

57
A-10

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М. В. ЛОМОНОСОВА

Химический факультет

На правах рукописи

М. Д. АДАМЕНКОВА

**ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ
ПЛАТИНИРОВАННЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ
ОТ УСЛОВИЙ ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЯ**

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
профессор доктор химических наук
О. М. ПОЛТОРАК

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1963

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты за 10 дней будет опубликовано в газете «Вечерняя Москва».

Предварительно защита назначена на

«...» 1963 г.

Дата отправки автореферата

«...» 1963 г.

Ученый секретарь,
кандидат химических наук Я. А. КАЛАШНИКОВ

Адсорбционные катализаторы давно используются в катализе, однако изучение их свойств приобрело особый интерес после возникновения теории ансамблей Н. И. Кобозева. Эта теория позволяет найти строение центра катализа по изменению активности в серии адсорбционных катализаторов с различным содержанием металла (или другого активного элемента), если при этом на поверхности носителя формирование атомной фазы происходит по закону случая.

К настоящему времени больше пятидесяти работ посвящено анализу с помощью теории ансамблей различных кривых зависимости общей и удельной каталитической активности от содержания металла на носителе. Чаще других изучались свойства платинированных силикагелей. Однако для успеха такого анализа всегда необходимо предполагать, что наблюдаемые изменения активности, во-первых, связаны только с изменением количества различного типа центров, и, во-вторых, что закон распределения атомов металла на поверхности отвечает закону случая для распределения независимых элементов по областям миграции.

При современном положении дел образовался известный пробел между объемом теоретически обработанного материала и методической изученностью процесса получения платинированных силикагелей, которая позволяла бы те или иные, иногда небольшие, изменения общей активности катализатора сопоставлять только с возникновением или исчезновением дополнительного числа активных центров различного вида.

Поэтому потребностям современного этапа развития теории ансамблей отвечает детальное изучение методики приготовления платинированных силикагелей и прежде всего методики, использующей в качестве исходного соединения «аммиакат» платины как наиболее употребительной в работах школы Н. И. Кобозева, и сопоставление различных изменений в методике приготовления образцов с изменением их наблюдаемых каталитических свойств.

Исходя из этих задач и была поставлена настоящая работа.

1 Зак. 694

232890



1. ОБЩИЕ ДАННЫЕ

В качестве носителя использовался силикагель, полученный гидролизом четыреххлористого кремния (удельная поверхность по бензолу 660 м²/г, максимумы радиусов пор 35 и 90 А), перетертый и просеянный через сито № 200.

Исходными активными соединениями при синтезе адсорбционных катализаторов служили комплексные соли платины: тетрааминдихлорплатенитрат, тетрааминдинитроплатинат, тетрааминдихлорплатинат, дитетрааминдигидроксиплатехлорид, диметиламинхлорплатинат, тетраметиламинхлорплатинат, платинохлористоводородная кислота и «аммиакат» платины, полученный кипячением платинохлористоводородной кислоты с 25% раствором аммиака и представляющий собой смесь аммиачных комплексов платины с различной валентностью.

Модельной каталитической реакцией служило разложение перекиси водорода.

Для исключения эффектов, связанных с «отравлением» образцов, за меру общей активности катализатора при данной степени заполнения принималась константа скорости первого порядка разложения перекиси водорода, в расчете на 10 мг образца, полученная из графика прямолинейной зависимости каталитической активности от величины навески изучаемого образца.

Удельной активностью служило отношение общей активности к процентному содержанию платины в образце (по весу).

2. АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ АДСОРБЦИЕЙ «АММИАКАТА» ПЛАТИНЫ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА ОБРАЗЦОВ

Проведенное в работе изучение адсорбции «аммиаката» платины на силикагеле показало, что этот процесс в обычных условиях проведения опыта не является обратимым: изотермы адсорбции и десорбции (для времени 3 дня) резко расходятся. Опыты по перераспределению «аммиаката» платины с одних гранул силикагеля на другие приводят к выводу, что этот процесс идет замедленно и в обозримые промежутки времени (3—7 дней) успевает перераспределиться не более 10—15% «аммиаката». Благодаря этому распределение активной соли — «аммиаката» платины — по слою носителя является резко неоднородным.

