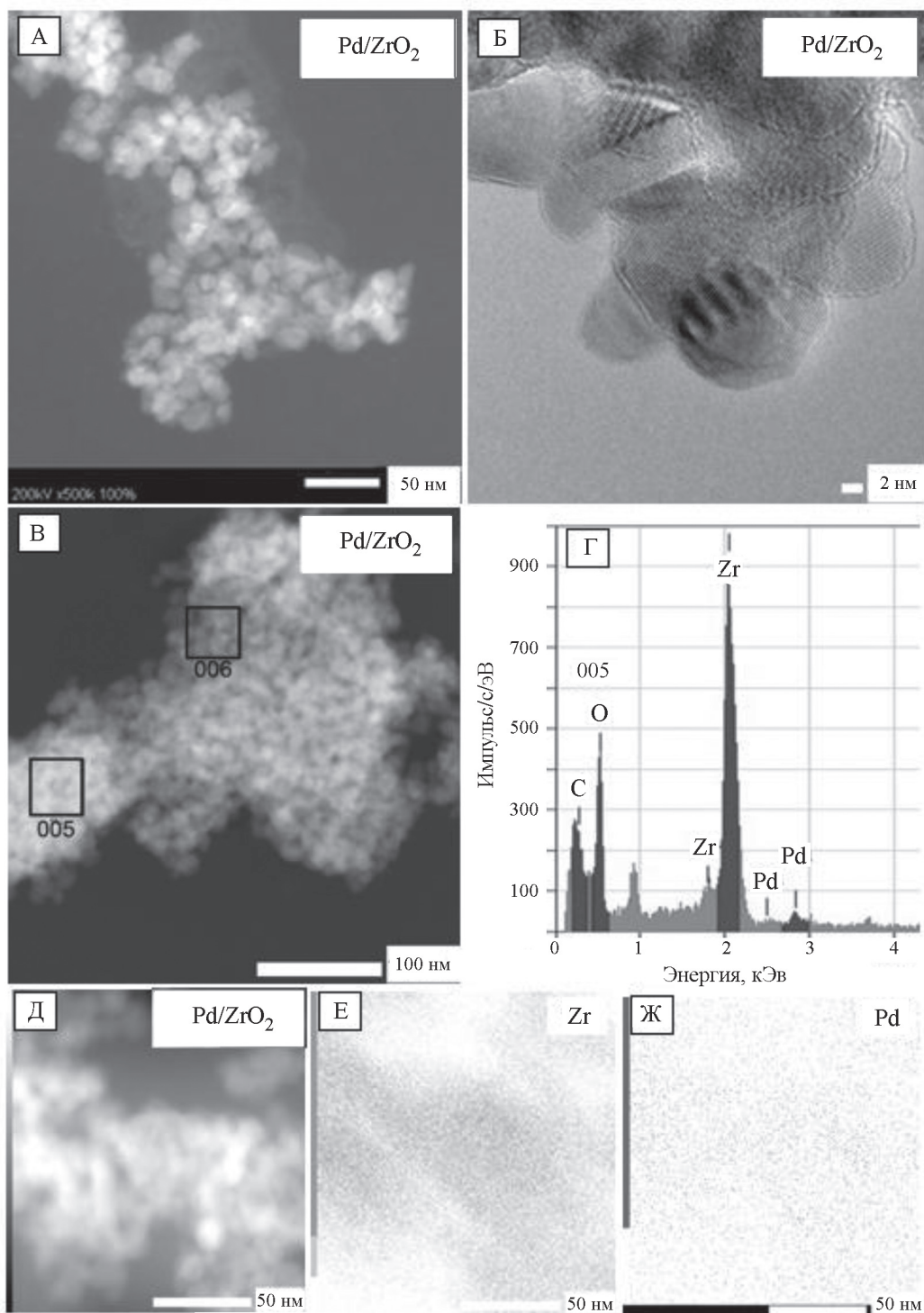


Рис. 3. Микрофотографии ПЭМ Pd/ZrO₂ в темном и светлом поле и результаты ЭДА

стае Pd/ZrO₂, благодаря большому контрасту между палладием и кремнием удалось различить несколько частиц палладия размером 3–5 нм (показаны стрелками на рис. 4, А, Б, В), однако количество найденных частиц было недостаточным для построения гистограмм их распределения по размерам. Сравнение изображений Pd/ZS в темном и светлом полях (рис. 3, А, Б) позволяет выделить на светлопольном изображении темные точки, кото-

рые являются наиболее яркими на темнопольном снимке (показаны стрелками). Наиболее вероятно, что они соответствуют частицам палладия, но могут быть отнесены и к областям, обогащенным ZrO₂. Области присутствия палладия выявлены также методом ЭДА (рис. 3, Г, Д). Эти результаты согласуются с данными РФА.

