

реакционной смеси реакторе позволит селективно удалять низкооктановые непревращенные парафиновые углеводороды с увеличением октанового числа продукта — риформинг-бензина на 3—5 пунктов.

## Литература

1. Постановление Правительства Российской Федерации от 27 февраля 2008 г. № 118, г. Москва «Об утверждении технического регламента «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту».
2. *Maesen T.L.M., Beerdsen E.* // Journal of Catalysis. 2006. Vol. 273. P. 278.
3. *Chen N.G.* // Oil and Gas J. 1968. № 47. P. 154.
4. Пат. 3379640 (США), 3844934 (США), 3849290 (США).
5. *Георгиевский В.Ю., Маслянский Г.Н., Розенблит А.Б.* // Химия и технология топлив и масел. 1979. № 10. С. 14.
6. *Бровко В.Н., Бурсиан Н.Р., Варшавский О.М.* // Химия и технология топлив и масел. 1991. № 11. С. 2.
7. *Meier W.M., Olson D.H.* // Atlas of zeolite structure types. Butterworths. London, 1987. P. 167.
8. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. С. 310.
9. *Rouquerol J., Avnir D., Everett D.H.* et.al. // Pure & Appl. Chem. 1994. Vol. 66. № 8. P. 1739.
10. *Дубинин М.М.* Адсорбция и пористость. М.: Изд. ВАХЗ, 1972. С. 126.
11. *Белый А.С., Смоликов М.Д., Фенелонов В.Б., Гаврилов В.Ю., Дуплякин В.К.* // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 3. С. 703.
12. *Белый А.С., Смоликов М.Д., Фенелонов В.Б., Гаврилов В.Ю., Дуплякин В.К.* // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 6. С. 1414.
13. *Drozdov V.A., Doronin V.P., Sorokina T.P., Smolikov M.D., Kireeva T.V.* // In: Abstracts (Part I) Russian-Korean Seminar on Catalysis, N-sk. 1995. P. 67.
14. *Гринберг А.А.* Введение в химию координационных соединений. М.: Химия, 1966. С. 682.
15. *Жданов С.П., Хвощев С.С., Самулевич Н.Н.* Синтетические цеолиты. М.: Химия, 1981. С. 261.
16. *Брек С.* Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1987. С. 778.

УДК 544.478.023.5; 544.476.2;  
544.473-039.63

## ПЕРЕРАБОТКА КОМПОНЕНТОВ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ НА МАССИВНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2012 г. **Ю.И. Бауман,  
И.В. Мишаков, А.А. Ведягин,  
С.В. Дмитриев, М.С. Мельгунов,  
Р.А. Буянов**

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

### Введение

Производство хлорорганических соединений является одним из наиболее многотоннажных в химической промышленности. Оно потребляет до 75 % всего производимого хлора. При этом (в мировом масштабе) образуются миллионы тонн хлорорганических отходов (ХОО) [1]. Почти все они чужеродны природе (ксенобиотики), токсичны, кан-

церогенны и способны к накоплению в пищевых цепочках [2].

Вследствие этого на протяжении последних десятилетий в мире ведутся многочисленные исследования и разработки методов уничтожения ХОО или их переработки в полезные продукты. Поток публикаций и патентов на эту тему в мировой на-

учно-технической литературе столь велик, что практически не поддается обстоятельному рассмотрению даже в виде монографического обзора. Так, в 1996 г. в Институте катализа СО РАН был подготовлен аннотированный указатель публикаций по этой проблеме всего за 5 лет и лишь на основе бюллетеня ВНИИПИ «Изобретения стран мира» и российского журнала «Химия» [3]. Он содержал около 380 ссылок, что составило малую часть публикаций. Поэтому здесь мы ограничимся лишь тем, что перечислим методы (термические, адсорбционные, химические, физические, каталитические и биохимические), посредством которых предпочтительно ведутся исследования по утилизации ХОО. Каждый из методов имеет свои недостатки, что и делает актуальным продолжение работ по данной проблеме.

Исследования последних лет позволяют отдать предпочтение каталитическим способам. Определенные успехи достигнуты при использовании метода каталитического гидродехлорирования ХОО на Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе в производстве винилхлорида [4] и метилхлорида [5]. Гидродехлорированию подвергались смеси 1,1,2-трихлорэтана, 1,2-дихлорэтана, перхлорэтилена, трихлорэтилена, а также метилхлорида, хлороформа, тетрахлорида углерода и др.