Вместе с тем, изучение свойств платинированных силикагелей различного гранулометрического состава подтвердило наблюдение А. Н. Мальцева, что в самих катализаторах (полученных из «аммиаката» платины) распределение металла по слою носителя является примерно (с ошибкой 10—20%) равномерным. Следовательно, на стадиях, предшествующих формированию слоя металла, происходит перераспределение исходного неравномерного заполнения слоя носителя активным веществом. Такими стадиями являются сушка образцов и начальные этапы восстановления. Действительно, для серии катализаторов, отличающихся только условиями сушки (температура) образцов после адсорбции «аммиаката», различия в активности достигают 150%. Сушка при 100°C всегда приводит к более высокой активности получающихся катализаторов, чем сушка при 60°C.

Менее заметно сказывается изменение времени хранения образцов перед сушкой (от 1 часа до 15 суток) и время самой сушки (2—7 часов).

Следует отметить, что здесь проявляется основная трудность изучения методики приготовления платинированных силикагелей, состоящая в том, что практически на всех этапах синтеза образцов не достигаются равновесные состояния системы. В работе показано, что и на стадии сушки адсорбционный слой не приходит к равновесному состоянию. Об этом, например, говорит тот факт, что на каталитические свойства получаемых образцов существенно (но не всегда контролируемо) влияет операция промывки образца после адсорбции «аммиаката» из аммиачного раствора. При этом для промытых осадков активность обычно выше, чем для непромытых. Возникающее при этом различие в активности, достигающее до 100%, может оказаться одной из причин плохой воспроизводимости общего процесса получения платинированных силикагелей.

Другим указанием на то, что в процессе сушки «аммиаката» платины на силикагеле происходят значительные изменения состояния слоя, может служить тот факт, что после сушки при 100°C соединения платины легко десорбируются с силикагеля, т. е. происходит существенное изменение типа комплексного соединения платины. О недостижимости при этом адсорбционного равновесия в слое за обозримое время при 100°C говорит и то, что при одинаковых условиях сушки образцов получаются различные результаты, если взять исходные резко неоднородные образцы, полученные при

адсорбции «аммиаката» платины в течение 5 минут, и более равномерно заполненные, при времени адсорбции 3 дня.

Типичную картину показывают приведенные ниже данные, по изменению удельной активности 1 и 6% образцов, полученных адсорбцией «аммиаката» платины в течение 5 минут (А) и 3 дней (Б) и восстановленных при 300, 400, 500°:

		300°	400°	500°
1%	А	0,73	0,26	0,14
	Б	1,11	0,53	0,41
6%	А	0,43	0,15	0,12
	Б	0,36	0,23	0,20

Увеличение времени адсорбции, отвечающее более равномерному распределению активного вещества на носителе, заметно уменьшает «спекаемость» платины на силикагеле, выражающуюся в различной степени уменьшения активности восстановленных при разных температурах образцов, полученных адсорбцией «аммиаката» в течение 5 минут и 3 дней.

Для «аммиаката» платины обычно используемая температура восстановления 300° близка к оптимальной: при меньших температурах трудно добиться полноты восстановления, а повышение температуры резко снижает активность. Равная 5 часам, продолжительность восстановления также обеспечивает полноту восстановления.

Стоит подчеркнуть, что существенную роль играет не само по себе пребывание образцов при повышенных температурах, а температура в процессе формирования слоя металлической платины на носителе. Это доказывают опыты по повторному восстановлению при 400° и 500° образцов, первоначально восстановленных при 300° и 500°.

Катализаторы, первоначально восстановленные при 300°С и затем нагретые в водороде до 500°, обладают более высокой активностью (в 2 и больше раза), чем образцы, непосредственно восстанавливавшиеся при 500°С. Это подтверждает ту мысль, что особенно сильное влияние на формирование платинового слоя на носителе оказывают первые этапы в процессе перехода от активного соединения до металла. К тем же результатам приводит изучение свойств катализаторов, различающихся скоростью изменения температуры в процессе восстановления «аммиаката» платины на силикагеле.

