

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 56, №3, 2003 Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.941.73+546.57

АКТИВНОСТЬ И УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ НАНЕСЕННЫХ
НА СИЛИКАГЕЛЬ ПАЛЛАДИЕВЫХ, ПАЛЛАДИЙ-СЕРЕБРЯНЫХ
И ПАЛЛАДИЙ-МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

А. Ш. ГРИГОРЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 5 VI 2002

На основе экспериментальных данных сделан вывод о том, что причиной резкого увеличения каталитической активности Pd/SiO_2 катализаторов при термической обработке в атмосфере воздуха, а также под воздействием металлов IB подгруппы является увеличение удельной поверхности палладия. Установлено, что удельная каталитическая активность на единицу поверхности палладия у катализаторов, приготовленных без предварительной термической обработки в атмосфере воздуха, постоянна. Для высокоактивных катализаторов, полученных с предварительной обработкой в атмосфере воздуха, она не постоянна.

Табл. 1, библи. ссылок 9.

Ранее нами было показано [1,2], что предварительная термическая обработка нанесенных на силикагель и цеолит палладиевых катализаторов в атмосфере воздуха в стадии их приготовления – после пропитки носителя солью палладия и перед восстановлением водородом, приводит к резкому увеличению активности по сравнению с катализаторами, приготовленными по традиционному методу – пропитка, сушка, восстановление водородом. Максимальная активность Pd/SiO_2 катализаторов наблюдается после обработки при 200°C , а для $\text{Pd}/\text{цеолит}$ катализаторов – при 250°C . Увеличение активности нанесенных палладиевых катализаторов наблюдается и при добавлении небольших количеств металлов IB подгруппы (Ag, Cu) [3, 4]. Было сделано предположение, что в обоих случаях причиной активации является увеличение

удельной поверхности палладия. Электронно-микроскопический анализ 0,3%Pd-Ag/ 0,3% Pd-Cu/SiO₂ и 0,3% Pd-Cu/Al₂O₃ [4,5,8] катализаторов, приготовленных по традиционному методу, позволил лишь установить, что металлическая фаза в наиболее активных катализаторах более дисперсна, т. к. этот метод исследования для нанесенных на носитель катализаторов с низким содержанием металла не удобен из-за сильного влияния носителя.

Цель настоящей работы – проверить это предположение, применяя более точный для таких систем адсорбционный метод измерения удельных поверхностей катализаторов. Удельные поверхности Pd/SiO₂, Pd-Ag/SiO₂ и Pd-Cu/SiO₂ катализаторов измерены по адсорбции CO.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Способы приготовления, условия испытаний катализаторов описаны в [1-5]. Измерение поверхности палладия по адсорбции CO проводилось по методике [6]. Размеры частиц палладия рассчитаны исходя из предположения, что кристаллическое образование палладия кубической формы одной из шести граней контактирует с поверхностью, а пять других доступны для адсорбции. Полученные данные приведены в таблице.

Таблица

Величины удельных поверхностей и активность Pd/SiO₂, Pd-Ag/SiO₂ и Pd-Cu/SiO₂ катализаторов

Состав катализаторов	Способ приготовления	Активность, моль C ₆ H ₆ /ч·г Pd	Удельная поверхность, м ² /г Pd	Средний размер частиц, Pd нм	Активность ·10 ² , моль C ₆ H ₆ /ч·м ² Pd
1% Pd/SiO ₂	Без предв. терм. обраб.	0,62	27	21,5	2,3
	С предв. терм. обраб.	4,07	33,1	17,5	12
0,3% Pd/SiO ₂	Без предв. терм. обраб.	0,24	14,2	12,0	1,7
	С предв. терм. обраб.	1,97	139,6	4,20	1,4
0,3% Pd-10 ат% Ag/SiO ₂	Без предв. терм. обраб.	1,1	43,7	13,3	2,5
	С предв. терм. обраб.	0,76	—	—	—
0,3% Pd-20 ат% Cu/SiO ₂	Без предв. терм. обраб.	1,8	76,4	7,8	2,4
	С предв. терм. обраб.	0,67	—	—	—

Данные таблицы показывают, что, действительно, предварительная термическая обработка в атмосфере воздуха приводит к резкому увеличению удельной поверхности как 1% Pd/SiO₂, так и 0,3% Pd/SiO₂ катализаторов, за счет чего увеличивается активность катализаторов при гидрировании бензола. Причем эта пропорциональность между активностью и удельной поверхностью при 1% Pd/SiO₂ катализаторов качественна, при 0,3% она почти количественна. Этого и следовало ожидать, потому что при относительно больших количествах палладия образуются более крупные частицы, внутренняя часть которых не участвует в процессе катализа, т. е. чем меньше содержание палладия на поверхности носителя, тем эта пропорциональность должна нести более количественный характер. Добавка до 10 ат. % Ag и 20 ат. % Cu на 0,3% Pd/SiO₂ катализатор привела к резкому увеличению активности [4, 5]. Это объяснялось тем, что при осаждении солей палладия и металлов IB подгруппы из совместного раствора на носитель происходит конкуренция между палладием и этими металлами. Экспериментально было показано [5,8], что скорость осаждения соли серебра намного превышает скорость осаждения соли палладия. Серебро занимает наиболее активные адсорбционные центры носителя, тем самым вынуждая палладий осаждаться на менее активные и не образовывать больших скоплений, вследствие чего палладий получается более дисперсным. Как видно из таблицы, величины удельных поверхностей палладия и размеры их частиц подтверждают это предположение. Удельная поверхность наиболее активного 0,3% Pd – 20 ат. % Cu/SiO₂ катализатора более чем в пять раз выше поверхности того же катализатора без меди. Возможная адсорбция СО на серебро или медь здесь не может играть существенную роль, т.к. эти металлы составляют не более 20 ат. процентов палладия, что немного выходит из рамок возможно допустимой ошибки измерения поверхностей.