В предлагаемой статье изложены результаты исследований утилизации ХОО методом их каталитического разложения с образованием полезных продуктов: HCl и углеродных наноразмерных волокон (УНВ). При этом рассмотрены возможность и условия применения нового типа катализаторов в виде массивных металлов VIII подгруппы и их сплавов. Интерес к этим системам обусловлен тем, что способ получения таких катализаторов основан на принципе самоорганизации, происходящей под воздействием реакционной среды. Направлен-

ный процесс углеродной эрозии массивных сплавов приводит к формированию однородных по размеру активных центров роста УНВ, отличающихся высокой производительностью по углеродному продукту.

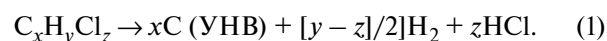
## Основные представления о механизме каталитического разложения углеводородов с образованием УНВ

В настоящее время механизм каталитического разложения углеводородов с образованием УНВ расшифрован и получил название «механизм карбидного цикла» [6, 7]. Процесс состоит из двух стадий:

1. *Химическая стадия:* каталитическое разложение углеводорода на углерод и водород через промежуточные поверхностные карбидоподобные соединения на некоторых гранях дисперсных частиц металлов подгруппы железа, их композиций и сплавов с некоторыми другими металлами. Грани с более выраженными каталитическими функциями, на которых происходит разложение углеводородов, названы «лобовыми».

2. *Физическая стадия:* диффузионный перенос атомов углерода через объем металлической частицы от «лобовой» грани к «тыльной», образование на ней зародышей графитовой фазы с последующим ростом УНВ с разными кристаллографическими и морфологическими характеристиками.

Было показано, что механизм карбидного цикла реализуется также в ходе разложения хлорпроизводных углеводородов [8, 9]. В общем виде уравнение каталитического разложения таких углеводородов и формирования фазы углерода (УНВ) можно представить в виде:



Из этого следует, что для протекания процесса необходимо, чтобы дисперсные металлические частицы катализатора обладали открытыми и доступными лобовыми и тыльными гранями, на которых реализуются обе упомянутые стадии.

Ранее было установлено, что функционирование «механизма карбидного цикла» на дисперсных частицах металлов, в зависимости от их состава, ограничено определенными размерами частиц (3–1000 нм) [10]. Такие дисперсные системы получают соответствующими методами синтеза: соосаждением из растворов, нанесением на инертные носители, механохимическим диспергированием и др.

**Бауман Ю.И.** – инженер группы мембранно-каталитических процессов (ГМКП). Тел.: (383) 326-97-70. E-mail: bauman@catalysis.ru

**Мишаков И.В.** – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, руководитель группы МКП. Тел.: (383) 326-94-06. E-mail: mishakov@catalysis.ru

**Ведягин А.А.** – канд. хим. наук, науч. сотрудник ГМКП. Тел.: (383) 330-87-67. E-mail: vedyagin@catalysis.ru

**Дмитриев С.В.** – лаборант-исследователь в ГМКП. Тел.: (383) 326-96-70. E-mail: ds24.mnp@gmail.com

**Мельгунов М.С.** – канд. хим. наук, зав. лабораторией исследования текстуры катализаторов. Тел.: (383) 330-92-55, 326-97-97. E-mail: max@catalysis.ru

**Буянов Р.А.** – д-р. хим. наук, советник РАН. Тел.: (383) 326-95-02. E-mail: buyanov@catalysis.ru

Из изложенного следует, что применение в качестве катализаторов массивных металлов требует их предварительной активации. Иными словами, необходимо диспергировать их поверхностный слой, чтобы возникающие при этом дисперсные частицы обладали как лобовыми, так и тыльными свободными участками поверхности.

