

УДЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ И ПАРАМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПАЛЛАДИЕВЫХ И ПАЛЛАДИЙ-СЕРЕБРЯНЫХ НА ОКИСИ АЛЮМИНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

А. Ш. ГРИГОРЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 12 V 1980

Показано, что в случае активации $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов серебром величина их активной поверхности растет. При этом удельная активность на единицу поверхности и магнитная восприимчивость уменьшаются.

Сделано заключение, что увеличение активной поверхности катализаторов является следствием разбавляющего действия серебра на палладий. Последующее уменьшение активности при добавлении серебра происходит в результате усиливающегося электронного взаимодействия между серебром и палладием.

Рис. 2, табл. 2, библиографических ссылок 13.

В работе [1] было показано, что добавление 10 ат. % серебра, каталитически неактивного для реакции гидрирования бензола, к 0,1% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатору приводит к его активации, а дальнейшее добавление серебра — к дезактивации. Предполагалось, что причиной многократно наблюдаемой [2—4] активации серебром является увеличение активной поверхности катализаторов, а дезактиваций — электронное взаимодействие между металлами, если принять, что ответственными за каталитический акт являются неспаренные *d*-электроны палладия. В настоящей работе предпринята экспериментальная проверка этих предположений.

Экспериментальная часть

Метод приготовления $\text{Pd}-\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов и измерение их активностей описаны в [3]. Измерение величин поверхностей катализаторов проводилось на объемной адсорбционной установке по адсорбции водорода при низких давлениях*. Водород, будучи негодным адсорбентом для измерения поверхностей металлических палладиевых катализаторов, является одновременно удобным адсорбентом для низкосодержащих

*Измерения проводились в МГУ, в лаборатории катализа и газовой электрохимии к х. н. Бороныным В. С., за что выражаем ему благодарность.

нанесенных палладиевых катализаторов, для которых другие методы определения поверхностей (электронная микроскопия, рентгенография) непригодны из-за сильного влияния носителя [5]. Магнитная восприимчивость образцов определялась на магнитных весах методом Фарадея при комнатной температуре в вакууме $\sim 10^{-3}$ мм рт. ст.

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены изотермы сорбции водорода на катализаторах в координатах уравнения Лангмюра P/p и P в $\mu\text{моль H}_2/\text{г}$ катализатора. По этим прямым получены величины «предельных» значений сорбции водорода. Принимая, что один поверхностный атом палладия адсорбирует один атом водорода [5—10], рассчитывались величины поверхностей катализаторов.

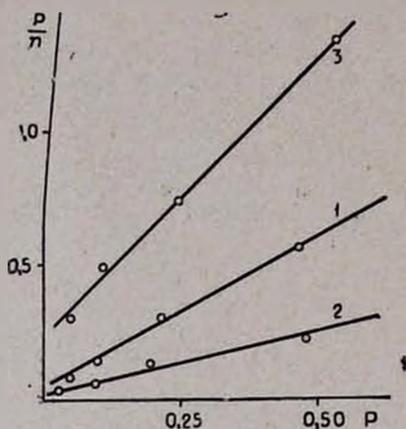


Рис. 1. Изотермы адсорбции водорода в координатах P/p — P : 1—0,1% Pd/ Al_2O_3 ; 2—0,1% Pd—10 ат. % Ag/ Al_2O_3 ; 3—0,1% Pd—66,7 ат. % Ag/ Al_2O_3 .

Полученные данные (табл. 1) показывают параллельное изменение удельной поверхности палладия и общей активности. Однако по мере увеличения содержания серебра удельная активность катализаторов на единицу поверхности палладия уменьшается.