Интересно, что при приготовлении катализаторов по новому методу с предварительной обработкой в атмосфере воздуха, добавление меди или серебра не имеет активирующего влияния на Pd/SiO₂ катализатор. Катализаторы получаются более активные, чем Pd/SiO₂ катализатор, приготовленный по традиционному методу, но менее активнее Pd/SiO₂ катализатора, приготовленного по новому методу, причем, чем больше меди или серебра, тем ниже активность.

Видимо, при разложении соли палладия в атмосфере воздуха палладий получается максимально дисперсным, и присутствие меди или серебра вследствие контакта с палладием лишь может способствовать образованию Pd–Ag и Pd–Cu систем со спариванием d-электронов палладия с их s-электронами. Это должно привести к уменьшению активности катализатора, если исходить из того, что ответственными за каталитическую активность являются неспаренные d-электроны палладия.

Расчет удельной активности на единицу поверхности палладия показывает удивительную постоянность у всех катализаторов, приготовленных по традиционной методике, и составляет $0,021 \pm 0,004$ моля C₆H₆/ч·м² Pd. Однако у

катализаторов, приготовленных с предварительным разложением соли палладия в атмосфере воздуха, удельная каталитическая активность на 1 м² поверхности палладия не постоянна. Удельная активность катализаторов, содержащих 1% Pd от веса носителя, примерно на порядок выше, чем у катализаторов, содержащих 0,3% Pd. Так как при разложении в атмосфере воздуха образуется высокодисперсный палладий, возможно, он находится в докристаллическом состоянии с большими и разными “пересыщениями”. Поэтому и удельная каталитическая активность на единицу поверхности палладия разная. При традиционном способе приготовления палладий менее дисперсен, видимо, находится в кристаллическом состоянии, поэтому и удельная каталитическая активность на единицу поверхности постоянна [9].

Выражаем благодарность Б.О. Жусунбекову (ИОХ, Алма-Ата) за оказание помощи в измерениях удельных поверхностей катализаторов.

**ՄԻԼԻԿԱԳԵԼԻ ՎՐԱ ՆՍՏԵՑՎԱԾ ՊԱԼԱԴԻՈՒՄ, ՊԱԼԱԴԻՈՒՄ-ԱՐԾԱԹ
ԵՎ ՊԱԼԱԴԻՈՒՄ-ՊՂԻՆՁ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԵՎ ՏԵՍԱԿԱՐԱՐ ՄԱԿԵՐԵՍԸ**

Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Փորձնականորեն ցույց է տրված, որ օդի միջավայրում ջերմային մշակման, ինչպես և IF խմբի մետաղների ազդեցության տակ սիլիկագելի վրա նստեցված պալադիումական կատալիզատորի ակտիվության մեծացման պատճառը հանդիսանում է պալադիումի տեսակարար մակերեսի մեծացումը: Ապացուցվել է, որ միայն ջրածնով, առանց օդի միջավայրում նախնական մշակման վերականգնված կատալիզատորների տեսակարար կատալիտիկ ակտիվությունը, պալադիումի միավոր մակերեսի վրա, հաստատուն է: Օդի միջավայրում ջերմային մշակումով պատրաստված գերակտիվ կատալիզատորների տեսակարար ակտիվությունը հաստատուն չէ:

**THE ACTIVITY AND SPECIFIC SURFACE OF Pd/SiO₂, Pd-Cu/SiO₂
AND Pd-Ag/SiO₂ CATALYSTS**

A. Sh. GRIGORYAN

It has been shown that the reason of activation supported palladium catalysts by thermal treatment in air and by addition of small amounts of copper and silver is increasing of palladium specific surface. The specific activity of supported catalysts per unit of palladium surface prepared by reduction in hydrogen stream, without thermal treatment in air is constant. The specific activity of high active catalysts, prepared by thermal treatment in air is not constant.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Григорян А.Ш., Сагателян А.С. // Информационные технологии и управление, Хим., хим. тех. инж. экология, 1998, т.4, с.85.
- [2] Гюльзаян А.А., Григорян А.Ш., Айрапетян Г.С., Айказян А.М. // Арм. хим. ж., 1989, т. 42, №7, с. 442.
- [3] Алчуджан А.А., Мантикян М.А. // ЖФХ., 1959, т. 33, с.с. 780, 1691; Алчуджан А.А., Григорян А.Ш., Мантикян М.А. // Арм. хим. ж., 1967, т. 20, №7, с.488.
- [4] Григорян А.Ш., Айказян А.М., Израелян В.Р. // Арм. хим. ж., 1985, т. 38, №12, с. 607.
- [5] Григорян А.Ш., Айказян А.М., Израелян В.Р. // Арм. хим. ж., 1986, т. 39, №6, с.386.
- [6] Марценюк-Кухарук М.Г., Симченко М.П., Фесенко А.В. // Сб. Катализ и катализаторы, Киев, Наукова Думка, 1979, вып. 17, с. 102.
- [7] Григорян А.Ш. // Арм. хим. ж., 1981, т. 34, №3, с. 199.
- [8] Григорян А.Ш., Израелян В.Р., Айказян А.М., Маилян Н.В. // Арм. хим. ж., 1983, т. 36, №7, с. 430.
- [9] Боресков Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики. М., Наука, 1987.