

СТРУКТУРА И АКТИВНОСТЬ ПАЛЛАДИЙ-СЕРЕБРЯНЫХ НА СИЛИКАГЕЛЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

А. Ш. ГРИГОРЯН, А. М. АЙКАЗЯН и В. Р. ИСРАЕЛЯН

Ереванский политехнический институт им. К Маркса
Армянский институт строительства и архитектуры, Ереван

Поступило 29 III 1985

В работе [1] было показано, что добавление 20 ат. % меди к катализатору Pd/SiO_2 резко увеличивает его активность. Электронографический и электронно-микроскопический анализы этих катализаторов показали, что на поверхности носителя существует кристаллический палладий, и причиной активации является увеличение его дисперсности. Предполагалось, что это является следствием конкуренции металлов при осаждении на носитель. С этой точки зрения представляло интерес изучение влияния серебра на катализатор Pd/SiO_2 и измерение скоростей осаждения солей палладия и серебра на носитель.

Экспериментальная часть

Способ приготовления катализаторов, метод изучения их активности, аппаратура, носитель, условия восстановления катализаторов водородом и гидрирования бензола описаны в [2, 3]. Методика измерения скоростей осаждения солей описана в [4], а электронографических и электронно-микроскопических исследований — в [1, 5]. Изучены катализаторы, содержащие 0,3% Pd от веса силикагеля и переменные количества серебра. Измерение скоростей осаждения солей палладия и серебра произведено на катализаторах, содержащих 0,3% Pd—25 ат. % Ag и 0,3% Pd—50 ат. % Ag. Электроно-микроскопическому и электронографическому анализу были подвергнуты образцы 0,3% Pd/SiO₂ (обр. 1), 0,3% Pd—8 ат. % Ag/SiO₂ (обр. 2), 0,3% Pd—25 ат. % Ag/SiO₂ (обр. 3), и 0,3% Pd—40 ат. % Ag/SiO₂ (обр. 4).

Результаты и их обсуждение

Добавление серебра к Pd/SiO₂ катализатору приводит к увеличению его активности. При содержании 8 ат. % серебра она увеличивается более чем в 4 раза (рис. 1). Дальнейшее увеличение количества серебра приводит к постепенному снижению активности. Такой промотирующий эффект серебра наблюдался и в случаях катализаторов 0,1% Pd/SiO₂ и 0,2% Pd/SiO₂ [2].

Измерение скоростей осаждения солей палладия и серебра для катализатора, содержащего 25 ат. % серебра, показало (табл. 1), что скорость осаждения соли серебра превосходит скорость осаждения соли палладия. Осаждение серебра практически заканчивается через 1 мин, тогда как через 10 мин осаждается всего 88,2% палладия. То же наблю-

дается и для катализатора, содержащего 50 ат. % серебра ($\text{Pd}:\text{Ag}=1:1$). За 30 с контакта смеси растворов солей с носителем осаждается 76,9% серебра и 44,3% палладия.

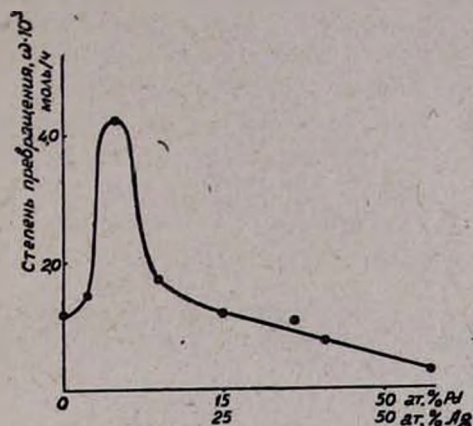


Рис. 1. Зависимость каталитической активности 0,3% $\text{Pd}-\text{Ag}/\text{SiO}_2$ катализаторов от состава.