Таблица 1
Активность и удельные поверхности 0,1% Pd—Ag/ Al_2O_3 катализаторов

Состав катализатора	Активность $\omega \cdot 10^3$, моль/ч	Удельная поверхность палладия		Удельная активн. $\times 10^3$ на 1 μ^2 поверхности Pd
		$\mu^2/\text{г}$ кат.	$\mu^2/\text{г}$ Pd	
0,1% Pd/ Al_2O_3	2,70	0,069	69	7,82
0,1% Pd—10 ат. % Ag/ Al_2O_3	4,30	0,156	155	5,51
0,1% Pd—66,7 ат. % Ag/ Al_2O_3	0,66	0,040	40	3,30

Таким образом, причиной часто наблюдаемой активации нанесенных на носители палладиевых катализаторов серебром является увели-

чение активной поверхности палладия, что, по-видимому, связано с различными скоростями осаждения солей палладия и серебра из растворов на носитель и их изменением при различных соотношениях концентраций солей. Это различие приводит к образованию более дисперсного слоя палладия и увеличению его активности.

Энергия активности реакции гидрирования бензола на этих катализаторах, измеренная в интервале 160—205°C, практически постоянна и составляет $43.1 \pm 1,6$ кДж/моль.

Понижение удельной активности катализатора на единицу активной поверхности по мере добавления серебра могло быть следствием *s-d* электронного взаимодействия между серебром и палладием. Измерение парамагнитной восприимчивости катализаторов подтвердило это предположение. Магнитная восприимчивость носителя равнялась $\chi = 0,21 \cdot 10^{-6}$. Добавление палладия на носитель сдвигает восприимчивость диамагнитной окиси алюминия в парамагнитную сторону на $0,04 \cdot 10^{-6}$. С добавлением серебра на Pd/Al₂O₃ катализатор восприимчивость постепенно понижалась (рис. 2). Из-за малых количеств палладия изменение восприимчивости носителя при его добавлении небольшое. Тем не менее, снижение парамагнетизма с добавлением серебра по всей области составов очевидно.

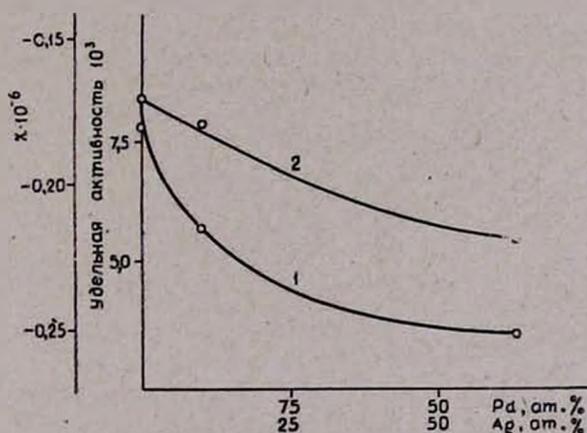


Рис. 2. Зависимость магнитной восприимчивости и удельной активности от состава 0,1% Pd—Ag/Al₂O₃ катализаторов: 1 — удельная активность, 2 — магнитная восприимчивость.

Наблюдаемая корреляция между изменением удельной активности на единицу поверхности палладия и магнитной восприимчивостью катализаторов указывает на связь между каталитическими свойствами и наличием неспаренных электронов на *d*-орбите палладия. Уменьшение количества *d*-электронов палладия в результате взаимодействия с серебром ведет к падению удельной активности, т. е. по мере заполнения *d*-орбиты палладия электронами серебра уменьшается концентрация активных мест на единице поверхности палладия. Начальные малые количества серебра в большей степени увеличивают поверхность палладия,

чем уменьшают число активных мест вследствие электронного взаимодействия и, следовательно, общая активность катализаторов растет. Однако по мере добавления серебра электронное взаимодействие усиливается и его отрицательный эффект растет, вследствие чего активность постепенно падает [1].

Аналогичное воздействие на палладий и другие металлы с незаполненными *d*-орбиталями [12] оказывают и другие металлы с одиночными *s*-электронами.