### Экспериментальная часть

В качестве массивных металлических катализаторов были использованы никелевая лента (чистота 99,99 %), нихром (проволока диаметром 0,1 мм) марки Н80Х20 (сплав 80 % никеля и 20 % хрома) и хромель (проволока диаметром 0,3 мм) — сплав 90 % никеля и 10 % хрома. Предварительная обработка металлических образцов, т.е. их активация, осуществлялась в 2 вариантах: кислотным травлением (обработка смесью концентрированных кислот HCl и HNO<sub>3</sub> (3 : 1) в течение 3 мин) либо окислительно-восстановительной обработкой (поочередное окисление в потоке воздуха и восстановление в потоке водорода при 600 °С, 3 цикла).

Кинетические исследования процесса образования углеродных волокон в результате каталитического разложения 1,2-дихлорэтана (ДХЭ) проводили в проточном кварцевом реакторе, оснащенный микровесами Мак-Бена [11]. Катализатор загружался в виде кусочка проволоки, закрученной в спираль, навеска составляла 3,0±0,1 мг. Состав исходной реакционной смеси: аргон, насыщенный парами ДХЭ (7 об. %), и избыток водорода (38 об. %), необходимый для стабильной работы катализатора. Измерения проводили в температурном интервале 550—700 °С. Массу образца контролировали каждые 2 мин. Сравнение активности катализаторов проводилось по скорости накопления и максимальному выходу углеродного продукта, образующегося за счет разложения ДХЭ. Закончив эксперимент, образцы охлаждали в потоке аргона до комнатной температуры.

Вторичную структуру и морфологию образцов изучали на растровом электронном микроскопе JSM-6460. Прибор предназначен для исследования образцов в интервале от 5х до 300000х.

Микроснимки просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения получены с использованием прибора JEM-2010СХ (ускоряющее напряжение — 100 кВ, разрешение 1,4 Å по линиям), совмещенного с приставкой для энергодисперсионного микроанализа (ЭДА).

### Обсуждение результатов

Проведенные ранее исследования показали, что для процесса каталитического разложения ДХЭ на массивных металлах и их сплавах характерен «индукционный период» (ИП) [12]. На рис. 1, а ИП представлен в виде начального отрезка времени, в течение которого прирост массы образца не наблюдается. Для сокращения продолжительности индукционного периода были применены 2 способа активации массивных катализаторов — кислотное травление и окислительно-восстановительная обработка.

Оба способа обработки приводят к предварительной грубой реконструкции поверхности сплава (металла) и сокращению ИП. Так, изменение структуры поверхности массивных сплавов под действием кислот происходит за счет растворения элементов, входящих в их состав. Из-за разной химической природы элементов они вытравливаются с разной скоростью, что приводит к изменению состава сплава в приповерхностных слоях и образованию «каверн». Однако в результате обработки поверхности сплава происходит частичная потеря активного компонента, что является серьезным недостатком метода. Окислительно-восстановительная активация (ОВ-активация) вызывает образование микродоменов на поверхности массивного сплава. Такой тип обработки не изменяет состав сплавов и представляется наиболее перспективным. В результате кислотной обработки поверхности индукционный период сокращается с 3 ч до 40 мин (рис. 1, б), а пос-