На электронной микрофотографии образца № 1 наблюдается распределение палладия по поверхности носителя (рис. 2а) со средним размером частиц 0,012 мкм. На основании данных микроэлектронোগаммы идентифицируются линии $d(\text{\AA})=2,21$; 1,16 и 1,11; характерные для палладия. В образце № 2 наблюдается диспергация частиц катализатора со средними диаметрами 0,006 мкм (рис. 2б).

На микроэлектронোগраммах, помимо линий палладия, появляются слабые отражения серебра $d(\text{\AA})=2,37$; 1,44.

Таблица 1

Кинетика осаждения солей палладия и серебра на силикагель, катализатор 0,3% $\text{Pd}-25$ ат. % Ag

Время контакта, мин	% осажденного Pd	% осажденного Ag
0,25	28,6	76,4
0,50	48,4	86,4
1,00	61,8	пр. полн.
5,00	73,57	100
10,00	83,2	100

Таблица 2

Средний размер частиц металлов на носителе

Катализатор	Размер частиц, мкм
0,3% Pd/SiO_2	0,012
0,3% $\text{Pd}-8$ ат. % Ag/SiO_2	0,006
0,3% $\text{Pd}-25$ ат. % Ag/SiO_2	0,02
0,3% $\text{Pd}-40$ ат. % Ag/SiO_2	0,05

На микрофотографии образца № 3 (рис. 2в) наблюдается укрупнение частиц, средний размер которых составляет 0,02 мкм. На микроэлектронোগраммах наблюдаются линии обоих металлов. Несколько иная картина наблюдается в случае образца № 4, где металлы сконцентрированы в отдельных участках носителя (рис. 2 г). Средние размеры частиц 0,05 мкм. На микроэлектронোগраммах отражения серебра количественно возрастают.

Данные по электронно-микроскопическому анализу показывают, что причиной активации является увеличение дисперсности палладия (табл. 2). В наиболее активном катализаторе 0,3% Pd—8 ат. % Ag/SiO₂ размеры частиц палладия минимальны. Это означает, что серебро является структурным промотором. Увеличение дисперсности палладиевых катализаторов, промотированных бором на окиси алюминия, отмечено в работе [6], рением на силикагеле—в [7], платиновых катализаторов на силикагеле металлами III группы периодической системы—в [8], элементами II и IV группы—в [9], платиновых катализаторов на окиси алюминия рением—в [10]. Авторы работ [11] и [12] считают, что в катализаторе 0,3% Pd/Al₂O₃, кроме кристаллического, существует и рентгеноаморфный палладий.

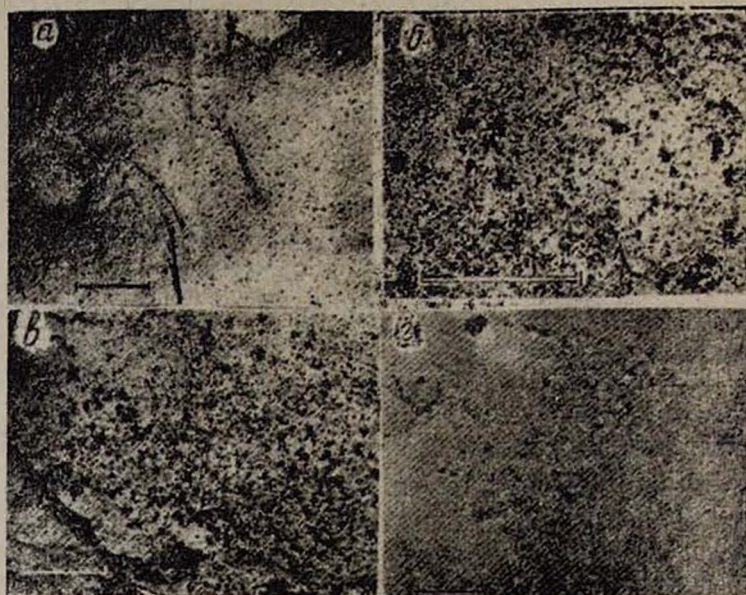


Рис. 2. Микрофотографии поверхностей катализаторов: а—0,3% Pd/SiO₂, б—0,3% Pd—8 ат. % Ag/SiO₂, в—0,3% Pd—25 ат. % Ag/SiO₂, г—0,3% Pd—40 ат. % Ag/SiO₂.

