

УДК: 66.097.3 : 661.898

© 1992 г.

## СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ПРИГОТОВЛЕНИЮ КАТАЛИЗАТОРОВ «ПАЛЛАДИЙ НА УГЛЕ»

*Семиколонов В. А.*

Обсуждены способы приготовления нанесенных палладиевых катализаторов на углеродных носителях. Рассмотрены особенности строения пористых углеродных материалов, способы регулирования их структурных и физико-химических характеристик, методы нанесения палладия на углеродный носитель и отдельные стадии процесса приготовления катализаторов.

Библиография — 74 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	320
II. Строение углеродных носителей	321
III. Способы нанесения палладия на углеродный носитель	323

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие производства продуктов органического синтеза, в том числе мономеров, красителей, лекарственных препаратов, биологически активных веществ и различных ценных полупродуктов вызвало в последнее десятилетие значительный интерес исследователей к созданию высокоселективных катализаторов тонкого органического синтеза. Катализаторы Pd/C нашли широкое применение в процессах тонкого органического синтеза. Основанием для этого явилась богатая каталитическая химия палладия, включающая практически весь спектр процессов гидрирования, изомеризации, дегидрирования и гидрогенолиза [1–3], а также широкий ассортимент активных углей с развитой пористой структурой и их доступность.

Состав этих катализаторов очень прост. В него входят всего два компонента — металлический палладий и углеродный носитель. Однако, варьируя структурные характеристики палладия (дисперсность, форму частиц, распределение по зерну носителя) и углеродного носителя (размер гранул, пористость, удельную поверхность и т. д.), удается создать целый набор катализаторов для широкого круга процессов [4].

Десятки патентов, в которых описаны способы получения катализаторов Pd/C, не дают ответа на вопросы о том, какие физико-химические процессы происходят на каждой стадии их приготовления и каким образом этими процессами можно управлять.

Хотя имеющиеся обзоры [5, 6] и опубликованные в последнее время фундаментальные исследования [7–15] отчасти проливают свет на строение катализаторов Pd/C, тем не менее надежных способов их целенаправленного конструирования все еще не существует.

Разработка научных основ приготовления катализаторов должна способствовать выяснению факторов, определяющих их свойства, и способов

управления этими факторами. Наиболее существенными характеристиками катализаторов Pd/C являются следующие:

- текстура углеродного носителя,
- размер и структура нанесенных частиц палладия,
- распределение частиц палладия по поверхности носителя.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению современных способов получения катализаторов Pd/C и анализу процессов, протекающих на отдельных стадиях их приготовления.

## II. СТРОЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

Строение углеродных носителей и основные способы их получения описаны в монографиях и обзорах [16–21]. Пористые углеродные материалы, обычно используемые в качестве носителей катализаторов, относятся к классу углеграфитовых материалов, состоящих преимущественно из  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода, имеющих определенную упорядоченность расположения в пространстве (протяженные сетки или микрокристаллиты).

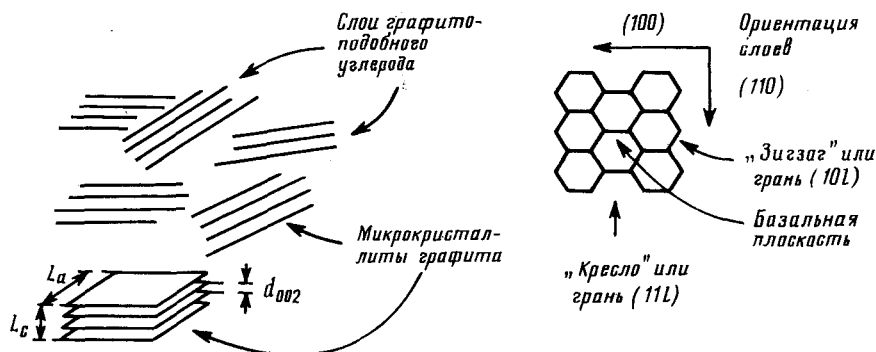


Рис. 1. Схематическое изображение микроструктуры углеродных носителей (по данным [17])

Строение углеродных носителей представлено на рис. 1. Размеры микрокристаллитов графита могут изменяться в пределах  $L_a=0,7\div10,0$  нм и  $L_c=0,9\div6,0$  нм в зависимости от природы используемого сырья и условий его карбонизации [17, 18]. Высокотемпературное прокаливание углеродных материалов позволяет увеличить степень кристалличности углерода, т. е. увеличить параметры  $L_a$  и  $L_c$  и уменьшить межплоскостное расстояние  $d_{002}$  до величины, близкой к его значению для графита (0,3354 нм) [18].

В большинстве углеродных носителей микрокристаллиты углерода ориентированы на поверхности случайным образом (рис. 2, а). Вместе с тем существуют приемы целенаправленной ориентации базальных или торцевых граней микрокристаллитов. В частности, отложение пиролитического углерода на твердой подложке способствует преимущественному выходу на поверхность базальных граней микрокристаллитов графита [22–24] (рис. 2, б). Пиролиз углеводородов на частицах катализатора (Ni, Fe) приводит к образованию углеродных волокон и в этом случае на поверхность преимущественно выходят торцевые грани [25] (рис. 2, в).

