

8. *Pattamakomsan K.* Effect of mixed Al_2O_3 structure between θ - and α - Al_2O_3 on the properties of $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in the selective hydrogenation of 1,3-butadiene / K. Pattamakomsan [et al.] // *Catalysis Communications*. 2010. V. 11. P. 311–316.
9. *Chen C.-S.* Hydrogen adsorption sites studied by carbon monoxide adsorption to explain the hydrogenation activity of benzene on Pd and Pt catalysts / C.-S. Chen, J.-H. Lin, H.-W. Chen // *Applied Catalysis A: General*. 2006. V. 298. P. 161–167.
10. *Correa C.M.* Supported bimetallic Pd–Co catalysts: characterization and catalytic activity / C.M. Correa, F.C. Cast-rillyn // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005. V. 228. P. 267–273.
11. *Машковский И.С.* Новые высокоселективные катализаторы гидрирования на основе биметаллических ацетатных комплексов / И.С. Машковский [и др.] // *Кинетика и катализ*. 2009. Т. 50. № 5. С. 798–805.
12. *Tkachenko O.P.* An easy way to Pd–Zn nanoalloy with defined composition from a heterobimetallic $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Zn}(\text{OH})_2$ complex as evidenced by XAFS and XRD / O.P. Tkachenko [et al.] // *Catalysis Letters*. — 2006. V. 112. P. 155–161.

УДК 66.097.5; 66.097.3;
661.666.1; 661.898

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ НОВОГО НИЗКОЗОЛЬНОГО УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ В МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА В БЕНЗОЛ

© 2013 г. **П.В. Кугатов**¹,
Б.С. Жирнов¹,
Ю.В. Суровикин²

¹ Филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Салават (Филиал ФГБОУ ВПО УГНТУ в г. Салавате)

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук» (ИППУ СО РАН), г. Омск

Введение

В промышленности широко применяются катализаторы на основе редких и благородных металлов, таких как платина, палладий и т.д. При этом для более эффективного использования самого металла его наносят на носители — материалы, обладающие

высокой удельной площадью поверхности и механической прочностью, инертностью и термической стабильностью [1].

Наибольшее распространение получили оксидные и углеродные носители. При этом углеродные носители обладают рядом преимуществ. Во-первых, углеродные материалы стойки к действию кислых и щелочных сред. Во-вторых, технология извлечения ценных компонентов из отработанных катализаторов на углеродной основе более предпочтительна с технико-экономической и экологической точки зрения, так как предусматривает огневую перера-

Кугатов П.В. — аспирант, ассистент кафедры химико-технологических процессов Филиала ФГБОУ ВПО УГНТУ. E-mail: kugpr@mail.ru

Жирнов Б.С. — д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой химико-технологических процессов того же университета. E-mail: jbc2@mail.ru

Суровикин Ю.В. — канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник ИППУ СО РАН. E-mail: suruv@mail.ru

ботку отработанных катализаторов с получением золы, обогащенной ценными компонентами (драгоценными металлами) [2].

Из пористых углеродных материалов наиболее широкое применение в промышленности нашли активные угли, получаемые из разнообразного углеродсодержащего сырья методом активации (парогазовый, химический) [3]. Причем лишь небольшая часть (около 1 %) всех производимых углей используется для производства катализаторов [1]. Это обусловлено их микропористой структурой, высоким содержанием зольных компонентов, низкой механической прочностью и рядом других негативных свойств.

Большинства из этих недостатков лишен пористый углеродный материал Сибунит, выпускаемый ИППУ СО РАН [4]. Технология его получения включает стадию пиролитического уплотнения гранул сажи с последующей активацией, при которой происходит селективное выгорание материала сажевых частиц. Сибунит является примером углерод-углеродного композиционного материала, в котором сажа играет роль наполнителя, а матрица формируется из газовой фазы.

Однако существует и другой подход к созданию пористых углеродных материалов на основе сажи, в которых в качестве матрицы выступает карбонизованное связующее [5]. Исходное связующее смешивается с сажей и растворителем, полученная смесь гранулируется, далее гранулы карбонизируются при температуре 600–1200 °С. Особенностью данного подхода является отсутствие стадии активации, при этом в качестве связующего материала используют полимерные смолы, а в качестве растворителя — различные органические растворители. Существенным недостатком описанного в работе [5] способа является высокая стоимость используемых материалов.