Из данных по измерению скоростей осаждения солей палладия и серебра следует, что причиной увеличения дисперсности палладия является блокировка быстро адсорбирующимся серебром (табл. 1) наиболее активных адсорбционных центров носителя. Вследствие этого палладий преимущественно адсорбируется на остальной менее адсорбционно-активной поверхности носителя и не образует больших скоплений. Это приводит к увеличению дисперсности палладия. Средний радиус пор использованного силикагеля 9,4 нм. Диаметры комплексных ионов аммиакатов палладия и серебра, в виде которых палладий и серебро осаждались из раствора, составляют 0,6 и 0,63 нм. Следовательно, вся поверхность носителя (210 м²/г) была доступна для палладия и серебра. Из-за малых содержаний палладия только небольшая часть поверхности покрывается им, и под влиянием серебра палладий может разбав-

ляться. При больших содержаниях серебро входит в контакт с палладием, образуя неактивный твердый раствор, что приводит к снижению активации.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян А. Ш., Айказян А. М., Израелян В. Р. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 10, с. 607.
2. Алчуджан А. А., Мантикян М. А. — ЖФХ, 1959, т. 33, № 4, с. 780.
3. Григорян А. Ш., Айказян А. М., Крестостурян Е. Т. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 4, с. 279.
4. Григорян А. Ш. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 3, с. 199.
5. Григорян А. Ш., Израелян В. Р., Айказян А. М., Мацлян Н. В. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 7, с. 430.
6. Кулишкин Н. Т., Машкина А. В. — Кин. и кат., 1975, т. 16, № 4, с. 1099.
7. Бурсиан Н. Р., Коган С. Б., Семенов Г. И., Левицкий Э. А. — Кин. и кат., 1974, т. 15, № 6, с. 1608.
8. Бурсиан Н. Р., Коган С. Б., Балшаков П. И. — Кин. и кат., 1976, т. 17, № 6, с. 1543.
9. Бурсиан Н. Р., Коган С. Б., Давидов Э. А., Яковлев А. А. — Кин. и кат., 1974, т. 15, № 6, с. 1486.
10. Зайдман Н. М., Савостин Ю. А. — Кин. и кат., 1977, т. 18, № 1, с. 266.
11. Кулишкин Н. Т., Машкина А. В., Буянова Н. Е., Карнаухов А. П., Ратнер И. Д., Плясова Л. М. — Кин. и кат., 1971, т. 12, № 6, с. 1539.
12. Кравчук Л. С., Купча Л. А., Маркевич С. В. — Кин. и кат., 1979, т. 20, № 1, с. 260.

Армянский химический журнал, т. 39, № 6, стр. 389—392 (1986 г.)

УДК 546.18+547.36

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИЭТИЛФОСФИТА С НЕКОТОРЫМИ β-АЦЕТИЛЕНОВЫМИ СПИРТАМИ

Т. Д. АБРАМЯН, А. М. ТЮРГОМЯН, Г. А. ПАНОСЯН,
М. Ж. ОВАКИМЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 VI 1985

В ходе работ по изучению взаимодействия диметилэтинилкарбинола с третичными фосфинами и три(бисдиметиламином)фосфитом нами была исследована его реакция с триэтилфосфитом. 40-часовое нагревание эквимольных количеств компонентов при 120° привело к 2-метил-3,4-ди(диэтилфосфоно)-2-бутену. Его образование можно представить себе протекающим по одной из нижеследующих схем.

Схема (а) включает в себя аномальное нуклеофильное замещение с промежуточным образованием алленилфосфониевого гидроксида, его расщепление на фосфонат и взаимодействие последнего с триэтилфосфитом. Согласно же схеме (б), тот же алленовый фосфонат образуется в результате перэтерификации и последующей псевдоклайзеновской перегруппировки.