Химическая природа поверхностных группировок оказывает большое влияние на адсорбционное взаимодействие активного компонента с углеродным носителем. Наибольший интерес для приготовления нанесенных катализаторов представляют поверхностные кислородные группировки.

Многочисленные данные, касающиеся идентификации и изучения свойств таких группировок, содержатся в работах [16, 26–31]. В соответствии с классификацией [28] на поверхности углеродных носителей присутствуют главным образом кислородные группировки четырех типов, различающиеся по кислотности (рис. 3).

Общую концентрацию поверхностных кислородных группировок можно увеличить (уменьшить), прокаливая углеродный носитель в окислительной (инертной) атмосфере [32]. Соотношение между группировками разных типов можно изменять путем подбора условий обработки носителя и природы окислительного агента [19, 33].

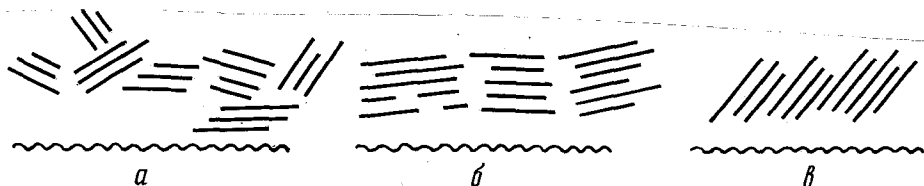


Рис. 2. Ориентация микрокристаллитов графита на поверхности углеродных носителей, полученных карбонизацией целлюлозы (а), высокотемпературным пиролизом углеводородов из газовой фазы (б), каталитическим пиролизом углеводородов на переходных металлах (в)

Поверхностные кислородные группировки основного характера могут образовываться в результате низкотемпературной хемосорбции кислорода на предварительно прокаленном в вакууме углеродном носителе [28].

Пористая структура углеродных носителей играет важную роль в процессах транспорта реагирующих молекул и продуктов реакции [31]. Согласно принятой IUPAC классификации, по своим размерам поры делятся на четыре вида [34, 35]: микропоры ( $r_{\text{экр}} < 0,6-0,7$  нм); супермикропоры ( $0,6-0,7$  нм  $< r_{\text{экр}} < 1,5-1,6$  нм); мезопоры ( $1,5-1,6$  нм  $< r_{\text{экр}} < 50-200$  нм) и макропоры ( $r_{\text{экр}} > 50-200$  нм).

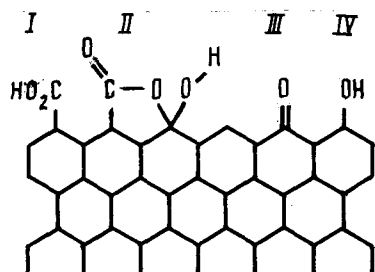


Рис. 3. Типы поверхностных кислородных группировок: I – карбоксильные, II – лактонные, III – карбонильные, IV – фенольные группы [28]

Традиционные технологические приемы получения пористых углеродных материалов [18] включают карбонизацию исходного сырья и активацию углеродного материала. Для увеличения объема макропор используют порообразователи в виде минеральных добавок или вспененных карбонизованных полимерных материалов.

Используя различные виды карбонизованного сырья и варьируя параметры его активации, можно получить широкий набор углеродных носителей с развитой системой микропор [21, 36].

Мезопористые углеродные носители с преимущественным размером пор 2–10 нм могут быть получены карбонизацией смеси сажи с полимерным связующим, например фенолформальдегидной смолой или фурфуроловым спиртом [37].

Для приготовления нанесенных катализаторов с заданной пористой структурой разработан новый класс пористых материалов «Сибунит» [38,

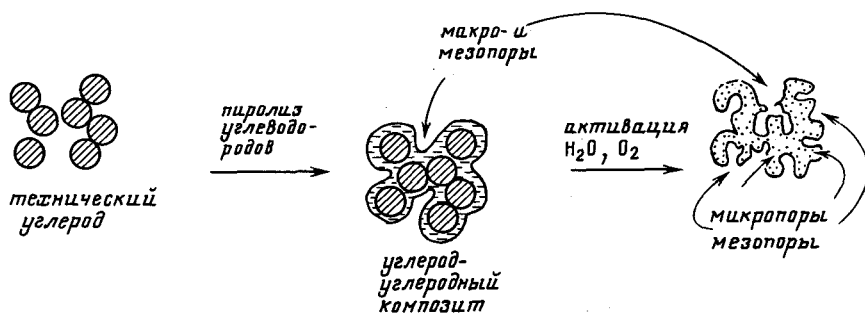


Рис. 4. Схема формирования пористой структуры углеродных носителей типа «Сибунит»

39]. «Сибунит» получают путем нанесения на поверхность технического углерода слоя пиролитического углерода (рис. 4). При этом образуется углерод-углеродный композит, объем и размер мезо- и макропор которого можно регулировать, варьируя размеры первичных глобул технического углерода, их взаимное расположение и соотношение «технический углерод/пиролитический углерод» [40, 41]. Активация углеродного композита паром и кислородом позволяет увеличить объем микропор и тонких мезопор без существенного изменения размеров крупных пор [42, 43].