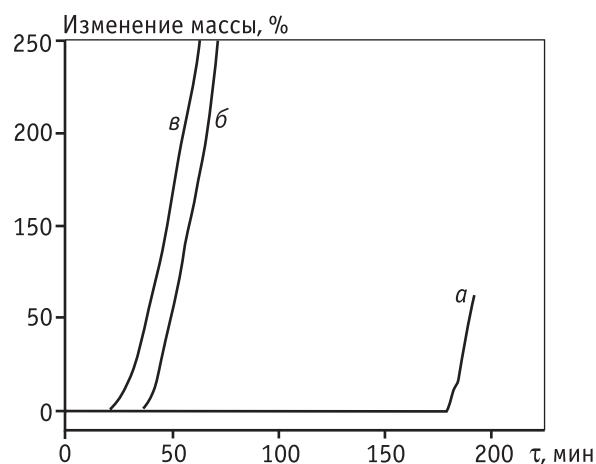
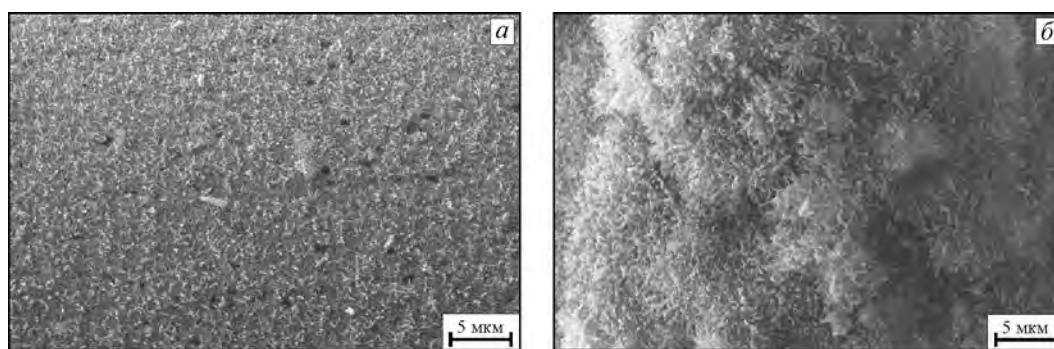
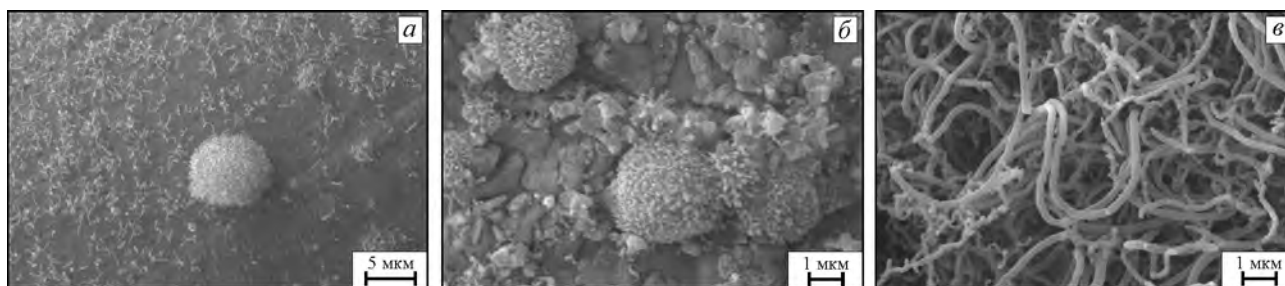


Рис. 1. Влияние условий активации поверхности никель-хромового сплава на скорость разложения ДХЭ: без предварительной активации (а); обработка смесью кислот (б); ОВ-активация (в)



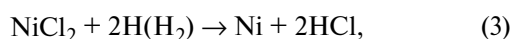
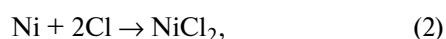
**Рис. 2.** Снимки СЭМ поверхности никрома после 16-минутного контакта с парами ДХЭ при 550 °С: необработанная (а); после ОВ-активации (б)



**Рис. 3.** Снимки СЭМ поверхности никрома (а) и никелевой ленты (б) после 12-минутного контакта с ДХЭ и конечного продукта (в), образующегося за 2 ч при 550 °С

ле ОВ-активации процесс интенсивного образования углеродного продукта на массивных катализаторах начинается уже через 20 мин (рис. 1, в), т.е. продолжительность ИП сокращается практически на порядок.

На рис. 2 приведены снимки СЭМ, подтверждающие роль стадии активации. Во время ИП происходит реконструкция поверхностного слоя сплава с образованием дисперсных частиц металла — доменов, обладающих комплексом свойств, необходимых для реализации механизма карбидного цикла. Такая самоорганизация активных доменов происходит в результате протекания на поверхности металла двух реакций:



где источником хлора является первичная реакция взаимодействия дихлорэтана (или другого хлорорганического соединения) с никелевым сплавом. На рис. 3 приведены снимки СЭМ активированных поверхностей образцов во время ИП (рис. 3, а, б) и после разложения хлоруглеводородов с образованием УНВ (рис. 3, в).

Для определения зависимости скорости разложе-

ния ДХЭ от концентрации хрома в сплаве с никелем были испытаны никелевая лента, никром и хромель. В табл. 1 представлена зависимость выхода углеродного продукта от содержания хрома в сплаве с никелем. Как видно из данных, хром в составе исходного сплава оказывает решающее влияние на стабильность работы катализатора, что позволяет достигать значительно большего выхода углеродного продукта в пересчете на 1 г металла (катализатора).