Методы РФА и электронной микроскопии демонстрируют повышенную дисперсность

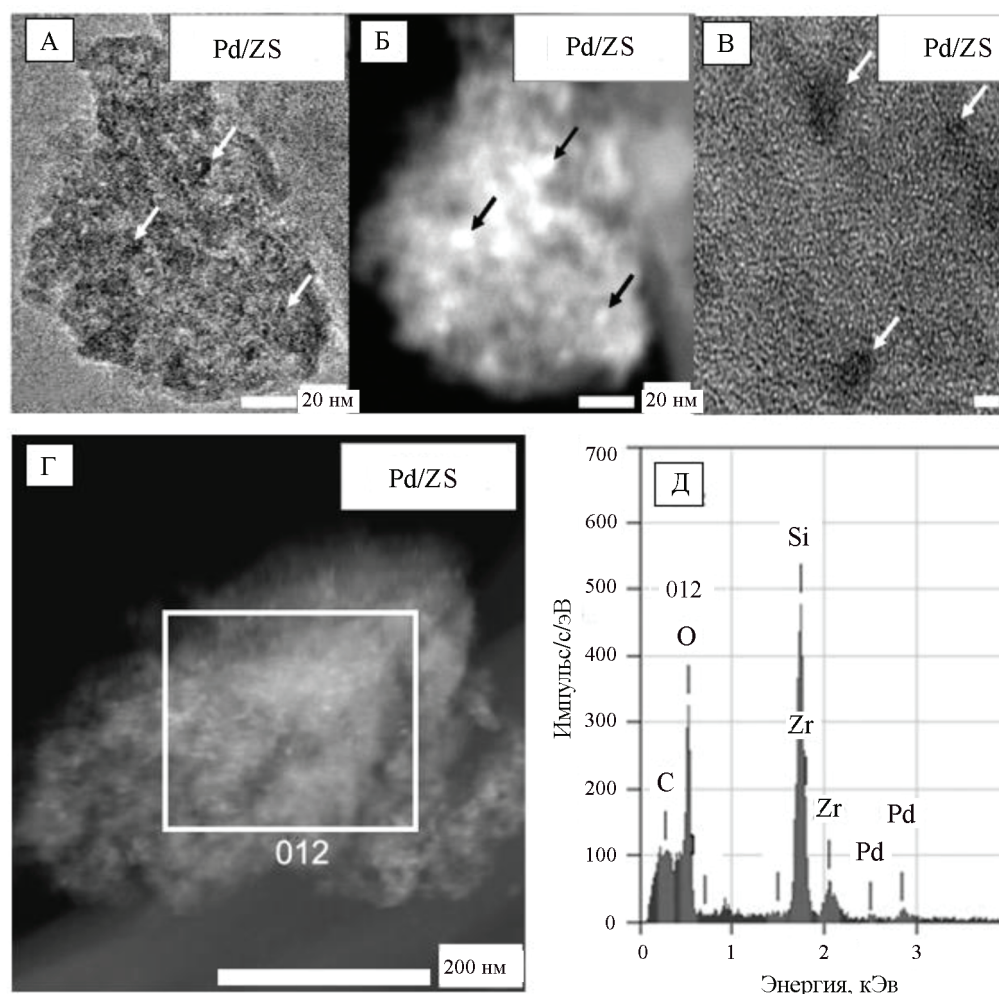


Рис. 4. Микрофотографии ПЭМ Pd/ZS в темном и светлом поле и результаты ЭДА

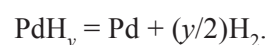
палладия в составе Pd/ZS и более широкое распределение частиц по размерам в составе Pd/ZrO₂.

Способность палладия к восстановлению

Для проведения ГДХ необходима диссоциативная адсорбция H₂, поэтому активные центры ГДХ обязательно включают Pd⁰ [9]. Наличие таких активных центров в катализаторе обеспечивается его предварительным восстановлением. Условия восстановления палладия в приготовленных катализаторах исследовали методом ТПВ (рис. 5). По данным ТПВ определяли поглощение водорода для каждого пика (табл. 2). Принято считать, что при более низкой температуре восстанавливаются более мелкие частицы оксида металла, а также те, которые слабее взаимодействуют с носителем. Поэтому на основании профилей ТПВ можно судить о дисперсности и степени взаимодействия металла с носителем.

На профилях ТПВ обоих катализаторов в области низких температур (при 70 °С) наблюдается

малоинтенсивный пик выделения водорода, обусловленный разложением гидрида палладия:



Это значит, что часть PdO восстанавливается, а затем образует гидрид при подготовке катализатора к исследованию, т.е. в ходе заполнения реактора восстанавливающей смесью Ag + H₂ при температуре 30 °С. Такое же явление наблюдали ранее для палладиевых катализаторов на оксиде алюминия [7, 20]. Образование гидрида характерно для частиц палладия размером 4–5 нм и более [21], т.е. выделение H₂ в результате разложения PdH_y свидетельствует о присутствии в образцах некоторого количества частиц палладия размером не менее 4 нм, что подтверждается методом ПЭМ, а для Pd/ZrO₂ и методом РФА. Отметим, что на профиле ТПВ образца Pd/ZrO₂ пик выделения накладывается на пик поглощения водорода. Следовательно, результат, приведенный в табл. 2 (0,05 мкмоль/г (Pd)), на самом деле представляет собой разность между количеством H₂, выделившим-

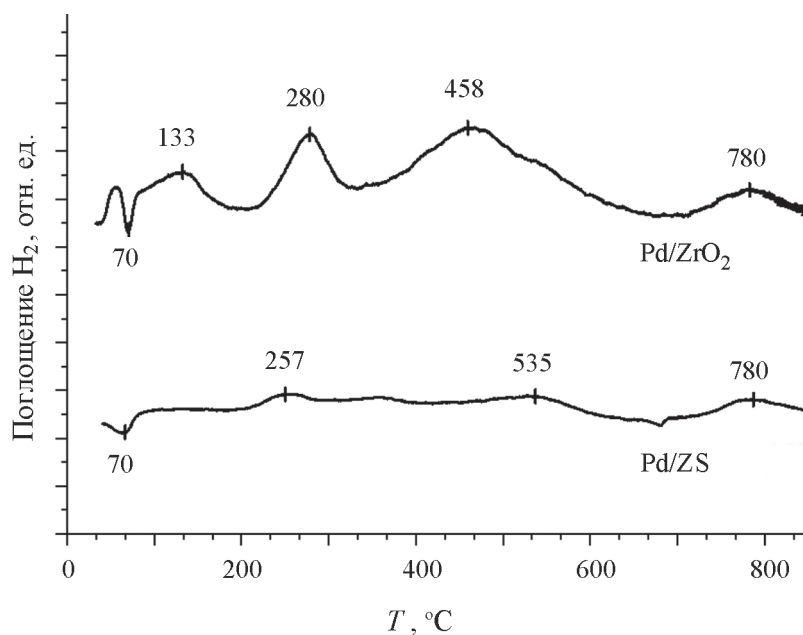


Рис. 5. Профили ТПВ катализаторов Pd/ZS и Pd/ZrO₂

ся и поглощенным при температуре примерно 70 °С, т.е. в реальности содержание PdH_y в этом образце в некоторой степени занижено. Согласно РФА, содержание относительно крупных частиц палладия (от 4 нм и более) существенно выше в составе катализатора Pd/ZrO₂. В катализаторе Pd/ZS крупных частиц палладия мало, так как выделение водорода в ходе разложения гидрида не превышает 2–3% от того количества, которое необходимо для полного восстановления PdO, содержащегося в навеске катализатора (табл. 2). Это наблюдение согласуется с данными РФА и ПЭМ для Pd/ZS.