Таким образом, имеется возможность создания углеродных носителей с заданными структурными и физико-химическими характеристиками.

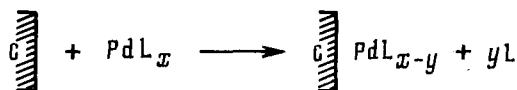
### III. СПОСОБЫ НАНЕСЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ НА УГЛЕРОДНЫЙ НОСИТЕЛЬ

В общем случае приготовление катализаторов Pd/C включает две стадии — нанесение активного компонента и восстановление, приводящее к образованию на поверхности металлического палладия.

Можно выделить три основных способа нанесения активного компонента.

#### 1. Нанесение соединений палладия в молекулярно-дисперсном состоянии

В общем виде этот способ описывается схемой



где заштрихована поверхность углеродного носителя.

Закрепление соединений палладия на поверхности углеродного носителя осуществляется при этом благодаря адсорбционному или химическому взаимодействию.

Адсорбция комплекса  $\text{PdL}_x$  может происходить путем взаимодействия иона палладия со структурными элементами поверхности носителя. В серии работ [43–46] показано, что из растворов хлоридных комплексов палладия адсорбируется на поверхности углеродного носителя преимущественно в виде  $\text{PdCl}_2$ . На поверхности углеродного носителя существует три типа адсорбционных центров  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$ , которые представляют собой набор поверхностных структур, содержащих ненасыщенные связи углерод–углерод, и различаются прочностью взаимодействия с  $\text{PdCl}_2$ . Центры

слабой ( $A_1$ ) и средней ( $A_2$ ) адсорбции локализованы на поверхности мезо- и макропор, а центры сильной адсорбции ( $A_3$ ) — в микропорах. Окисление поверхности носителя кислородом при 300°С не изменяет его адсорбционных свойств, тогда как жидкофазное окисление жесткими окислителями ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ) приводит к заметному уменьшению концентрации указанных центров адсорбции [44].

Восстановление газообразным водородом адсорбированных хлоридных комплексов палладия приводит к формированию на поверхности углеродного носителя частиц металлического палладия размером от 1–2 до 3,4–3,7 нм [12]. Размер частиц восстановленного палладия не зависит существенно от объема микропор углеродного носителя, но резко уменьшается после обработки носителя азотной кислотой [15], в результате которой на поверхности происходит образование кислородных группировок [19, 47, 48], что, в свою очередь, должно способствовать увеличению размера частиц палладия за счет уменьшения числа центров адсорбции хлорида палладия [44].

По-видимому, увеличение дисперсности металлического палладия в результате окисления поверхности обусловлено не адсорбцией хлоридных комплексов, а стабилизацией металлических частиц на окисленных участках при восстановлении адсорбированных соединений.

Адсорбция комплексов палладия  $\text{PdL}_x$  может происходить путем взаимодействия лигандов  $\text{L}$  с поверхностью углеродного носителя. Например, комплекс нульвалентного палладия  $\text{Pd}_2\text{ДБА}_3 \cdot \text{ДБА}$  (где ДБА — дибензоилацетон) адсорбируется на углеродном носителе из бензольного раствора. Термическое разложение адсорбированного комплекса с последующим восстановлением водородом дает катализатор, преимущественный размер частиц металлического палладия в котором составляет ~2 нм [49].

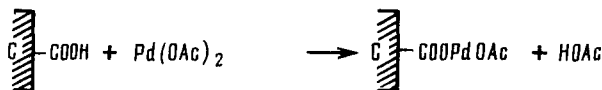
Химическое взаимодействие активного компонента с поверхностью носителя широко используют для получения комплексов, закрепленных на поверхности оксидных носителей в молекулярно-дисперсном состоянии [50]. Применительно к углеродным носителям этот метод был использован в [51, 52]. Суть метода состоит во взаимодействии палладий-органического соединения с поверхностными функциональными группами носителя, например



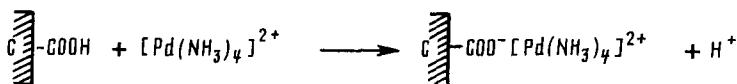
Последующее восстановление образца в токе водорода приводит к формированию на поверхности частиц металлического палладия, преимущественно имеющих размер 1–3 нм.

Химическое взаимодействие соединений палладия с углеродным носителем может протекать также за счет окислительно-восстановительного процесса с участием ионов палладия (II) и поверхностных группировок, обладающих восстановительными свойствами (ненасыщенные связи углерод–углерод, спиртовые группы и т. д.) [53]. Этот процесс имеет негативные последствия, поскольку палладий осаждается на поверхности носителя неконтролируемым образом, давая блестящую пленку металлического палладия. Для предотвращения этого процесса нанесение палладия осуществляют в присутствии окислителей  $\text{H}_2\text{O}_2$  [53] или  $\text{Cl}_2$  [54].