Из табл. 1 также следует, что появление хрома в составе массивного никелевого сплава увеличивает продолжительность ИП с 20 до 40 мин. Однако вместе с этим наблюдается существенное увеличение каталитической активности частиц (центров роста УНВ), образующихся в результате углеродной эрозии массивного сплава Ni—Cr.

Доказательством этого утверждения служат данные, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), показанные на рис. 4. На снимках образцов УНВ, полученных из 1,2-дихлорэтана на никелевой ленте (а) и сплаве никеля с 20 % хрома (б), видно, что они содержат значительное количество металлических сплавных частиц. Размер образующихся частиц — 100—300 нм. Они выступают в качестве активных центров роста углеродных наноструктур. В табл. 2 приведены данные

Таблица 1

**Зависимость выхода углеродного продукта при разложении ДХЭ от концентрации хрома в сплаве с никелем**

Состав катализатора, %	Содержание хрома, мас. %	Индукционный период, мин	Выход УНВ, г/г катализатора
Ni – 99,99	0	20	2,3
NiCr (хромель)	10	25	3,5
NiCr (нихром)	20	40	39

Примечание. Температура – 550 °С, время разложения – 7 ч, исходная смесь: 7 об. % ДХЭ, 38 об. % H<sub>2</sub>, остальное – аргон.

Таблица 2

**Состав частиц, образованных из никель-хромового сплава Н80Х20 в процессе разложения 1,2-дихлорэтана при 550 °С**

Тип частиц	Содержание атомов элементов, %			
	Cl	Fe	Cr	Ni
Активные	1,3	1,5–3,0	0,3–0,9	98,7
Неактивные	2,8	4,7	85,3	7,2

Примечание. Данные ЭДА.

энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДА) по составу частиц, образующихся из никель-хромового сплава.

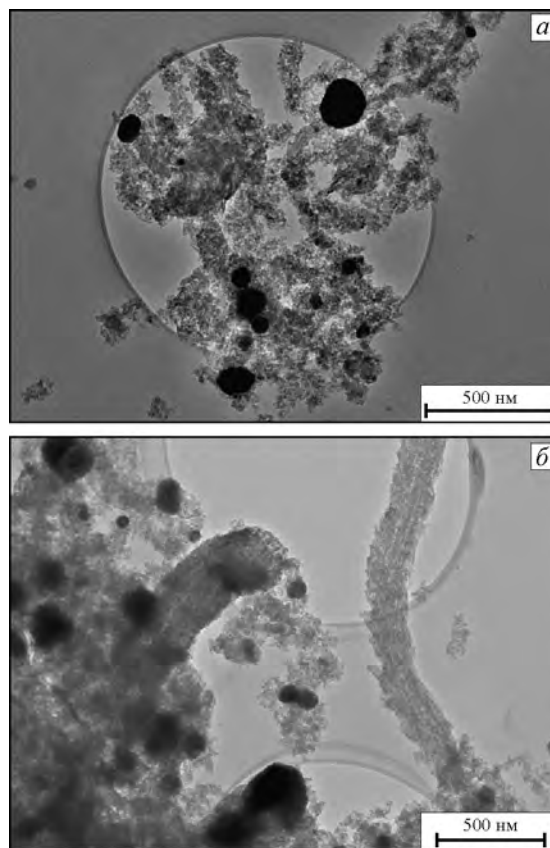
На основании представленных данных можно утверждать, что под влиянием агрессивной среды происходит не просто эрозия поверхности нихрома, но его диспергирование и перераспределение химического состава, сопровождающееся «выходом» активного никеля из состава сплава. В результате компоненты сплава Н80Х20 перераспределяются с образованием 2 типов металлических частиц:

1. *Активные частицы.* Содержат в основном никель с примесью железа и хрома. На активных частицах протекает разложение ДХЭ с образованием углеродных волокон.

2. *Неактивные частицы.* Эти частицы обогащены хромом с примесью железа и никеля. Они не связаны с углеродными нановолокнами и не участвуют в их синтезе.

Анализ газовой фазы показал отсутствие паров каких-либо хлоруглеводородов, что означает их полное превращение на массивных катализаторах. В состав основных газовых продуктов входят хлороводород и метан, образующийся в результате частичного гидрирования (метанирования) углеродного продукта в условиях избытка водорода.