Кроме пика разложения гидрида палладия, профиль ТПВ Pd/ZrO₂ содержит четыре пика поглощения водорода. Пик с максимумом в интервале от 30 до 200 °С, на фоне которого наблюдается отрицательный пик, относят к восстановлению PdO, слабо связанного с поверхностью; пики при 280 и 458 °С характеризуют восстановление PdO, более сильно связанного с поверхностью [22], вероятно, в контакте с кристаллическими модификациями ZrO₂. Сильное взаимодействие оксида палладия с ZrO₂ может быть обусловлено разными механизмами – формированием твердых растворов [23] или химическим взаимодействием палладия с поверхностью.

Т а б л и ц а 2

Поглощение/выделение водорода в разных температурных интервалах

Катализатор	$T_{\text{макс. пика}}, ^\circ\text{C}$	$n(\text{H}_2), \text{мкмоль/г (Pd)}$	$n(\text{H}_2)/n(\text{max}), \%^*$
Pd/ZrO ₂	70	-0,05	2,0
	133	0,14	5,7
	280	0,46	18,7
	458	1,42	58,0
	780	0,23	–
Pd/ZS	70	-0,06	3,0
	257	0,33	16,8
	535	0,16	8,1
	780	0,24	–

* Отношение наблюдаемого поглощения водорода $n(\text{H}_2)$ (мкмоль/г(Pd)) к количеству водорода, необходимому для полного восстановления PdO в образце (2,45 мкмоль/г(Pd)).

ными кислотными центрами оксида циркония с образованием связей Pd–O–Zr [24]. Высокотемпературный пик при температуре более 780 °С соответствует восстановлению диоксида циркония, а плечо при 530 °С – обратимой адсорбции водорода на носителе [25]. Некоторые авторы относили пики в интервале 200–300 °С к восстановлению поверхностного, а при 650–700 °С – решеточного кислорода в составе ZrO₂ с образованием анионных вакансий [26–28].

На профиле ТПВ образца Pd/ZS имеются малоинтенсивные пики с максимумами при 257 и 535 °С, связанные, вероятно, с восстановлением палладия, сильно взаимодействующего с носителем, и с обратимой адсорбцией водорода на носителе. Общая интенсивность пиков на профиле этого катализатора существенно ниже, чем для Pd/ZrO₂. Суммирование данных о поглощении водорода, представленное в табл. 2 дает 2,25 мкмоль/г (Pd) для Pd/ZrO₂ и только 0,73 мкмоль/г (Pd) для Pd/ZS. В первом случае эта величина близка к количеству водорода, необходимому для полного восстановления Pd, содержащегося в образце (2,45 мкмоль/г (Pd)), во втором случае она существенно ниже.

Результаты ТПВ показывают, что способность PdO к восстановлению сильно зависит от состава носителя. Палладий в составе Pd/ZS способен в более значительной степени (примерно 70%) восстанавливаться в очень мягких условиях

(30 °С) до начала эксперимента ТПВ. Это в некоторой степени обусловлено повышенной дисперсностью оксида палладия по сравнению с образцом Pd/ZrO₂. Однако низкая интенсивность пиков в интервале от 160 до 600 °С на профиле ТПВ Pd/ZS позволяет предположить, что палладий в этом образце практически не вступает в сильное взаимодействие с носителем. Значительное поглощение водорода в указанном интервале на профиле ТПВ Pd/ZrO₂ свидетельствует о более сильном взаимодействии палладия с носителем и меньшей дисперсности палладия, что согласуется с результатами РФА. В результате не более 8% PdO восстанавливается до начала ТПВ-эксперимента, а остальное количество – при более высоких значениях температуры в ходе ТПВ. Таким образом, данные ТПВ подтверждают более высокую дисперсность палладия в составе Pd/ZS и его более слабое взаимодействие с носителем ZS в результате разбавления диоксида циркония кремнеземом, для которого сильное взаимодействие с металлами не характерно [15].

Степень восстановления палладия на поверхности (табл. 3) определяли методом РФЭС по спектрам высокого разрешения Pd3d до и после восстановительной обработки, условия которой описаны выше. Энергия связи линии Pd3d_{5/2} для Pd⁰ и Pd²⁺ практически не зависит от типа носителя и мало меняется в результате восстановительных обработок (табл. 3). В невосстановленных

Т а б л и ц а 3

Значения энергии связи компонент Pd3d_{5/2} в РФЭС-спектрах, доли атомов палладия в разной степени окисления на поверхности катализаторов по данным РФЭС, атомные соотношения Zr:Pd и Si:Pd, рассчитанные по РФЭС-спектрам высокого разрешения

Образец	Условия восстановления	(Pd), ат.%,		E _{св.} , эВ		Атомное соотношение			
		Pd ⁰	Pd ²⁺	Pd ⁰	Pd ²⁺	Zr:Pd		Si:Pd	
						расчет	РФЭС	расчет	РФЭС
Pd/ZS	исходный	0	100	–	337,1	54	42	57	552
	<i>In situ</i> , 320 °С	96	4	335,2	–		47		499
	<i>Ex situ</i> , 30 °С	85	15	335,5	337,2		45		510
	после использования	78	22	335,3	337,0		19		228
Pd/ZrO ₂	исходный	0	100	–	336,9	86	114	–	–
	<i>In situ</i> , 320 °С	82	18	335,2	336,7		148		–
	<i>Ex situ</i> , 30 °С	49	51	335,1	337,0		113		–
	после использования	50	50	335,2	337,0		56		–

прекурсорах Pd⁰ отсутствует, однако даже мягкое восстановление приводит к его появлению на поверхности образцов (до 50% в составе Pd/ZrO₂ и еще больше в составе Pd/ZS). С повышением температуры восстановления доля Pd⁰ возрастает. Данные РФЭС подтверждают результаты ТПВ: в обоих образцах часть PdO довольно легко поддается восстановлению, однако способность палладия к восстановлению на поверхности ZS выше, чем на поверхности ZrO₂, так как после одинаковой обработки доля Pd⁰ выше для Pd/ZS (табл. 3). Результаты ТПВ и РФЭС свидетельствуют о более сильном взаимодействии палладия с носителем в составе Pd/ZrO₂ и о более высокой способности Pd²⁺ к восстановлению в составе Pd/ZS.