Ионный обмен на углеродных носителях также может быть использован для приготовления катализаторов. Механизм ионообменного взаимодействия соединений переходных металлов с углеродными адсорбентами рассмотрен в [19, 55]. В простейшем случае такое взаимодействие происходит путем обмена ацетатных лигандов  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  на поверхностные карбоксилатные группы [56].



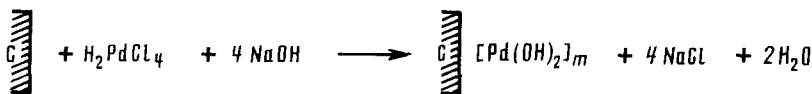
Восстановление поверхностных соединений водородом приводит к образованию высокодисперсных нанесенных частиц палладия со средним размером  $\sim 2$  нм. При использовании этого метода существенное значение имеет поверхностная концентрация карбоксильных групп. Пятикратное увеличение концентрации поверхностных карбоксильных групп после окисления исходного углеродного носителя перманганатом калия приводит к уменьшению размера частиц металлического палладия до 1 нм. В то же время декарбоксилирование поверхности путем прокаливании в вакууме при  $500^\circ\text{C}$  способствует формированию крупных частиц размером до 10 нм [56]. Наиболее широко метод ионного обмена применяют для нанесенных аммиачных комплексов палладия [12, 15].



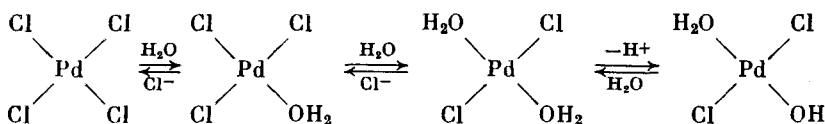
Последующее восстановление поверхностных комплексов в токе водорода приводит к образованию нанесенных частиц палладия со средним размером 2,1–2,4 нм [12]. При использовании этого метода следует помнить о значительной роли, которую играет текстура и химический состав углеродного носителя. Так, при нанесении палладия на углеродный носитель NORIT SXI GA 3/33 средний размер частиц, измеренный по адсорбции CO, составляет 48,3 нм. Активация исходного носителя в атмосфере  $\text{CO}_2$  при 1200 К до обгара 23% углерода, в результате которой уменьшается концентрация поверхностных карбоксильных групп, приводит к увеличению размера частиц палладия до 120 нм [14]. Окисление поверхности носителя азотной кислотой (т. е. формирование поверхностных карбоксильных групп) способствует резкому уменьшению размера частиц палладия до 3 нм [15].

## 2. Осаждение труднорастворимых соединений палладия

Традиционным способом приготовления широкого круга промышленных катализаторов является осаждение гидроксида палладия на поверхность углеродного носителя:

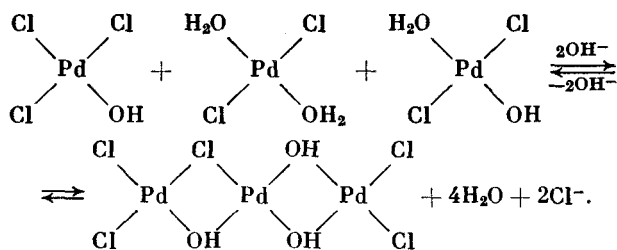


В основе этого способа лежит процесс превращения хлоридных комплексов палладия, включающий несколько стадий. Первой из них является гидролиз  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$



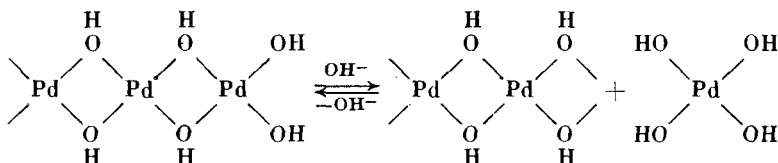
Протеканию этой стадии способствует разбавление раствора, увеличение pH от 1 до 3 и снижение концентрации  $\text{Cl}^-$  [57–59].

Затем происходит образование полимера:



Росту полимера способствует увеличение концентрации комплексов палладия, повышение pH от 3 до 8 и снижение концентрации  $\text{Cl}^-$  [59].

Деструкция полимера протекает в сильнощелочной среде при  $\text{pH} > 12$ .



Размер молекул образующегося полимера (полиядерного гидроксокомплекса палладия) можно регулировать, подбирая pH, концентрацию  $\text{Cl}^-$ , температуру и продолжительность процесса «старения».