Более перспективно использование в качестве связующего материала относительно дешевого не дефицитного углеводородного сырья, обладающего спекающимися свойствами и дающего высокий выход коксового остатка. Типичным примером такого сырья являются нефтяные пеки — продукт неполного коксования тяжелых нефтяных остатков [6]. Нами были получены образцы пористого углеродного материала на основе сажи и нефтяного пека [7, 8]. Предполагается, что одной из основных областей его применения будет приготовление нанесенных катализаторов, где данный материал будет использоваться в качестве

носителя. Поэтому в данной работе исследованы возможности получения эффективных катализаторов на основе нового углеродного материала.

Экспериментальная часть

Носитель

Пористые углеродные гранулы получали следующим образом [7, 8]: измельченный нефтяной пек смешивали с сажей в сухом виде, после чего добавляли растворитель (толуол) и тщательно перемешивали. Часть растворителя отгоняли, непрерывно перемешивая смесь, до получения густой тестообразной массы, которую помещали в поршневой экструдер и формовали под давлением 0,5–2,5 МПа в гранулы диаметром 1,8–2,7 мм (в зависимости от диаметра фильеры экструдера) и длиной 2–4 мм. Для отгонки оставшегося растворителя гранулы высушивали при температуре 120–150 °С в течение 30 мин и подвергали термообработке (карбонизации) в инертной атмосфере, нагревая до заданной температуры (600–1000 °С) и выдерживая их при этой температуре 30 мин.

Роль растворителя (толуола) в процессе перемешивания исходной смеси заключается в том, что он переводит в жидкую фазу растворимые компоненты нефтяного пека (мальтены и асфальтены), благодаря чему улучшаются условия перемешивания. При этом молекулы мальтенов и асфальтенов окружают частицы наполнителя, так как их размеры меньше размера сажевых частиц [9]. В итоге после формования гранул и последующей карбонизации получается пористый углеродный материал с лучшими характеристиками (удельная площадь поверхности, прочность и т.д.), чем без применения растворителя.

Для получения образцов углеродного носителя использовали сажу марок П 234, П 514, П 701, Т 900 по ГОСТ 7885–86 [10], нефтяной пек с температурой размягчения 115 °С и выходом летучих веществ 52,2 % и толуол (растворитель).

Определяли удельную площадь поверхности, прочность на раздавливание, суммарный объем пор и зольность образцов.

Удельную площадь поверхности определяли методом тепловой десорбции азота в токе газа-носителя — гелия при температуре кипения жидкого азота, обрабатывая экспериментальные данные по уравнению БЭТ [11, 12].

Механическую прочность гранул на раздавливание измеряли на приборе «Прочномер ПК-1»,

предназначенном для испытания гранулированных материалов на механическую прочность в статических условиях методом сжатия. За результат анализа принимали среднее арифметическое значение 25 отдельных испытаний.

Суммарный объем пор гранул рассчитывали по формуле

$$V = \frac{1}{\rho_k} - \frac{1}{\rho_n}, \quad (1)$$

где ρ_k , ρ_n — кажущаяся и пикнометрическая плотность гранул, г/мл, соответственно.

Кажущуюся плотность гранул определяли путем измерения их объема без учета внутренних пор. Объем гранул находили, погружая их в твердый порошок (кварцевый песок с размером частиц 0,063—0,1 мм).

Пикнометрическую плотность гранул находили, используя в качестве насыщающей жидкости этанол [13]. Для этого навеску измельченных гранул (размер частиц менее 0,1 мм) помещали в пикнометр, который наполняли на 2/3 этанолом. Пикнометр с навеской и спиртом кипятили в течение 4 мин, затем охлаждали до 20 °С, доливали этанол до метки и выдерживали при данной температуре в течение 30 мин. Пикнометрическую плотность углеродного материала гранул определяли по формуле

$$\rho = \frac{m_1 \rho_{сп}}{m_2 + m_1 - m_3}, \quad (2)$$

где m_1 , m_2 , m_3 — масса навески, пикнометра со спиртом и пикнометра с навеской и спиртом соответственно, г; $\rho_{сп}$ — плотность спирта, г/мл.