Возможно, что в состав активных центров при разбавленных слоях палладия входят и атомы носителя [13]. Сопоставление величин энергий активации реакции гидрирования бензола на нанесенных на различные носители палладиевых катализаторах, содержащих 0,1% Pd от веса носителя, показывает, что при различных носителях они разные (табл. 2). Величины энергии активации на палладиевых катализаторах на окиси алюминия (уд. поверхность 60 м²/г), активированном угле (380 м²/г) и силикагеле (380 м²/г) достаточно отличаются друг от друга. Наблюдаемая разность выходит за пределы точности определения энергии активации ($\pm 2,93$ кДж/моль). Это указывает на возможное образование примесных активных центров, состоящих из атомов носителя и палладия.

Таблица 2
Энергия активации реакции гидрирования бензола на Pd/носитель катализаторах

Катализаторы	Энергия активации, кДж/моль
0,1% Pd/Al ₂ O ₃	43,1
0,1% Pd/акт. уголь	41,0
0,1% Pd/SiO ₂	33,5

ԱՅՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ՎՐԱ ՆՍՏԵՑՎԱԾ ՊԱԼԱԴԻՈՒՄԻ ԵՎ ՊԱԼԱԴԻՈՒՄ-ԱՐԾԱԹ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՏԵՍԱԿԱՐԱՐ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՎ ՊԱՐԱՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ արծաթի ավելացման հետևանքով նստեցված պլազմադեմական կատալիզատորների ակտիվացման Կատալիզատորների ակտիվ մակերեսի մեծանուն է: Կատալիզատորների կատալիտիկ ակտիվ մակերեսի մեծությունը զուգահեռ է փոխվում նրանց ընդհանուր ակտիվության հետ: Միաժամանակ արծաթի քանակի մեծացման հետ զուգահեռ կատալիզատորների միավոր մակերեսին ընկնող տեսակարար ակտիվությունը, ինչպես նաև պարամագնիսական հատկությունները նվազում են: Եզրակացվել է, որ ակտիվության նվազման պատճառը հանդիսանում է պլազմադեմի և արծաթի միջև էլեկտրոնային փոխազդեցությունը:

THE SPECIFIC ACTIVITY AND PARAMAGNETIC PROPERTIES OF PALLADIUM-SILVER CATALYSTS ON ALUMINA

A. Sh. GRIGORIAN

It has been shown that the change in activity of the palladium catalysts as a result of the addition of silver was due to an increase in the active surface of the catalysts. The activity per unit active surface and paramagnetic properties decrease simultaneously as a result of the addition of silver. It has been concluded that the cause of the decrease in activity is an electronic interaction between palladium and silver.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 21, 463, (1968).
2. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 20, 487 (1967).
3. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ, 33, 780, 1631 (1959).
4. Д. В. Сокольский, М. С. Ерманова, Н. Б. Бажанова, Каталитические реакции в жидкой фазе, Изд. «Наука», Алма-Ата, 1967.
5. П. С. Эббен, Кин. и кат., 9, 957 (1968).
6. Д. В. Сокольский, А. М. Сокольская, Металлы—катализаторы гидрогенизации, Изд. «Наука» Алма-Ата, 1970, стр. 115.
7. Г. В. Жугова, М. Р. Тарасевич, Р. Х. Бурштейн, ЖФХ, 39, 1012 (1965).
8. Р. Х. Бурштейн, М. Р. Тарасевич, В. С. Вилинская, Электрохим., М., 3, 349 (1967).
9. Г. В. Мовсесян, Г. Д. Закумбаева, Д. В. Сокольский, Г. А. Чухаджян, в сб. «Каталитическое гидрирование и окисление», Изд. «Наука», Алма-Ата, 1969, стр. 54.
10. А. Matsuda, T. Nakata, J. Res. Cat. Hokkaido Univ., 6, 88 (1958).
11. А. М. Григорян, Арм. хим. ж., 34, 199 (1981).
12. Г. Д. Любарский, Е. И. Евзерихин, А. А. Слинкин, Кин. и кат., 5, 311 (1964).
13. С. С. Гагарин, А. Б. Воль-Эпштейн, В. П. Шифрин, В. С. Кортов, М. Б. Шпильберг, С. С. Макаров, Кин. и кат., 19, 961 (1978).