Для осаждения на углеродном носителе полиядерных гидроксокомплексов палладия используют гидроксиды, карбонаты, бикарбонаты щелочных металлов. Наиболее активными являются системы Pd/C, получаемые при использовании в качестве щелочного агента карбонатов и бикарбонатов щелочных металлов [5]. Очевидно, это обусловлено тем, что в данном случае устанавливается  $\text{pH} = 3 \div 8$ , оптимальный для образования полиядерных гидроксокомплексов.

При нанесении палладия на углеродный носитель порядок добавления реагентов может быть различным.

В случае добавления карбоната натрия к суспензии активированного угля в растворе палладийхлористоводородной кислоты [60] часть хлоридных комплексов палладия, соответствующая адсорбционной емкости углеродного носителя, закрепляется на его поверхности по механизму адсорбции, а остальной палладий осаждается на поверхности в виде частиц гидроксида (полиядерных гидроксокомплексов). В результате реализуется мультимодальное распределение частиц палладия по размерам с максимумом при 2,0 нм и плато от 6 до 16 нм [47]. При добавлении раствора палладийхлористоводородной кислоты к суспензии активного угля в растворе бикарбоната натрия [61] осаждение протекает в слабо щелочной буферной среде, создаваемой бикарбонатом натрия и натриевой формой поверхностных карбоксилатных групп углеродного носителя.

Когда к суспензии углеродного носителя одновременно добавляют растворы палладийхлористоводородной кислоты и щелочного агента [62], осаждение происходит при постоянном значении  $\text{pH} = 7,5 \div 11,0$ , что обеспечивает более однородное распределение частиц палладия по размерам. Наконец, предварительное смешение растворов палладийхлористоводородной кислоты и щелочного агента с последующим нанесением образующихся полиядерных гидроксокомплексов палладия на углеродный носитель [15, 63] позволяет достичь высокой дисперсности палладия (2,0–3,0 нм) с узким распределением частиц по размерам [63].

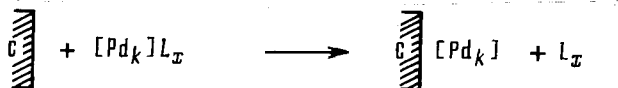
Согласно схеме гидролиза хлоридных комплексов палладия [59], повышение концентрации  $\text{Cl}^-$  препятствует укрупнению частиц полиядерных гидроксокомплексов палладия. В результате этого может повышаться дисперсность палладия, что приводит к увеличению его активности. Действительно, увеличение концентрации  $\text{Cl}^-$  при осаждении гидроксида палладия на углеродный носитель позволяет повысить в 1,5 раза активность катализатора  $\text{Pd/C}$  в реакции гидрирования динитротолуола [64].

### 3. Нанесение палладия в виде золь коллоидных частиц

Этот метод включает две стадии:

1) приготовление коллоидного раствора (золя) палладийсодержащего соединения  $[\text{Pd}_k]\text{L}_x$  где  $\text{L}_x$  — лиганды, стабилизирующие частицу коллоидного палладия  $\text{Pd}_k$  в растворе;

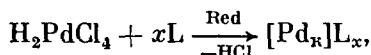
2) нанесение золя на углеродный носитель, позволяющее получать катализаторы с равномерным распределением частиц палладия по размерам и регулировать размеры частиц путем подбора условий приготовления коллоидного раствора палладийсодержащего соединения.



Вопросы приготовления коллоидных растворов палладия и изучения их свойств обобщены в обзорах [65–68]. Можно выделить два основных подхода к приготовлению таких растворов. В одном случае проводят конденсацию паров палладия в матрице инертного растворителя. Для этого палладий нагревают в вакуумной камере в потоке инертного растворителя. Образующиеся пары металла вместе с инертным растворителем конденсируют на охлаждаемой жидким азотом стенке ловушки. После нагревания ловушки до температуры плавления растворителя образуется коллоидный раствор палладия.

При использовании в качестве растворителя метилциклогексана полученный таким образом коллоидный раствор палладия имеет средний размер частиц  $2,05 \pm 0,5$  нм и может быть использован для приготовления нанесенных палладиевых катализаторов [65].

Другой подход предполагает восстановление комплексов палладия в растворе:

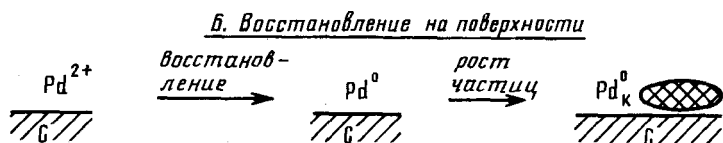
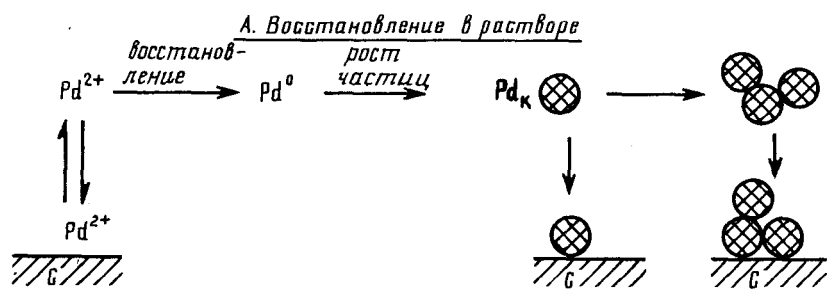


где Red — водород, формальдегид, цитрат натрия, оксид углерода, гидразин, формиат натрия, акролеин, хлорид титана и др. [67].