Зольность образцов определяли путем сжигания их при температуре 850 °С по ГОСТ 12596—67 [14].

Катализатор

Полученные образцы углеродного носителя были использованы для приготовления палладиевого катализатора с содержанием металла 1 мас.%. Металл наносили методом пропитки по влагоемкости. Для этого смешивали растворы 0,56 М Na_2CO_3 и 0,25 М H_2PdCl_4 в объемном соотношении 1 : 1. Полученный раствор добавляли к навеске углеродного носителя при постоянном перемешивании. Пропитанный носитель сушили 2 ч при температуре 100—115 °С, далее восстанавливали в течение 1 ч при 95—100 °С и расходе водорода 20 мл/мин, после чего отмывали от ионов хлора и снова сушили при 140—150 °С в течение 4 ч.

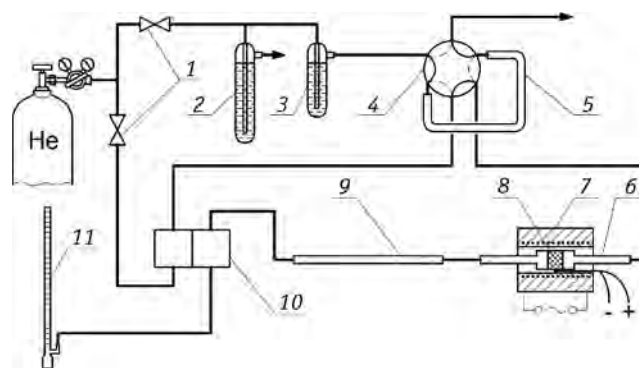


Рис. 1. Схема лабораторной установки для определения активности палладиевых катализаторов: 1 – вентили тонкой регулировки расхода газа; 2 – маностат; 3 – барботер с циклогексаном; 4 – кран-дозатор; 5 – петля с пробой циклогексана; 6 – реактор; 7 – электрическая печь; 8 – катализатор; 9 – хроматографическая колонка; 10 – детектор по теплопроводности; 11 – пленочный расходомер

Активность приготовленных таким образом катализаторов исследовали в модельной реакции гидрирования циклогексана в бензол импульсным методом. Схема лабораторной установки показана на рис. 1.

Реактор 6 представляет собой стеклянную трубку внутренним диаметром 7 мм (внутренний диаметр колен равен 3 мм), в центральную часть которой помещается навеска катализатора в количестве 0,07—0,17 г. Свободное пространство между гранулами катализатора, а также оба колена реактора заполняются битым кварцем (размер частиц 0,2—0,315 мм). Температура наружной стенки реактора измеряется термопарой и регулируется ЛАТРОм.

Газ-носитель (гелий) пропускается через барботер 3, где он насыщается парами циклогексана, и заполняет петлю 5 крана-дозатора 4. На линии реактора газ-носитель последовательно проходит сравнительную ячейку детектора 10, кран-дозатор 4, реактор 6, хроматографическую колонку 9 длиной 2,5 м, заполненную диатомитовым кирпичом с 15 % динонилфталата, затем измерительную ячейку детектора, пленочный расходомер 11 и выводится из системы. Температура в колонке поддерживается равной 100 °С, в детекторе — 110 °С.

После установления в реакторе требуемой температуры краном-дозатором 4 с объемом петли 0,25 мл в поток газа-носителя импульсом подается смесь циклогексана с гелием. Продукты реакции разделяются на хроматографической колонке 9 и

регистрируются в виде пиков на самопишущем потенциометре.

Чтобы обеспечить разное время контакта циклогексана с поверхностью катализатора, эксперимент при заданной температуре проводили при различных расходах газа-носителя.

В ходе опытов определяли содержание палладия в золе катализатора. Для этого навеску катализатора сжигали в открытом тигле при температуре 600–700 °С до постоянной массы. Содержание металла в золе определяли флуоресцентным рентгеноспектральным методом на приборе Spectroscan-U.