Для определения степени доступности палладия для адсорбции реагентов на основании данных РФЭС мы рассчитали соотношение Zr:Pd на поверхности катализаторов (табл. 3). Линии Zr3p и Pd3d в спектрах РФЭС накладываются, что снижает точность определения атомного содержания палладия в присутствии циркония. Поэтому для Pd/ZS рассчитали также отношение Si:Pd.

На поверхности Pd/ZrO₂ соотношение Zr:Pd в 1,5 раза превышает целевое, что свидетельствует о некоторой степени декорирования палладия носителем. Степень декорирования немного возрастает в результате *in situ* восстановительной обработки при 320 °С, что свидетельствует о миграции палладия с поверхности в объем образца. Мягкая восстановительная обработка при 30 °С не меняет отношение Zr:Pd.

Соотношение Zr:Pd на поверхности Pd/ZS близко к целевому, а соотношение Si:Pd почти на порядок превышает целевое. Оба соотношения мало меняются в ходе восстановительных обработок. Вероятно, палладий на поверхности этого катализатора погружен в аморфный силикагель в составе носителя ZS. Это должно снижать доступность палладиевых активных центров для адсорбции диклофенака и ухудшать каталитические свойства. Высокая степень восстановления Pd²⁺ до Pd⁰, достигаемая в ходе восстановительной обработки этого катализатора, свидетельствует о том, что водород легко проникает через поры носителя к палладиевым активным центрам.

Таким образом, с помощью комплекса физико-химических методов показано, что образец Pd/ZS по сравнению с Pd/ZrO₂ характеризуется более высокой дисперсностью частиц палладия, меньшим размером пор при значительно большей удельной поверхности, повышенной степенью восстановления палладия как после мягкой, так и после высокотемпературной предварительной обработки, что обусловлено менее сильным взаимодействием с носителем. Однако частицы палладия в составе Pd/ZS в значительной степени декорированы аморфным силикагелем.

Каталитические свойства в гидродехлорировании диклофенака

На рис. 6 представлены кинетические кривые ГДХ ДКФ в водном растворе в реакторе периодического действия на катализаторах, восстановленных в мягких условиях (30 °С).

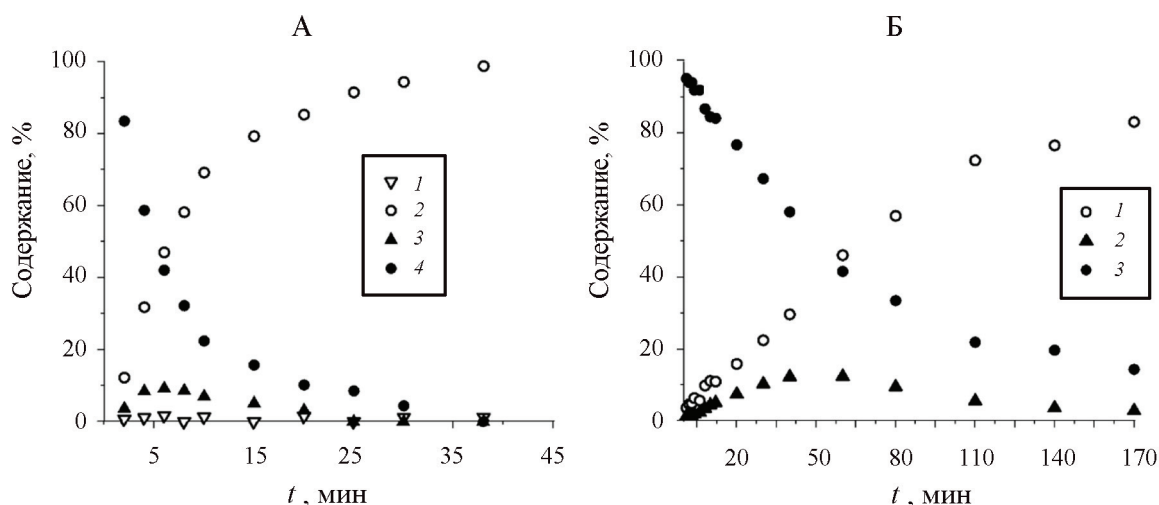
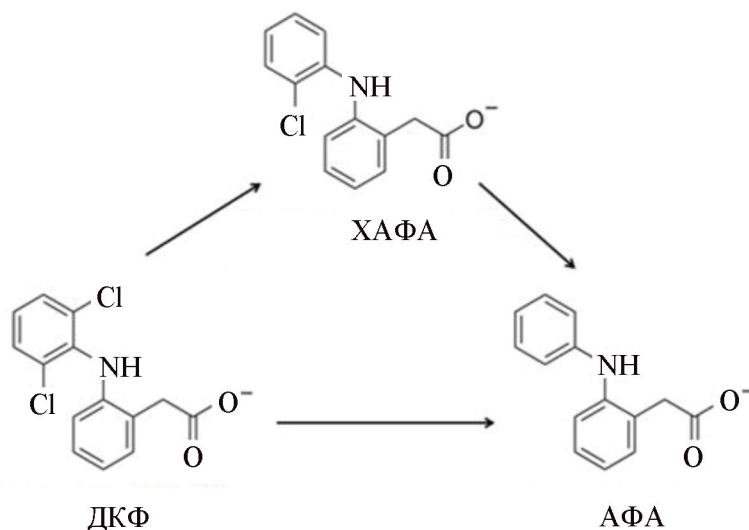