Средний размер коллоидных частиц палладия, образующихся в системе палладийхлористоводородная кислота — формиат натрия — гидроксид натрия, можно регулировать в пределах от 47,0 до 12,5 нм путем изменения pH в пределах 2,1–11,2 и продолжительности восстановления от 1 до 180 ч.

Использование в качестве восстановителя цитрата натрия позволяет уменьшить средний размер частиц палладия до 7,5 нм [67]. Восстановлением хлоридных комплексов цитратом натрия в инертной атмосфере при контролируемом значении pH были получены монодисперсные золи палладия со средним размером металлических частиц от 0,9 до 7,5 нм [69]. В работе [70] данным способом были приготовлены катализаторы  $\text{Pd/C}$ , в которых, по данным электронной микроскопии, средний размер металлических частиц составляет от 3,0 до 7,5 нм.





В. Восстановление с участием растворенных соединений

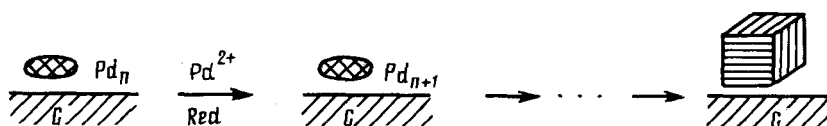


Рис. 5. Формирование нанесенных частиц металлического палладия в ходе восстановления катализатора

При нанесении палладия как в молекулярно-дисперсном состоянии, так и в виде гидроксида или золя, после восстановления катализатора средний размер частиц металлического палладия находится в пределах 1–3 нм (таблица). Это значит, что процесс миграции палладия при восстановлении катализатора играет важную роль в формировании нанесенных частиц.

Действительно, исследование закономерностей восстановления водородом нанесенных соединений палладия показало, что размер и форма образующихся частиц металла зависят от концентрации ионов палладия в жидкой фазе [71]. Равновесная концентрация ионов  $\text{Pd}^{2+}$  в растворе над осажденным на углеродном носителе гидроксидом палладия при

**Дисперсность палладия в катализаторах Pd/C, приготовленных различными методами**

Метод нанесения	Соединение палладия	Средний размер частиц, нм		Ссылки
		нанесенных	восстановленных	
Адсорбция	$\text{H}_2\text{PdCl}_4$	Молекулярно-дисперсное состояние То же »	3,4	[12]
			0,81–1,91	[15]
			1,0–2,0	[48]
Химическое взаимодействие	$\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{ДБА}$	»	~2,0	[48]
	$\text{C}_3\text{H}_5-\text{Pd}-\text{C}_3\text{H}_5$		1,0–3,0	[51]
Ионный обмен	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	»	~2,0	[56]
	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$		2,1–2,4	[12]
	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$		2,1–120	[15]
Осаждение труднорастворимых соединений	$\text{Pd}(\text{OH})_2$	2,2	2,5	[71]
Нанесение золя палладия	Pd	2,5	3,0	[70]

$pH \approx 7$  пренебрежимо мала, и после восстановления размер частиц металла соответствует размеру исходных частиц гидроксида палладия. В кислой или щелочной среде равновесная концентрация  $Pd^{2+}$  в растворе резко возрастает благодаря образованию комплексов  $PdCl_4^{2-}$  или  $Pd(OH)_2^{2-}$ . Восстановление катализатора в этих условиях приводит к формированию крупных кристаллитов палладия [71].

В общем виде процесс восстановления палладия может быть представлен схемой, изображенной на рис. 5, которая позволяет объяснить причины формирования на поверхности углеродного носителя частиц различного размера и разнообразной геометрической формы. Таким образом, использование перечисленных выше приемов открывает возможности целенаправленного регулирования дисперсности нанесенных частиц палладия.

Распределение палладия по радиусу зерна является одним из важнейших параметров, определяющих эффективность гранулированных катализаторов [4]. Традиционные способы регулирования профиля концентрации активного компонента основаны на диффузии наносимого соединения в глубь зерна носителя и его адсорбции на поверхности [72, 73].

Рассмотренные выше приемы регулирования пористой структуры и химического состава поверхности углеродного носителя могут быть использованы и для подбора оптимальных соотношений между процессами диффузии и адсорбции наносимых соединений палладия.

Преимущественное распределение палладия во внешнем слое зерна катализатора может быть достигнуто путем химического взаимодействия наносимого компонента с поверхностью углеродного носителя, например, путем восстановления нитрата палладия поверхностными группировками углеродного носителя в среде органического растворителя [74]. Этим способом был получен высокоселективный катализатор гидроочистки терефталевой кислоты, содержащей частицы палладия размером  $< 3,5$  нм, распределенные во внешнем слое зерна толщиной до 500 мкм.