Результаты и их обсуждение

Пористая структура исследуемого углеродного материала изучена и описана нами в работе [15], где также показано влияние основных параметров приготовления на конечные характеристики гранул. Для данного материала характерно довольно узкое распределение пор по размерам, что обусловлено использованием сажи в качестве исходного сырья. Кроме того, материал обладает большими удельной площадью поверхности (до 200 м²/г) и объемом пор (0,4–1,0 см³/г), высокой механической прочностью на раздавливание (до 8 МПа) и низкой зольностью (менее 1 %).

Для сравнительной оценки активности катализаторов, полученных на основе данного углеродного

материала, были приготовлены катализаторы на углеродных носителях, применяемых в промышленности, — активном угле марки АГ-3 и пористом углеродном материале Сибунит — по той же методике, что и для катализаторов на образцах 1–4.

Характеристика исследуемых и сравнительных образцов носителей представлена в табл. 1.

Следует отметить, что вместо обычной пропитки солью металла (например, хлоридом) для получения катализаторов использовался способ осаждения палладия, включающий стадию щелочного гидролиза палладийхлористоводородной кислоты [16–19]. Катализаторы, полученные таким способом, обладают намного большей каталитической активностью, чем полученные обыкновенной пропиткой. Это позволит более четко выявить различия в активности уже готовых катализаторов.

Предварительные эксперименты с исходными носителями показали, что при отсутствии палладия реакция дегидрирования циклогексана в бензол не протекает. В ходе опытов на катализаторах наблюдали уменьшение каталитической активности образцов при повышении температуры и увеличении количества подаваемых импульсов. Для установления стабильной каталитической активности навеску катализатора нагревали в токе гелия до температуры 400 °С и подавали в реактор 10 импульсов циклогексана. Единственным продуктом реакции во всех случаях был бензол (рис. 2).

Таблица 1

Характеристика углеродных носителей

Параметр	Углеродный носитель							
	Номер образца				АГ-3	Сибунит		
	1	2	3	4				
Марка использованной сажи	П701	Т900	П514	П234	–	–		
Содержание пека в исходной смеси, мас. %	30,0	40,0	42,5	40,0	–	–		
Температура термообработки, °С	700	800	900	1000	–	–		
Форма и размер гранул, мм	Экструдаты					Сферы, d = 2÷2,5		
	$d = 2,7,$ $l = 2÷4$	$d = 2,7,$ $l = 2÷4$	$d = 1,8,$ $l = 2÷4$	$d = 1,8,$ $l = 2÷4$	$d = 1,5,$ $l = 2÷6$			
	Насыпная плотность, кг/м ³	465	440	435	425		530	500
	Удельная площадь поверхности, м ² /г	76	84	103	106		420	352
	Суммарный объем пор, см ³ /г	0,70	0,73	0,79	0,74		0,92	0,76
	Прочность на раздавливание, МПа	2,73	6,15	3,12	2,81		2,44	10,77
	Зольность, мас. %	0,58	0,13	0,04	0,03		14,74	0,06
	Содержание Pd в золе, мас. %	62,9	88,6	96,1	97,6		6,4	94,5

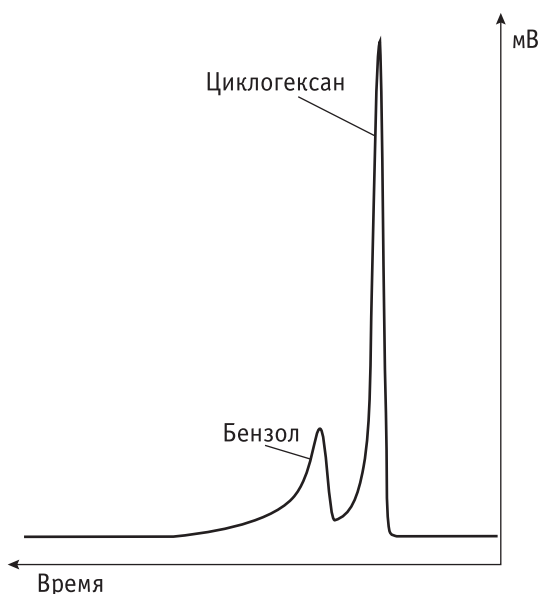


Рис. 2. Типичная каталитическая хроматограмма, полученная при дегидрировании циклогексана в бензол