Рис. 6. ГДХ диклофенака в присутствии: А – Pd/ZrO₂ (1 – побочные продукты, 2 – АФА, 3 – ХАФА, 4 – ДКФ); Б – Pd/ZS (1 – АФА, 2 – ХАФА, 3 – ДКФ) после предварительного восстановления при 30 °С в течение 2 ч (реактор периодического действия, $m_{\text{кат.}} = 0,05$ г, СДКФ = 150 мг/л, $T = 30$ °С)

Схема гидродехлорирования натриевой соли диклофенака



Концентрация промежуточного продукта 2-(2-хлоранилино)-фенилацетата (ХАФА) проходит через максимум при значениях не выше 15%, а основным продуктом является 2-анилинофенилацетат (АФА), который появляется в реакционной смеси в самом начале каталитического эксперимента. Это позволяет предположить, что ГДХ ДКФ может протекать как последовательно, так и без десорбции продукта парциального ГДХ с поверхности катализатора, согласно схеме. В присутствии Pd/ZrO₂ наблюдалось незначительное образование

неидентифицированных продуктов с меньшим временем выхода по сравнению с АФА.

На рис. 7 показаны зависимости концентрации ДКФ от времени эксперимента в реакторе периодического действия на обоих катализаторах после низкотемпературного и высокотемпературного предварительного восстановления, а в табл. 4 представлены значения удельной каталитической активности в расчете на 1 моль палладия.

Видно, что скорость превращения ДКФ существенно выше на катализаторе Pd/ZrO₂ как после

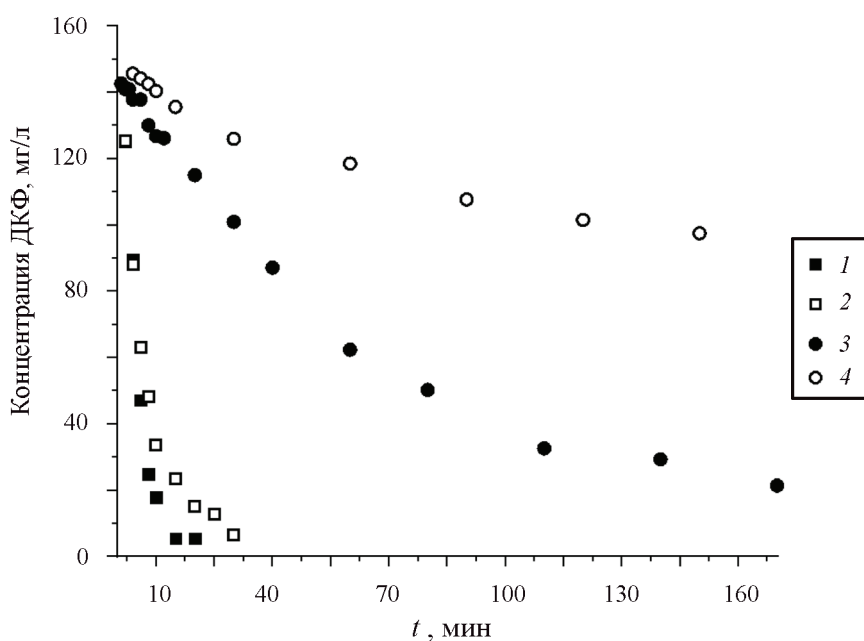


Рис. 7. ГДХ диклофенака в присутствии Pd/ZrO₂ (1, 2) и Pd/ZS (3, 4), предварительно восстановленных при 320 °С (1, 3) и 30 °С (2, 4) (реактор периодического действия, $m_{\text{кат.}} = 0,05$ г, $C_{\text{ДКФ}} = 150$ мг/л, $T = 30$ °С)

Т а б л и ц а 4

Удельная каталитическая активность Pd/ZS и Pd/ZrO₂ в реакторе периодического действия

Катализатор	Температура восстановления, °С	УКА, ч ⁻¹
Pd/ZrO ₂	30	914
	320	1003
Pd/ZS	30	65
	320	497

мягкого, так и после высокотемпературного восстановления. Восстановление при 320 °С обеспечивает получение более активного катализатора по сравнению с низкотемпературным, однако в случае Pd/ZrO₂ эта разница невелика. Наоборот, для Pd/ZS высокотемпературное восстановление значительно более эффективно, так как скорость реакции возрастает почти в 8 раз по сравнению с мягким восстановлением той же продолжительности.

Скорость превращения ДКФ определяется следующими факторами.

1. Адсорбционные свойства палладия и носителя. На основании pK_a диклофенака (около 4) [29], можно предположить, что он лучше адсорбируется на поверхности более основного носителя ZrO₂, чем на более кислом SiO₂ (изоэлектрическая точка примерно 6 и 3 соответственно) [13]. По некоторым данным, хлорорганические субстраты способны активироваться не только на палладии, но и на поверхности оксидного носителя, и там восстанавливаться активированным водородом, поступающим с активных центров по механизму спилловера [12].

2. Доступность палладия на поверхности для адсорбции реагентов (ДКФ и H₂). По данным табл. 1, размер пор у Pd/ZrO₂ вдвое выше, чем у Pd/ZS. Это может облегчать диффузию реагента в порах и отвод продуктов от активных центров. Кроме того, по данным РФЭС, в катализаторе Pd/ZS палладий в значительной степени декорирован носителем и плохо доступен для адсорбции реагентов, в отличие от Pd/ZrO₂, для поверхности и объема которого эти соотношения практически не различаются.