Нанесение палладия из коллоидных растворов позволяет получать корочковые катализаторы с толщиной активного слоя  $\sim 50$  мкм [63]. Катализаторы корочкового типа могут быть приготовлены на углеродных носителях с различной микрокристаллической структурой, объемом пор от 0,2 до 1,6 см<sup>3</sup>/г, размером мезо- и макропор от 15 до 1000 нм и удельной поверхностью от 10 до 1000 м<sup>2</sup>/г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Rylander P. N. Catalytic hydrogenation over platinum metals. N. Y.; L.: Acad. Press, 1967. 550 p.
2. Maitlis P. M. The organic chemistry of palladium. N. Y.: Acad. Press, 1974. V. 2. 216 p.
3. Catalysis in organic synthesis / Ed. H. J. William. N. Y.; L.: Acad. Press, 1980. 314 p.
4. Engelhard catalysts and precious metal chemicals catalog. 1985. Newark, New Jersey: Engelhard Corporation.
5. Takidzava H. // Karaku to korë. 1978. T. 52. C. 128.
6. Кричка А. А., Навалихина М. Д. // Технология органических веществ. М.: ВИНТИ, 1977. Т. 4. С. 95 (Итоги науки и техники).
7. Pope D., Smith W. L., Eastlake M. J., Moss R. L. // J. Catal. 1971. V. 22. P. 72.
8. Boudart M., Hwang H. S. // Ibid. 1975. V. 39. P. 44.
9. Mallat T., Polyanszky E., Petro J. // Ibid. 1976. V. 44. P. 345.
10. Fagherazzi G., Cocco G., Schiffini L. et al. // Chim. e ind. 1978. V. 60. P. 892.
11. Gillet M., Renou A. // Surface Sci. 1979. V. 90. P. 91.
12. Benedetti A., Cocco G., Enzo S. et al. // J. chim. phys. 1981. V. 78. P. 961.
13. Benedetti A., Cocco G., Enzo S. et al. // Ibid. 1981. V. 78. P. 875.
14. Heal G. R., McKayula L. L. // Carbon. 1988. V. 26. P. 803.
15. Heal G. R., McKayula L. L. // Ibid. 1988. V. 26. P. 815.
16. Дубинин М. М. // Успехи химии. 1955. Т. 24. С. 518.