Испытание приготовленных образцов на каталитическую активность в реакции дегидрирования циклогексана в бензол проводили в интервале температур 250—400 °С (523—673 К). При обработке экспериментальных данных исходили из формального кинетического уравнения, предложенного для описания данной реакции в работе [20]:

$$w = \frac{kK_{\text{ц}}P_{\text{ц}}}{1 + K_{\text{ц}}P_{\text{ц}}}, \quad (3)$$

где k — константа скорости реакции; $K_{\text{ц}}$ — константа адсорбционного равновесия циклогексана; $P_{\text{ц}}$ — парциальное давление циклогексана.

В работе [20] реакцию проводили при давлениях 1—4 атм; в нашем случае оно было примерно равно атмосферному, что позволяет говорить о том, что в условиях проведения эксперимента парциальное давление циклогексана было не очень большим. Тогда знаменатель в уравнении (3) можно принять равным единице, и кинетику реакции дегидрирования циклогексана формально описать уравнением реакции первого порядка с кажущейся константой скорости реакции:

$$k_{\text{каж}} = kK_{\text{ц}}. \quad (4)$$

Значение $k_{\text{каж}}$ определяли по уравнению

$$\ln \frac{1}{1-x} = k_{\text{каж}} t, \quad (5)$$

где x — степень превращения циклогексана, рассчитанная из хроматографических данных; t — фиктив-

ное время контакта, определяемое как отношение объема гранул катализатора к расходу газа-носителя; объем гранул катализатора находили как отношение массы навески катализатора к кажущейся плотности катализатора.

Кажущуюся константу скорости в каждом отдельном случае определяли из графической зависимости величины $\ln(1/(1-x))$ от фиктивного времени контакта t . На рис. 3 и 4 в качестве примера приведены данные зависимости, полученные при различных температурах для катализаторов, пригото-

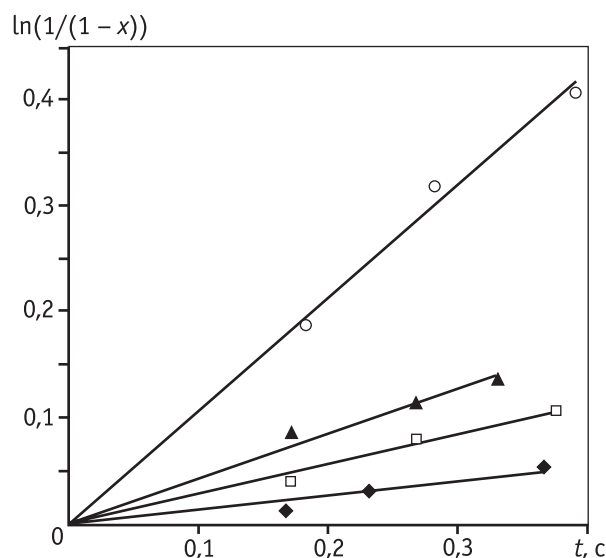


Рис. 3. Зависимость $\ln(1/(1-x))$ от фиктивного времени контакта для катализатора на основе образца № 2 при различных температурах, К: \blacklozenge – 523, \square – 541, \blacktriangle – 557, \circ – 571

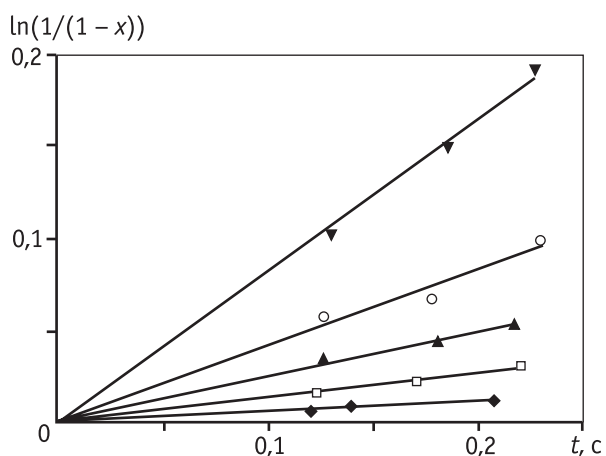


Рис. 4. Зависимость $\ln(1/(1-x))$ от фиктивного времени контакта для катализатора на основе Сибунита при различных температурах, К: \blacklozenge – 594, \square – 613, \blacktriangle – 633, \circ – 653, \blacktriangledown – 674