3. Содержание и дисперсность Pd. Результаты РФА, ПЭМ и косвенно данные ТПВ показали, что, как и ожидалось, увеличение $S_{\text{ВЕТ}}$ носителя за счет добавления оксида кремния обеспечивает повышенную дисперсность палладия в составе Pd/ZS по сравнению с Pd/ZrO₂. Небольшая разница в фактическом содержании Pd (несколько больше в Pd/ZrO₂), как показано в табл. 1, и различие в дисперсности палладия (меньше в Pd/ZrO₂) дей-

ствуют на каталитическую активность противоположным образом. Некоторые авторы [15, 30] полагают, что присутствие более крупных (более 5 нм) частиц способствует активации водорода, а более мелкие частицы палладия отвечают за адсорбцию и активацию диклофенака. По их мнению, более широкое распределение частиц палладия по размерам способствует повышенной эффективности катализаторов. Это наблюдение подтверждается в нашей работе, поскольку катализатор Pd/ZS содержит преимущественно мелкие частицы Pd, в нем доля крупных, согласно данным ТПВ, очень мала, что может служить одной из причин низкой активности этого катализатора в ГДХ диклофенака.

4. Степень восстановления палладия, которая определяется степенью его взаимодействия с носителем: сильное взаимодействие приводит к увеличению температуры восстановления Pd, т.е. снижает его способность к восстановлению в мягких условиях. Согласно ТПВ и РФЭС, Pd сильнее взаимодействует с носителем в составе Pd/ZrO₂. В литературе [31] отмечалось, что сильное взаимодействие палладия с носителем может быть выгодным для ГДХ из-за образования катионных форм Pd^{δ+}, способствующих адсорбции хлорсодержащих молекул. Для Pd/ZrO₂ характерно повышенное, по сравнению с Pd/ZS, содержание катионных форм. Но при этом критически важным является присутствие в работающем катализаторе достаточно большой фракции Pd⁰, на котором происходит активация H₂. На поверхности катализатора Pd/ZS после мягкого восстановления, по данным РФЭС, содержание Pd⁰ выше, однако скорость превращения ДКФ существенно ниже, чем на Pd/ZrO₂. Скорость реакции возрастает на восстановленных при 320 °С катализаторах, поверхность которых либо вообще не содержит Pd²⁺ (Pd/ZS), либо содержит его меньшую долю по сравнению с мягким восстановлением (Pd/ZrO₂). Следовательно, не присутствие Pd²⁺, а скорее расположение частиц палладия на поверхности носителя или в более широких порах ZrO₂ определяет улучшенные каталитические свойства Pd/

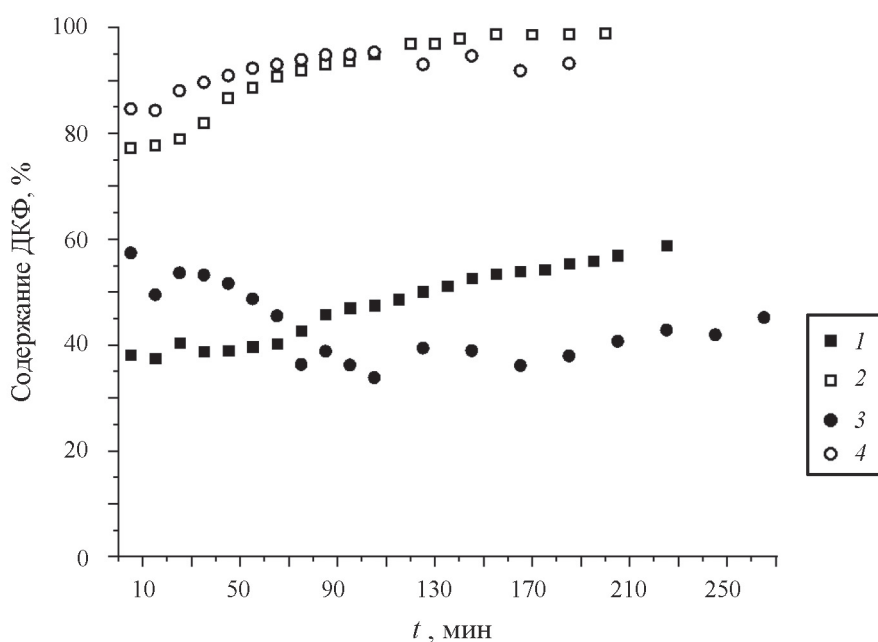


Рис. 8. ГДХ диклофенака в проточной системе на Pd/ZrO₂ (1, 2) и Pd/ZS (3, 4), предварительно восстановленных при 320 °С (1, 3) и 30 °С (2, 4) ($m_{\text{кат.}} = 0,1 \text{ г}$, $C_{\text{ДКФ}} = 75 \text{ мг/л}$, $T = 30 \text{ °С}$)

ZrO₂. Образование гидрида палладия, характерное в равной степени для обоих катализаторов, способно облегчать ГДХ за счет поставки активного водорода.

В ходе каталитических испытаний в периодической системе некоторое количество катализатора отбирали из реакционной смеси вместе с пробами для анализа. Взвешиванием пробирок после высушивания отобранной пробы мы определили, что с 10 пробами из реакционной среды уходит не более 10% от исходной загрузки катализатора. Анализ реакционной смеси после каталитического эксперимента методом ААС показал, что палладий из обоих катализаторов вымывается в раствор в незначительной степени (потери не превышали 1% от его исходного содержания).

Анализ методом РФЭС двух катализаторов, испытанных в ГДХ диклофенака в реакторе периодического действия после мягкого восстановления не показал присутствия линий хлора. Однако нужно учитывать, что на область спектра Cl2p-электронов накладывается область спектра характеристических потерь линии Zr3d, которого в обоих образцах много, поэтому чувствительность к определению хлора несколько снижается. После каталитических испытаний окислительное состояние палладия практически не меняется. Поэтому можно ожидать стабильной работы катализаторов в проточной системе.

Стабильность работы катализаторов определяли в проточной системе с неподвижным слоем катализатора. В этих экспериментах количество катализатора увеличили вдвое по сравнению с опытами в реакторе периодического действия, а концентрацию ДКФ снизили до 75 мг/л, что ближе к величинам, которые наблюдаются в реальных сточных водах. Результаты тестирования приведены на рис. 8.