Одной из неясных стадий приготовления платинированных силикагелей остается процесс перетирания образцов после их восстановления. Действие этой операции двояким образом сказывается на активности катализаторов. Во-первых, процесс разложения перекиси водорода не лежит в чисто кинетической области, и изменение гранулометрического состава образца естественно влияет на макрокинетику процесса. Описанные в работе опыты по разложению перекиси водорода на образцах платинированных силикагелей с разным размером гранул катализатора в общем согласуются с макрокинетическими закономерностями. Но в процессе перетирания, особенно при достаточно длительном перетирании восстановленных образцов наблюдаются изменения второго типа — обратимое уменьшение активности образцов, достигающее до двух раз и необъяснимое с точки зрения влияния размера гранул на макрокинетику разложения перекиси водорода. Эта стадия, трудно контролируемая в терминах объективных критериев, может приводить к весьма заметным и нерегулярным изменениям активности, а также служить причиной несопоставимости результатов различных исследований.

Определение строения активных центров методом теории ансамблей предполагает, что все изменения активности связаны только с изменением числа и строения ансамблей. Однако маскирующую роль здесь может сыграть изменение химического состава при хранении образцов.

Изучение старения образцов показало, что падение каталитической активности при хранении платинированных силикагелей связано с окислением в них платины, а не с уменьшением относительной доли ансамблей данного типа, так как даже после длительного (45 дней) хранения образцов восстановление их в стандартных условиях позволяет вернуться к уровню исходной активности. При измерении активности образцов, хранившихся на воздухе разное время (от 10 минут до 45 дней) после восстановления, в общем случае наблюдается невоспроизводимое и нерегулярное изменение активности. Так, для одной из серий образцов, показавшей монотонный ход активности (в зависимости от весового % платины) при испытании каждого образца через 20—24 часа после восстановления, при увеличении времени хранения образцов до 45 дней кривая активности приобрела «полиэкстремальный» характер. В связи с этим все сопоставления активностей в данной работе проведены для образцов, хранившихся 20—24 часа после их восстановления.

После общего изучения методических особенностей процесса получения платинированных силикагелей из «аммиаката» платины, были приготовлены три модельные серии образцов катализаторов с различным содержанием платины, но отличающиеся условиями синтеза образцов. При этом различие в удельной активности полученных катализаторов доходило до трех раз.

Условия приготовления катализаторов были следующими:

Серия 1: 12 катализаторов со степенями заполнения от 0,5 до 6%. Для адсорбции брался измельченный силикагель (уд. поверхность— $500 \text{ м}^2/\text{г}$), просеянный через сито № 140 (диаметр меньше $0,105 \text{ мм}$). После двухдневного перемешивания, суспензия оставлялась стоять на сутки. Затем раствор сливался, и образцы без промывки сушились сначала при комнатной температуре в течение 3 суток, а потом при 65°C в течение 7 часов. Высушенные катализаторы слегка перетирались. Восстановление проводилось в токе водорода в течение 5 часов при 300°C .

Серия 2: 12 катализаторов со степенями заполнения от 0,5 до 6%. «Аммиакат» платины адсорбировался на том же силикагеле, и в тех же условиях, что и в серии 1. Отличие состояло в изменении условий сушки. Сразу же после слива раствора образцы сушились в течение 6 часов при 65°C . Высушенные катализаторы перетирались в ступке в течение 10 минут и восстанавливались в стандартных условиях: в течение 5 часов при 300°C .

Серия 3: 15 катализаторов со степенями заполнения от 0,3 до 7%. Адсорбция «аммиаката» проходила на силикагеле, удельная поверхность которого составляла $660 \text{ м}^2/\text{г}$. Измельченный силикагель просеивался через сито № 200. Время адсорбции «аммиаката» составляло 3 дня. Катализаторы отфильтровывались на стеклянном фильтре № 4, промывались водой (10 мл), сушились при 100° в течение 3 часов и восстанавливались 5 часов при 300°C .

Для адсорбционных катализаторов в области от 0,5 до 3,5% содержания платины на носителе образцы первой серии характеризуются хорошим постоянством удельной активности: конст. $(10 \text{ мг})=0,3 \text{ мин.}^{-1} \pm 0,02$. Для второй серии удельная активность выше, но отклонение от среднего значения $0,5 \text{ мин.}^{-1} \pm 0,05$ для одного из образцов доходит до $0,1 \text{ мин.}^{-1}$. Третья серия характеризуется еще более высокой активностью, достигающей до $1,0 \text{ мин.}^{-1}$, но здесь уже при средней постоянной величине активности $0,7 \text{ мин.}^{-1} \pm 0,05$ в

интервале от 1 до 3,5% отчетливо заметен рост удельной активности для более разведенных слоев.