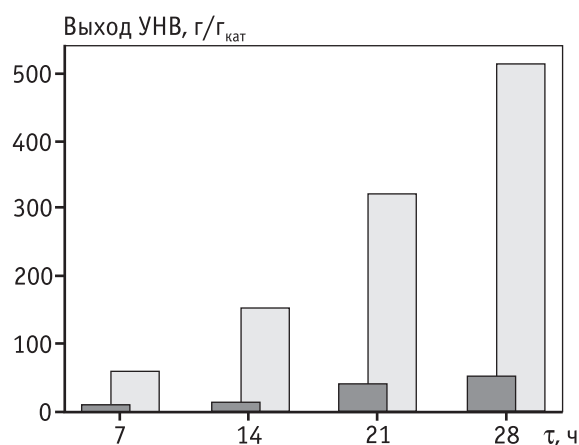
Результаты ресурсных испытаний (см. рис. 5) по-



**Рис. 4.** Снимки ПЭМ углеродного продукта, полученного при 550 °С на никелевой фольге (а) и нихrome (б)

казали, что частицы никеля, содержащие в своем составе Cr, активнее и более устойчивы к дезактивации, чем частицы, образованные из массивного никеля. Представленная диаграмма иллюстрирует, насколько никель-хромовый сплав (Н80Х20) активнее массивного никеля. Так, если в случае массивного никеля выход углеродного продукта за 28 ч составляет около 50 г/г катализатора, то для нихрома он превышает 400 г/г катализатора.

Следует отметить, что нанесенные Ni-катализаторы, разрабатываемые для процесса переработки



**Рис. 5.** Зависимость выхода УНВ от времени в процессе разложения ДХЭ на никелевом (темная заливка) и никель-хромовом (светлая заливка) массивных катализаторах при 550 °С за 28 ч

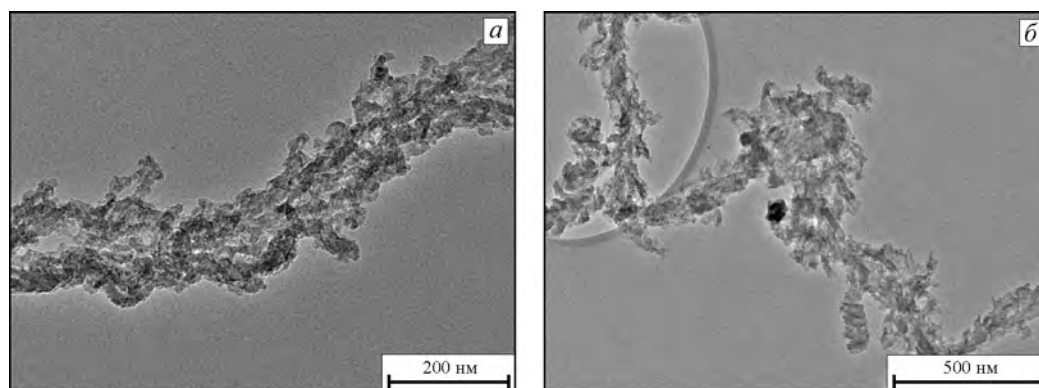
ДХЭ с образованием УНВ, также проигрывают в активности массивным сплавам (табл. 3).

Видно, что активность катализаторов на основе массивных сплавов (металлов) в несколько раз превышает таковую для нанесенных Ni-катализаторов в разложении 1,2-дихлорэтана с получением УНВ. Выход

нановолокон на катализаторах, полученных методами соосаждения гидроксидов и механохимической активации, в несколько раз меньше выхода углеродного продукта, полученного на массивных катализаторах.

Использование в качестве катализатора массивного сплава упрощает технологию его приготовления, а отсутствие в составе катализатора традиционных инертных носителей упрощает процедуру очистки УНВ от примесей фрагментов катализатора.