ленных на основе образца № 2 и Сибунита. Из них видно удовлетворительное совпадение экспериментальных данных (точки) с прямой линией (из уравнения которой была найдена $k_{\text{каж}}$) во всем диапазоне изменения времени контакта t и температуры. Этот факт подтверждает возможность обработки экспериментальных данных с помощью уравнения первого порядка.

Полученные данные были использованы для построения зависимостей логарифма кажущейся константы скорости реакции от обратной температуры (рис. 5), из которых определены параметры уравнения Аррениуса для испытанных катализаторов (табл. 2). Относительно большие значения энергии активации позволяют говорить о протекании реакции в кинетической области, что дает возможность сравнивать исследуемые катализаторы по активности.

Из рис. 5 видно, что в данном температурном интервале прямые, соответствующие катализаторам на исследуемом носителе, находятся выше аналогичных прямых для сравнительных образцов. Это говорит об их большей каталитической активности, причем для образца, полученного на основе активного угля АГ-3, это различие можно объяснить большей энергией активации. Для всех других образцов значения кажущейся энергии активации примерно одинаковы и лежат в пределах 85–110 кДж/моль (табл. 2), что указывает на одинаковую природу данных катализаторов. С другой стороны, более низкое расположение прямой для катализатора на основе Сибунита можно объяснить меньшим значением предэкспоненциального множителя, что, в свою очередь, может быть обусловлено меньшей площадью поверхности палладия на поверхности носителя¹.

Одной из возможных причин наблюдаемого различия в каталитической активности исследуемых и сравнительных образцов может быть то, что и Сибунит, и активный уголь АГ-3 получены методом активации. Система пор в этих материалах образована в результате выгорания части углеродного материала гранул, тогда как пористая структура исследуемого материала сформирована из промежутков между сажевыми частицами и карбонизованным связующим; стадия активации при приготовлении данных

¹ Меньшие значения предэкспоненциального множителя для образцов № 1 и 2, по-видимому, вызваны погрешностью эксперимента.

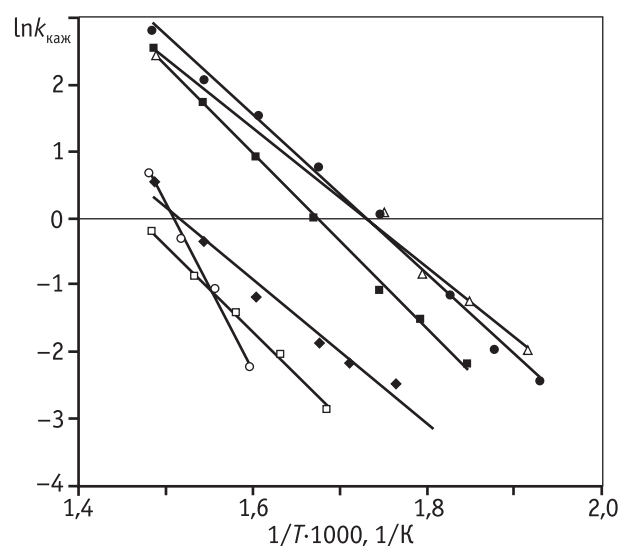


Рис. 5. Зависимость кажущейся константы скорости реакции дегидрирования циклогексана от температуры для катализаторов на носителях: № 1 (◆), № 2 (△), № 3 (■), № 4 (●), Сибунит (□), АГ-3 (○)

Таблица 2

Константы уравнения Аррениуса в реакции дегидрирования циклогексана на палладиевых катализаторах

Носитель	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель, с ⁻¹
Образец № 1	88,8±1,1	1,08·10 ⁷
Образец № 2	86,8±0,9	6,88·10 ⁷
Образец № 3	108,9±1,2	3,33·10 ⁹
Образец № 4	98,5±1,2	7,84·10 ⁸
Сибунит	107,4±0,5	1,75·10 ⁸
АГ-3	203,8±0,8	1,15·10 ¹⁶