Интересно отметить, что даже для наименее активной 1-й серии, величина удельной активности выше, чем в максимумах «полнэкстремальной» кривой активности А. А. Лопаткина, Ж. В. Стрельниковой и В. П. Лебедева.

Сопоставление данных по активности трех изученных серий катализаторов с общим анализом процесса получения платинированного силикагеля из «аммиаката» платины позволяет сделать несколько общих выводов.

1. Условия возникновения и формирования слоя металлической платины на силикагеле таковы, что даже относительно небольшие отклонения в методике приготовления образцов могут существенно повлиять на общий уровень активности и закон распределения частиц в слое.

2. Несмотря на то что каждый из этапов синтеза катализатора может заметно сказаться на измеряемой на опыте величине активности образца (в пределах от 10 до 300%), при строгом соблюдении постоянства условий приготовления образцов с достаточной воспроизводимостью удается получить монотонные кривые зависимости катализаторной активности образцов от весового содержания платины. Немногие незакономерные выпадения отдельных точек следует объяснять скорее причинами методического порядка, чем считать их особыми «максимумами» или «минимумами», имеющими физико-химический смысл.

3. Результаты проведенного здесь изучения методики приготовления платинированных силикагелей никак не затрагивают тех случаев, когда результаты опытов достаточно хорошо согласуются с теоретическими зависимостями теории ансамблей. Более того, полученные здесь результаты свидетельствуют о том, что одними только условиями приготовления невозможно объяснить появление подчиняющихся уравнениям теории ансамблей плавных кривых с максимумами активности в зависимости от весового содержания металла—это может лишь говорить об атомном характере распределения металла на носителе.

Но полученные результаты говорят и о том, что далеко не всякие данные по каталитическим свойствам платинированных силикагелей имеет смысл обрабатывать методом теории ансамблей.

3. АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ДРУГИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ

Изменение природы активного соединения платины при синтезе платинированных силикагелей позволяет проследить за лимитирующим этапом формирования слоя металла на носителе.

Если формирование активного слоя определяется только движением атомов металла в соответствующих областях миграции, то активность не должна сильно зависеть от природы исходной соли, при условии, что в молекуле активного соединения содержится по одинаковому числу атомов платины. Такая же картина должна наблюдаться и для другого предельного случая, когда миграция атомов металла на поверхности, лишенной области миграции, приведет к кристаллизации металла на носителе.

В противоположность этому активность может существенно измениться, если формирование слоя металла на силикагеле определяется этапом восстановления или разложения промежуточного соединения платины.

В работе рассмотрены свойства ряда комплексных соединений платины, перечисленных выше (см. раздел 1 — Общие данные).

Их многие свойства существенно отличаются от свойств «аммиаката» платины, так, все они меньше адсорбируются силикагелем: изученные для тетрааминдихлорплатината и тетраметиламинхлорплатината изотермы адсорбции имеют меньший наклон, эти соли ни десорбируются в раствор, ни перераспределяются с одних гранул силикагеля на другие. Платинохлористоводородная кислота практически не адсорбируется, и платинированные силикагели на ее основе готовились принудительной «адсорбцией» — выпариванием раствора с носителя.

Наиболее интересным является тот факт, что полученные из тетрааминдихлорплатината и тетраметиламинхлорплатината катализаторы оказались менее активными, чем полученные из «аммиаката», на порядок. Это изменяет представления о формировании слоя металла на носителе как о движении отдельных атомов в областях миграции.

Интересен и тот факт, что для образцов, полученных из платинохлористоводородной кислоты, тетрааминдихлорплатината и тетраметиламинхлорплатината при изменении температуры восстановления от 100, 150, 200° (каждая температура соответствует одному из вышеназванных соединений)

до 300° (для каждой соли) мало изменяется каталитическая активность получаемых платинированных силикагелей.

Существенной особенностью этих систем является также примерное постоянство свойств образцов, получаемых из различных соединений и «полиэкстремальный» ход их невысокого уровня активности в зависимости от весового содержания металла на носителе.

Для того чтобы проверить, что эти закономерности характерны именно для свойств получаемого слоя металла и не связаны с возможными результатами «отравления» образцов продуктами разложения аддендов при распаде комплексных соединений платины, эти образцы обрабатывались при 350°C в водороде и затем откачивались.