17. Химические и физические свойства углерода / Под ред. Ф. Уокера. М.: Мир, 1969. 366 с.
18. Бугырин Г. М. Высокопористые углеродные материалы. М.: Химия, 1976. 190 с.
19. Тарковская И. А. Окисленный уголь. Киев: Наук. думка, 1981. 197 с.
20. Activated carbon... a fascinating material / Ed. A. Capelle, F. de Vooy. Amersfoort: Norit, 1983. 221 p.
21. Kinoshita K. Carbon, electrochemical and physicochemical properties. Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, California.: Awiley-Intersci. Publ., John Wiley and Sons, 1987. 225 p.
22. Филалов А. С. Углеродные материалы. М.: Энергия, 1979. 320 с.
23. Теснер П. А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М.: Химия, 1972. 136 с.
24. Гаврилов В. Ю., Фенелонов В. Б., Чувилин А. Л. и др. // Химия твердого топлива. 1990. № 2. С. 125.
25. Zaikovskii V. I., Chesnokov V. V., Buyanov R. A. // Appl. Catal. 1988. V. 38. P. 41.
26. Boehm H. P. // Adv. Catal. 1966. V. 16. P. 119.
27. Boehm H. P. // Farbe und Lack. 1973. № 5. S. 419.
28. Boehm H. P., Diehe E., Heck W. // Proc. 2nd Conference on Industrial Carbon and Graphite. Soc. Chem. Ind. London, 1966. P. 369.
29. Studebaker H. P., Huffman K. W. D., Wolfe A. C., Nabors L. G. // Ind. Eng. Chem. 1956. V. 48. P. 162.
30. Donnet J. B. // Bull. Soc. chim. France. 1970. P. 3353.
31. Ван дер Плаас Т. // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М.: Мир, 1973. С. 436.
32. Boehm H. P., Bewer G. // Proc. 4th Conference on Industrial Carbon and Graphite. Soc. Chem. Ind. London, 1976. P. 344.
33. Boehm H. P., Diehl E., Heck W., Sappok R. // Angew. Chem. Intern. Ed. 1964. V. 3. P. 669.
34. Дубинин М. М. // Методы исследования катализаторов и каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1971. Т. 4. С. 37.
35. IUPAC Manual of Symbols and Terminology. Appendix 2. Pt. 1: Colloid and Surface Chemistry // Pure Appl. Chem. 1972. V. 31. P. 578.
36. Wigmans T. // Carbon. 1989. V. 27. P. 13.
37. Пат. 4029600 США // С. А. 1976. V. 85. 131283.
38. Пат. 4978649 США.
39. Yermakov Yu. I., Surovikin V. F., Plaksin G. V. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. 1987. V. 33. P. 435.
40. Гаврилов В. Ю., Фенелонов В. Б., Чувилин А. Л. и др. // Химия твердого топлива, 1990. № 2. С. 125.
41. Плаксин Г. В., Суровикин В. Ф., Семиколенов В. А., Лихолобов В. А. // Тр. II Всесоюз. семинара по адсорбции и хроматографии эластомеров. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1989. Т. 1. С. 174.
42. Гаврилов В. Ю., Фенелонов В. Б., Плаксин Г. В. и др. // Химия твердого топлива. 1990. № 4. С. 124.
43. Ермаков Ю. И., Суровикин В. Ф., Семиколенов В. А. Адсорбционные свойства и структура новых пористых углеродных носителей для катализаторов. М., 1988. 11 с. // Рукопись деп. в ЦНИИТЭнефтехим, 5-нх 88.
44. Симонов П. А., Семиколенов В. А., Лихолобов В. А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 2719.
45. Симонов П. А., Чувилин А. Л., Лихолобов В. А. // Там же. 1989. С. 1952.
46. Симонов П. А., Мороз Э. М., Лихолобов В. А., Плаксин Г. В. // Там же. 1990. С. 1478.
47. Немеровец Н. Н., Суровикин В. Ф., Орехов С. В. и др. // Химия твердого топлива. 1980. № 4. С. 120.
48. Lisitsin A. S., Gurevich S. V., Chuvilin A. L. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. 1989. V. 38. P. 109.
49. Гулязетдинов Л. П., Силаев Н. А., Меламед С. О., Стащенко Ю. М. // Химия твердого топлива. 1978. № 2. С. 129.
50. Yermakov Yu. I. // J. Mol. Catal. 1983. V. 21. P. 35.
51. Ryndin Yu. A., Stenin M. V., Boronin A. I. et al. // Appl. Catal. 1989. V. 54. P. 277.
52. Ryndin Yu. A., Alekseev O. S., Simonov P. A., Licholobov V. A. // J. Mol. Catal. 1989. V. 55. P. 109.
53. Пат. 3138560 США.
54. Пат. 118745 Польша // С. А. 1984. V. 100. 13271.
55. Тарковская И. А., Томашевская А. Н. // Адсорбция и адсорбенты. 1984. Вып. 12. С. 12.
56. Gurevich S. V., Simonov P. A., Lisitsyn A. S. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. 1990. V. 41. P. 211.
57. Пшеницын Н. К., Гинзбург С. И. // Изв. Сектора платины АН СССР. 1949. Вып. 2. С. 100.

58. Козин Л. Ф., Грушина Н. В., Сапрыкина Т. И. // Тр. Ин-та органического катализа и электрохимии АН КазССР. 1977. Т. 15. С. 3.
59. Wyatt Jr. R. // Chem. Week. 1966. В. 62. S. 310.
60. Пат. 3271327 США.
61. А. с. 692618 СССР // Б. И. 1979. № 39. С. 11.
62. Пат. 2530759 ФРГ.
63. Semikolenov V. A., Boldyreva M. E., Shmidt Yu. V., Stepanov A. G. // J. Mol. Catal. 1989. V. 55. P. 415.
64. Пат. 2857337 США.
65. Bradley J. S., Hill E., Leonowicz M. E., Witzke H. // J. Mol. Catal. 1987. V. 41. P. 59.
66. Davis S. C., Klabunde K. J. // Chem. Rev. 1982. V. 82. P. 153.
67. Turkewich J., Kim G. // Science. 1970. V. 169. P. 873.
68. Сергеев В. А., Васильков А. Ю., Лисичкин Г. В. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1987. Т. 32. № 1. С. 96.
69. Zakarina N. A., Zakumbaeva G. D., Toktabaeva N. F. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. 1984. V. 26. P. 441.
70. Закарина Н. А., Закумбаева Г. Д., Токтабаева Н. Ф. // Электрохимия. 1983. Т. 19. С. 938.
71. Лавренко С. П., Зайковский В. И., Семиколенов В. А. // Катализ в нефтехимии и нефтепереработке. Омск: Омск. пед. ин-т, 1990. С. 48.
72. Vincent R. G., Merrill R. P. // J. Catal. 1974. V. 35. P. 206.
73. Harriott P. // Ibid. 1969. V. 14. P. 43.
74. Пат. 4476242 США // С. А. 1989. V. 101. 230150.

Институт катализа РАН,  
Новосибирск

## THE MODERN APPROACHES TO THE PREPARATION OF THE «PALLADIUM ON CARBON» CATALYSTS

Semikolenov V. A.

The methods for the preparation of carried on the carbon supports Pd catalysts are discussed. The peculiarities of the structure of porous carbon materials, the ways for the regulation of their structural and physico-chemical characteristics, the methods for the Pd carrying on the carbon supports and the separate steps of the catalyst's preparation are examined.

The bibliography includes 74 references.