Снимки ПЭМ углеродного продукта, полученного при разложении ДХЭ на массивных металлах (рис. 6), показали, что в данных условиях образуются так называемые «перистые» углеродные нановолокна, обнаруженные нами ранее на нанесенных катализаторах Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [9]. Углеродные волокна перистой морфологии характеризуются крайне неупорядоченной, фрагментированной структурой и обладают высокой удельной поверхностью (до 400 м<sup>2</sup>/г). Такой продукт рассматривается в качестве перспективной добавки, повышающей физико-механические характеристики различных композиционных материалов (прочность, устойчивость к истиранию) или придающей им новые свойства (например, электропроводность).



**Рис. 6.** Снимки ПЭМ углеродного продукта, полученного на массивных катализаторах при разложении 1,2-дихлорэтана

Таблица 3

**Выход углеродного продукта, полученного при разложении ДХЭ за 4 ч при 600 °С на массивных сплавах и нанесенных Ni-катализаторах**

Катализатор	Метод приготовления	Состав катализатора, %	Выход УНВ, г/г катализатора
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Соосаждение	Ni – 90, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 10	7,8
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	МХА	Ni – 90, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 10	2,4
Ni–Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	МХА	Ni – 78, Cu – 12, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 10	2
Ni (массивный металл)	Самодиспергирование	Ni – 99,99	20
Ni–Cr (массивный сплав)	То же	Ni – 80, Cr – 20	90

## Выводы

1. Предложен способ переработки хлорорганических отходов с получением углеродных нановолокон на катализаторах нового типа, представляющих собой массивный металлический никель и его сплавы с хромом — нихром (сплав 80 % никеля и 20 % хрома) и хромель (90 % никеля и 10 % хрома).

2. Изучены особенности процесса каталитического разложения 1,2-дихлорэтана на массивных никелевых катализаторах. Показана необходимость и предложены способы предварительной активации поверхности массивных катализаторов — кислотное травление и окислительно-восстановительная обработка.

3. Показана диспергирующая и стабилизирующая роль хрома в составе никель-хромовых массивных катализаторов, изучена зависимость каталитических свойств от содержания хрома: наиболее высокий выход УНВ получен на нихроме.

4. Проведены сравнительные испытания никелевых катализаторов в процессе каталитического разложения 1,2-дихлорэтана с образованием углеродных нановолокон. Показаны преимущества массивных металлических катализаторов над никелевыми системами, приготовленными методами соосаждения и механохимической активации.

*Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ (проект №МК-3711.2011.3) и проекта ОХНМ РАН (№ 5.2.2).*

*Авторы благодарны А.Н. Серковой и В.И. Зайковскому за помощь в исследованиях методами электронной микроскопии.*

## Литература

1. Воронков М.Г., Татарова Л.А., Трофимова К.С., Верховина Е.И., Халиуллин А.К. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2001. № 9. С. 393.
2. Карташов Л.М., Коблов А.А., Ткач Д.В. // *Вестник МИТХТ*. 2007. № 6. Т. 2. С. 35.
3. Методы обезвреживания хлорорганических соединений. Аннотированный указатель. Гос. научный центр «Институт катализа СО РАН». Новосибирск. 1996.
4. Карташов Л.М., Трегер Ю.А., Флид М.Р., Коблов Л.А., Калюжная Т.А. // *Катализ в промышленности*. 2009. № 3. С. 23.
5. Карташов Л.М., Розанов В.Н., Трегер Ю.А., Флид М.Р., Калюжная Т.А., Ткач Д.В. // *Катализ в промышленности*. 2010. № 3. С. 36.
6. Чесноков В.В., Буянов Р.А. // *Успехи химии*. 2000. № 7. С. 675.
7. Буянов Р.А., Чесноков В.В. // *Катализ в промышленности*. 2006. № 2. С. 3.
8. Мишаков И.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А. // *Докл. Акад. наук*. 2002. Т. 386(1). С. 33.
9. Мишаков И.В., Буянов Р.А., Зайковский В.И., Стрельцов И.А., Ведягин А.А. // *Кинетика и катализ*. 2008. Т. 49. № 6. С. 916.
10. Буянов Р.А., Чесноков В.В. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 1995. Т. 3. С. 177.
11. Мишаков И.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А., Пахомов Н.А. // *Кинетика и катализ*. 2001. Т. 42. № 4. С. 598.
12. Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Буянов Р.А., Ведягин А.А., Володин А.М. // *Кинетика и катализ*. 2011. Т. 52. № 4. С. 557.