Каталитические свойства при этом существенно не изменились.

Все эти данные лучше других согласуются с гипотезой о том, что большая подвижность промежуточных активных соединений для этих солей привела к заметной кристаллизации слоя, существенно большей, чем для образцов, полученных из «аммиаката» платины.

Для проверки этого предположения проводилось хемосорбционное изучение дисперсности слоя платины для рассматриваемых катализаторов. Поглощение водорода проводилось на объемной адсорбционной установке при -196° и +20°C и в интервале давления водорода от 0,1 до 1,5 мм рт. ст.

Сравнительной мерой дисперсности металла служило число атомов водорода, поглощенное в стандартных условиях в расчете на один нанесенный атом платины.

Для образцов, полученных из «аммиаката» платины, эта величина в зависимости от условий синтеза образца изменялась от 0,3 до 0,8.

Для катализаторов, полученных из тетрааминдихлорплатината и тетраметиламинхлорплатината, поглощение водорода в сравнимых навесках оказалось близким к ошибке опыта, и поэтому не было точно измерено.

Однако отсюда следует, что доступная для водорода поверхность платины в них по крайней мере в 10—20 раз меньше, чем для образцов, полученных из «аммиаката» платины. Это хорошо согласуется и с каталитическими данными, согласно которым их общая активность также в 10—30 раз меньше.

Поэтому вся совокупность данных, полученных для шести перечисленных (за исключением «аммиаката» платины и

платинохлористоводородной кислоты) комплексных соединений платины позволяет считать, что в описанных в работе условиях синтеза на силикагеле формируется слой кристаллической платины.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

Работа посвящена исследованию методов получения платинированных силикагелей и выяснению связей между особенностями процесса синтеза и каталитическими свойствами изучаемых образцов. Общими результатами работы могут служить следующие выводы, проверенные по реакции разложения перекиси водорода на платинированных силикагелях.

1. Найдено, что свойства платинированных силикагелей, получаемых из «аммиаката» платины, очень чувствительны к относительно небольшим изменениям в принятой методике синтеза образцов. В работе это связывается с тем фактом, что при образовании слоя металлической платины на силикагеле на трех основных этапах синтеза — адсорбции исходного соединения, его химического изменения при сушке и при восстановлении до металла — не достигается равновесное состояние системы.

2. Рассмотренные в работе вариации методических условий синтеза платинированных силикагелей приводят к изменениям удельной каталитической активности в пределах от 10 до 300%, а также к существенному изменению вида кривых зависимости удельной активности от количества нанесенного металла.

Вместе с тем, процесс синтеза платинированных силикагелей является контролируемым. При строгом соблюдении постоянства методических условий при получении образцов катализаторов удается получить однозначные результаты.

3. Для трех серий образцов, полученных из «аммиаката» платины, но различающихся условиями приготовления, изучена зависимость каталазной активности от весового содержания платины. Для всех трех серий удельные активности катализаторов выше, чем в работах предшествующих авторов. При этом для двух менее активных серий найдено постоянство удельной активности при изменении содержания платины в образце от 0,5 до 3,5% по весу и различии в «уровнях» активности на 175%, тогда как для третьей — наиболее активной серии, отчетливо проявляется увеличение удельной активности для наиболее разведенных слоев.

4. Изучение каталазной активности образцов, полученных из семи других комплексных соединений платины показало, что при этом образуются очень малоактивные образцы с малой долей поверхности платины, доступной для хемосорбции водорода. Это в работе объясняется, исходя из предположения о том, что основное влияние на формирование слоя металла на носителе оказывает начальная стадия процесса восстановления, предшествующая миграции независимых металлических ансамблей по поверхности силикагеля.

СПИСОК СТАТЕЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. Адаменкова М. Д., Полторак О. М. ЖФХ, 37, № 6, 1388, 1963.

2. Адаменкова М. Д., Полторак О. М. «Вестн. Моск. ун-та», сер. химии, № 5, 1963.

232890

Центральная научная
Библиотека
Академии наук Бразильской ССР

Л-32052 25/IX 1963 г. Объем 0,75 п. л. Зак. 694 Тир. 200

Типография Изд-ва МГУ, Москва, Ленинские горы

W