На рис. 8 показано, что восстановление в мягких условиях не столь эффективно для получения стабильных катализаторов, как восстановление при 320 °С. После высокотемпературного восстановления катализаторы обеспечивают значительную конверсию ДКФ, причем в первые 75 мин катализатор Pd/ZrO₂ более активен по сравнению с Pd/ZS, как и при испытаниях в реакторе периодического действия. Однако далее он начал дезактивироваться и к концу эксперимента конверсия ДКФ заметно снизилась. Напротив, Pd/ZS постепенно разрабатывался и в течение последних 3 ч опыта обеспечивал конверсию ДКФ около 60%, что выше, чем в присутствии Pd/ZrO₂.

Кроме вымывания палладия в раствор, которое, как указано выше, происходит в незначительной степени, снижение каталитической активности в ходе испытаний может быть вызвано его хлорированием. В мягких условиях проведения реакции

агрегация частиц палладия вряд ли может служить причиной дезактивации.

В литературе описано стабилизирующее действие носителей SiO_2 [32] и ZrO_2 [16] на палладиевые катализаторы ГДХ, обусловленное сильной адсорбцией хлора, которая препятствует дезактивации активного компонента. Хотя в литературе отмечена более сильная адсорбция хлора на поверхности диоксида циркония по сравнению с SiO_2 , стабильность катализатора Pd/ZS может быть связана со значительно большей величиной удельной поверхности по сравнению с Pd/ZrO₂.

Кроме того, повышенная стабильность Pd/ZS может объясняться улучшенной способностью Pd^{2+} к восстановлению в реакционных условиях, обнаруженной методами РФЭС и ТПВ. Это препятствует дезактивации в результате образования хлорида при взаимодействии Pd^0 с хлором, выделяющимся в виде атомов или ионов при ГДХ диклофенака.

Полученные в настоящей работе результаты сравнили с данными из статьи [7] для катализатора 0,9%Pd/Al₂O₃. Расчет УКА по результатам каталитических испытаний в ГДХ ДКФ в реакторе периодического действия, приведенных в [7], дает величины 600 ч⁻¹ для катализатора после восстановления при 320 °С, и 460 ч⁻¹ после восстановления при 30 °С. Следовательно, катализатор Pd/ZrO₂ в этих условиях более эффективен по сравнению с 0,9%Pd/Al₂O₃ после восстановления обоими способами, а Pd/ZS несколько менее активен после высокотемпературного восстановления и существенно хуже работает после мягкого восстановления (табл. 4). В проточной системе в сравнимых условиях 0,9%Pd/Al₂O₃ обеспечивал более высокую степень превращения по сравнению с Pd/ZS и Pd/ZrO₂ (около 90%), она практически не менялась в течение 180 мин опыта. Более стабильный из исследованных в нашей работе катализатор Pd/ZS обеспечивал степень превращения ДКФ примерно 60% в течение 270 мин.

Сравнение с результатами работы [15], где исследовали каталитические свойства 1,1%Pd/SiO₂, затруднено отсутствием данных о навеске катализатора, которую использовали в эксперименте. Можно лишь отметить, что в присутствии этого катализатора степень превращения ДКФ не превышала 40% после 150 мин эксперимента в реак-

торе периодического действия, т.е. можно предположить, что его активность существенно ниже по сравнению с катализаторами, исследованными в нашей работе.

Таким образом, полученный в настоящей работе катализатор Pd/ZrO₂ более активен, но менее стабилен по сравнению с наиболее широко изученным [6, 8, 9] катализатором Pd/Al₂O₃.

Выводы

Катализатор Pd/ZrO₂ значительно более активен по сравнению с Pd/ZS в гидродехлорировании диклофенака в разбавленном водном растворе в реакторе периодического действия при 30 °С как после восстановления водородом при 30 °С, так и после высокотемпературного восстановления при 320 °С. Согласно РФА, ПЭМ и ТПВ, частицы палладия в Pd/ZrO₂ в среднем более крупные, а их распределение по размерам более широкое по сравнению с Pd/ZS. По данным РФЭС, содержание Pd^0 после обоих типов восстановительных обработок существенно выше на поверхности Pd/ZS за счет меньшей степени взаимодействия с носителем, однако декорирование палладия компонентами носителя, преимущественно SiO_2 , снижает доступность активных центров палладия для адсорбции реагентов в составе этого катализатора. К тому же малый размер пор Pd/ZS может создавать диффузионные затруднения для субстрата и продуктов. Таким образом, повышенная активность Pd/ZrO₂ обусловлена более широким распределением частиц палладия по размерам, а также лучшей доступностью палладия для адсорбции ДКФ из-за большего размера пор и меньшей степени погружения в носитель.

По данным ТПВ, Pd^{2+} в Pd/ZS восстанавливается в более мягких условиях по сравнению с Pd/ZrO₂ вследствие меньшего взаимодействия с носителем. Кроме того, носитель ZS способен удерживать значительное число адсорбированных атомов или ионов хлора на своей развитой поверхности. В результате Pd/ZS меньше подвержен дезактивации посредством хлорирования активного компонента и проявляет более высокую стабильность по сравнению с Pd/ZrO₂ в проточных условиях при сравнимой конверсии ДКФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dawson G.W., Mercer B.W. Hazardous Waste Management. N.Y., 1986. 532 p.
2. Vieno N., Sillanpää M. // Environment International. 2014. Vol. 69. P. 28.
3. Bessa V.S., Moreira I.S., Van Loosdrecht M.C., Castro P.M. // Environmen. Technol. 2021. Vol. 43. N 21. P. 1.
4. Myilsamy M., Mahalakshmi M., Subha N. // RSC Advances. 2016. Vol. 6. N 41. P. 35024.