углеродных гранул отсутствует. В этом состоит принципиальное отличие описываемых материалов. Из-за этого в пористой структуре сравнительных образцов микропор может быть значительно больше, и, следовательно, некоторая часть активного компонента (палладия) может быть заблокирована в них и недоступна для реагирующих молекул. Это может быть причиной более низких значений предэкспоненциального множителя. Если учитывать, что все катализаторы были приготовлены в одинаковых условиях с одинаковым содержанием палладия, то в случае Сибунита можно говорить о менее эффективном использовании металла, несмотря на

одинаковую природу катализатора, в сравнении с предлагаемым носителем.

Что касается активного угля АГ-3, то из рис. 5 нельзя заключить, что более низкое положение аррениусовской прямой вызвано только большим значением кажущейся энергии активации. Для данного образца также вполне возможна блокировка палладия в порах небольшого размера.

Из сравнения полученных значений энергии активации для палладиевых катализаторов на углеродных носителях с соответствующими значениями для оксидных носителей следует, что для последних они несколько меньше. Так, например, в работе [20] для катализатора, содержащего 0,3 % Pd на оксиде алюминия энергия активации в реакции дегидрирования циклогексана составила около 58 кДж/моль; а в работе [21] для катализаторов с 0,5 % Pd на $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ и сепиолите данная величина находилась в пределах 40—88 кДж/моль в зависимости от условий приготовления катализаторов.

В данной работе было определено содержание палладия в золе катализаторов, полученной после их сжигания (см. табл. 1). Данный параметр важен для углеродных носителей, так как он определяет экономичность и эффективность процесса извлечения металла из отработанного катализатора. Низкое содержание металла в золе не только приводит к необходимости применения больших количеств растворов кислот для обработки золы, но и снижает полноту извлечения металла в целом [2]. Приведенные в табл. 1 значения показывают, что содержание палладия в золе катализаторов на основе исследуемого носителя, а также на основе Сибунита в несколько раз больше, чем в случае активного угля, зольность которого составляет почти 15 мас. %.

Заключение

Образцы нового углеродного материала, приготовленного из сажи и нефтяного пека, использованы в качестве носителя для приготовления нанесенных палладиевых катализаторов (1 мас. % Pd). Проведено испытание катализаторов, полученных на основе нового носителя и известных углеродных носителей, взятых для сравнения (активный уголь АГ-3 и Сибунит), в реакции дегидрирования циклогексана. Показано, что катализаторы на новом углеродном носителе во всем исследованном интервале температур (250—400 °С) обладают большей каталитической активностью, чем сравнительные образцы. Это пре-

имущество, вероятно, обусловлено меньшей долей микропор в структуре нового носителя, в которых может быть заблокирована часть активного компонента (палладия). Новый углеродный материал может быть использован для приготовления нанесенных металлических катализаторов для различных процессов нефтеперерабатывающей, химической и нефтехимической промышленности.

Литература

1. Элвин Б. Стайлз. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика / Пер. с англ.; Под ред. А.А. Слинкина. М.: Химия, 1991. 240 с.
2. Auer E., Freund A., Pietsch J., Tacke T. Carbons as supports for industrial precious metal catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 1998. V. 173, № 2. P. 259—271.
3. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение / Пер. с нем. Л.: Химия, 1984. 216 с.
4. Суловикин В.Ф., Суловикин Ю.В., Цеханович М.С. Новые направления в технологии получения углерод-углеродных материалов. Применение углерод-углеродных материалов // *Российский химический журнал*. 2007. Т. 51. № 4. С. 111—118.
5. Федоров Н.Ф. Нетрадиционные решения в химической технологии углеродных сорбентов // *Российский химический журнал*. 1995. Т. 39. № 6. С. 73—83.
6. Сюняев З.И. Нефтяной углерод. М.: Химия, 1980. 272 с.
7. Пат. 2417835 РФ / Кугатов П.В., Жирнов Б.С., Зольников В.В. // Бюл. № 13. 2011.
8. Кугатов П.В., Жирнов Б.С. Получение пористых углеродных материалов на основе нефтяного пека и сажи // *Башкирский химический журнал*. 2011. Т. 18. № 2. С. 81—84.
9. Берг Г.А., Хабибуллин С.Г. Каталитическое гидрооблагораживание нефтяных остатков. Л.: Химия, 1986. 192 с.
10. ГОСТ 7885—86. Углерод технический для производства резины. Технические условия. Введ. 1988-01-01. М.: Издательство стандартов, 1988. 19 с.
11. Карнаухова А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. 470 с.
12. Галимов Ж.Ф., Дубинина Г.Г., Масагутов Р.М. Методы анализа катализаторов нефтепереработки. М.: Химия, 1973. 192 с.
13. Сюняев З.И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса. М.: Химия, 1973. 296 с.