5. Lokteva E., Golubina E., Likhobolov V., Lunin V. *Disposal of Chlorine-Containing Wastes / Chemistry Beyond Chlorine*. Elsevier, 2016. P. 559.
6. Nieto-Sandoval J., Munoz M., de Pedro Z.M., Casas J.A. // *J. Hazardous Materials Advances*. 2022. P. 100047.
7. Lokteva E.S., Shishova V.V., Maslakov K.I., Golubina E.V., Kharlanov A.N., Rodin I.A., Vokuev M.F., Filimonov D.S., Tolkachev N.N. // *Applied Surface Science*. 2023. Vol. 613. P. 156022.
8. Nieto-Sandoval J., Munoz M., de Pedro Z.M., Casas J.A. // *Separation and Purification Technology*. 2019. Vol. 227. P. 115717.
9. Munoz M., de Pedro Z.M., Casas J.A., Rodriguez J.J. // *Applied Catalysis A: General*. 2014. Vol. 488. P. 78.
10. Gómez-Quero S., Cárdenas-Lizana F., Keane M.A. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2008. Vol. 47. N 18. P. 6841.
11. Kowalewski E., Asztemborska M., Bonarowska M., Matus K., Śrębowata A. // *Catalysis Communications*. 2020. Vol. 143. P. 106056.
12. Hashimoto Y., Uemichi Y., Ayame A. // *Applied Catalysis A: General*. 2005. Vol. 287. N 1. P. 89.
13. Zhou J., Han Y., Wang W., Xu Z., Wan H., Yin D., Zheng S., Zhu D. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013. Vol. 134. P. 222.
14. Gampine A., Eyman D.P. // *Journal of Catalysis*. 1998. Vol. 179. N 1. P. 315.
15. Zawadzki B., Kowalewski E., Asztemborska M., Matus K., Casale S., Dzwigaj S., Śrębowata A. // *Catalysis Communications*. 2020. Vol. 145. P. 106113.
16. Aramendia M.A., Borau V., Garcia I.M., Jimenez C., Lafont F., Marinas A., Marinas J.M., Urbano F.J. // *J. Catalysis*. 1999. Vol. 187. P. 392.
17. Shao Y., Xu Z., Wan H., Chen H., Liu F., Li L., Zheng S. // *J. Hazardous Materials*. 2010. Vol. 179. N 1-3. P. 135.
18. Bae J.W., Lee J.S., Lee K.H., Jang E.J. // *Chemistry Lett*. 2002. Vol. 31. N 10. P. 1020.
19. Lokteva E.S., Shishova V.V., Tolkachev N.N., Kharlanov A.N., Maslakov K.I., Kamaev A.O., Kaplin I.Y., Savina I.N., Golubina E.V. // *Molecules*. 2020. Vol. 26. N 1. P. 141.
20. Lokteva E. S., Shishova V.V., Tolkachev N.N., Maslakov K.I., Kamaev A.O., Maksimov S.V., Golubina E.V. // *Mendeleev Communications*. 2022. Vol. 32. N 2. P. 249.
21. Sepúlveda J.H., Figoli N.S. // *Applied Surface Science*. 1993. Vol. 68. N 2. P. 257.
22. Gopinath R., Seshu Babu N., Vinod Kumar J., Lingaiah N., Sai Prasad P.S. // *Catalysis Lett*. 2008. Vol. 120. P. 312.
23. Narui K., Furuta K., Yata H., Nishida A., Kohtoku Y., Matsuzaki T. // *Catal. Today*. 1998. Vol. 45. N 1-4. P. 173.
24. Matsumura Y., Okumura M., Usami Y., Kagawa K., Yamashita H., Anpo M., Haruta M. // *Catalysis Lett*. 1997. Vol. 44. N 3-4. P. 189.
25. Querino P.S., Bispo J.R. C., do Carmo Rangel M. // *Catalysis Today*. 2005. Vol. 107. P. 920.
26. Vedyagin A.A., Volodin A.M., Kenzhin R.M., Chesnokov V.V., Mishakov I.V. // *Molecules*. 2016. Vol. 21. N 10. P. 1289.
27. Dong M., Li T., Xu J., Zhang T., Sun Y., Li N., Wu Z., Li J., Gao E., Zhu J., Yao Sh., Huang Y. // *Molecular Catalysis*. 2023. Vol. 537. P. 112936.
28. Vera C.R., Pieck C.L., Shimizu K., Parera J.M. // *Applied Catalysis A: General*. 2002. Vol. 230. P. 137.
29. Lara-Pérez C., Leyva E., Zermelo B., Osorio I., Montalvo C., Moctezuma E. // *Environmental Earth Sciences*. 2020. Vol. 79. N 11. P. 277.
30. Kowalewski E., Asztemborska M., Bonarowska M., Matus K., Śrębowata A. // *Catalysis Communications*. 2020. Vol. 143. 106056 ([https:// doi.org/10.1016/J.CATCOM.2020.106056](https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2020.106056)).
31. Seshu Babu N., Lingaiah N., Gopinath R., Sankar Reddy P.S., Sai Prasad P.S. // *J. Physical Chemistry*. 2007. Vol. 111. P. 6447.
32. Benites J.L., Del Angel G. // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 2000. Vol. 70. P. 67.

Информация об авторах

Вера Валерьевна Шишова – аспирант Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии (vshishova@bk.ru);

Екатерина Сергеевна Локтева – профессор Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии, докт. хим. наук (LES@kge.msu.ru);

Григорий Сергеевич Максимов – студент Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии (grigoriymaksimov576@gmail.com);

Константин Игоревич Маслаков – ст. науч. сотр. Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии, канд. физ.-матем. наук (nonvitas@gmail.com);

Игорь Юрьевич Каплин – науч. сотр. Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии, канд. хим. наук (kaplinigormsu@gmail.com);

Сергей Владимирович Максимов – вед. инженер Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии, канд. хим. наук (irber@yandex.ru);

Елена Владимировна Голубина – доцент Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии, канд. хим. наук (golubina@kge.msu.ru).

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 30.03.2023;
одобрена после рецензирования 12.05.2023;
принята к публикации 14.11.2023.