14. ГОСТ 12596—67. Угли активные. Метод определения массовой доли золы. Введ. 1967-07-01. М.: Издательство стандартов, 1967. 5 с.
15. *Kugatov P.V., Zhirnov B.S.* Porous carbon/carbon composites produced from carbon black and petroleum pitch // *Journal of Porous Materials*. 2013. V. 20. № 4. P. 875—882.
16. *Семиколенов В.А.* Современные подходы к приготовлению катализаторов «палладий на угле» // *Успехи химии*. 1992. Т. 61. № 2. С. 320—331.
17. *Семиколенов В.А.* Конструирование высокодисперсных палладиевых катализаторов на углеродных носителях // *Журнал прикладной химии*. 1997. Т. 70. № 5. С. 785—796.
18. *Симонов П.А., Троицкий С.Ю., Лихолобов В.А.* Приготовление катализаторов Pd/C: исследование процессов формирования активных центров на молекулярном уровне // *Кинетика и катализ*. 2000. Т. 41. № 2. С. 281—297.
19. *Лисицын А.С., Пармон В.Н., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А.* Современные проблемы и перспективы развития исследований в области нанесенных палладиевых катализаторов // *Российский химический журнал*. 2006. Т. 50. № 4. С. 140—153.
20. *Rouleau D., Klvana D., Sang J.* Kinetics of the vapour-phase dehydrogenation of cyclohexane over palladium catalyst in a continuous stirred tank reactor // *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*. 1972. V. 22. № 2. P. 149—164.
21. *Aramendia M.A., Borau V., Jimenez C., Marinas J.M., Moreno A., Urbano F.J.* Dehydrogenation of cyclohexane over supported Pd catalysts, II. Influence of the support and reduction temperature // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1995. V. 56. № 1. P. 87—96.

УДК 544.473-039.63 : 546.55/.59;
546.262.3-31 : 542.943

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЙ Au-Cu/CeO₂ КАТАЛИЗАТОР: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ИЗБИРАТЕЛЬНОМ ОКИСЛЕНИИ СО

© 2013 г. **Д.И. Потемкин**^{1,2},
П.В. Снытников^{1,2},
Е.Ю. Семитут^{2,3}, **П.Е. Плюснин**^{2,3},
Ю.В. Шубин^{2,3}, **В.А. Собянин**^{1,2}

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

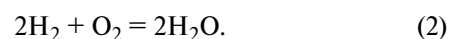
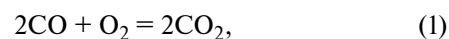
² Новосибирский государственный университет

³ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

Введение

Водородсодержащие смеси, используемые для питания портативных энергоустановок на основе протонообменных мембранных топливных элементов (ПОМТЭ), получают конверсией углеводородного сырья с последующей паровой конверсией СО. Такие смеси обычно содержат, об. %: СО — 0,5—2, СО₂ — 15—25 и пары воды — 5—10. Поскольку СО является ядом для анода ПОМТЭ, его концентрацию необходимо снижать до уровня менее 10 ppm. Одним из перспективных методов очистки водородсодержащей газовой смеси от СО является

избирательное окисление монооксида углерода в присутствии водорода, включающее две основные реакции:



Реакция окисления водорода (2) приводит к потере топлива для ПОМТЭ и снижает эффективность процесса, поэтому ее вклад желательно минимизировать.