

POLSKA AKADEMIA NAUK
Instytut Chemii Fizycznej
Zakład Katalizy na Metalach

A-21-13

A-21-7

A-21-5

A-21-10

K-8-171

K-8-172

K-8-170

Magdalena Bonarowska

Nośnikowe katalizatory bimetaliczne Pd-Au.
Charakteryzacja i aktywność katalityczna
w reakcji hydroodchlorowania freonu CFC-12

Praca doktorska
wykonana pod kierunkiem
prof. dr hab. Zbigniewa Karpińskiego

Warszawa 2004

H.N. 21
Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.364/04



70000000002669



B. 364/04

Składam serdeczne podziękowania mojemu Promotorowi,
Panu Profesorowi Zbigniewowi Karpińskiemu za opiekę
naukową podczas realizacji niniejszej pracy, okazaną mi
życzliwość i poświęcony czas

Koleżankom i Kolegom z Zakładu Katalizy na Metalach
dziękuję za przyjazną atmosferę, cenne uwagi, inspirujące
dyskusje i pomoc

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP	1
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA	4
2.1. Halogenopochodne węglowodorów – ich właściwości fizykochemiczne, wpływ na degradację warstwy ozonowej i katalityczna konwersja w związki nieszkodliwe dla środowiska naturalnego	4
2.2. Pallad i jego stopy jako faza aktywna katalizatorów nośnikowych stosowanych w katalizie heterogenicznej	15
2.2.1. Zastosowania przemysłowe nośnikowych katalizatorów palladowych i stopowych zawierających pallad	15
2.2.2. Rola czynnika elektronowego i geometrycznego w katalizie na stopach palladowych	20
2.2.3. Preparatyka katalizatorów bimetalicznych zawierających pallad	25
2.2.4. Wpływ promotowania nośnikowych katalizatorów palladowych na przebieg reakcji hydroodchlorowania halogenopochodnych węglowodorów.....	31
2.2.5. Rola nośnika w katalitycznym hydroodchlorowaniu freonów i szczególne znaczenie nośników węglowych	33
3. CEL PRACY	42
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	43
4.1. Przygotowanie obiektów badań – nośnikowych katalizatorów mono- i bimetalicznych	43
4.1.1. Obróbka wstępna nośników katalizatorów	47
4.1.2. Preparatyka katalizatorów monometalicznych	48
4.1.2.1. Katalizator 1.1 % Pd/SiO ₂	48
4.1.2.2. Katalizator 2 % Pd/SiO ₂	48
4.1.2.3. Katalizator 2 % Au/C _{Norit}	49
4.1.2.4. Katalizator 3 % Pd/C _{Norit}	49
4.1.2.5. Katalizator 3 % Pd/C _{Sibunit}	50
4.1.2.6. Katalizator 1.5 % Pd/C _{Sibunit}	50
4.1.3. Preparatyka katalizatorów bimetalicznych Pd-Au/nośnik	50
4.1.3.1. Katalizatory bimetaliczne Pd _y Au _(100-y) /SiO ₂ preparowane na bazie katalizatorów 1.1 % Pd/SiO ₂ i 2 % Pd/SiO ₂ metodą bezpośredniej reakcji redoks	52
4.1.3.2. Katalizatory bimetaliczne Pd _y Au _(100-y) /C _{Norit} preparowane na bazie katalizatora 3 % Pd/C _{Norit} metodą bezpośredniej reakcji redoks	54

4.1.3.3.	Katalizator bimetaliczny 4.33 % Pd ₈₀ Au ₂₀ /C _{Norit} preparowany na bazie katalizatora 3 % Pd/C _{Norit} metodą pośredniej reakcji redoks w temperaturze 70°C	54
4.1.3.4.	Katalizator bimetaliczny 4.33 % Pd ₈₀ Au ₂₀ /C _{Norit} preparowany na bazie katalizatora 3 % Pd/C _{Norit} metodą pośredniej reakcji redoks w temperaturze 0°C	54
4.1.3.5.	Katalizator bimetaliczny 5 % Pd ₅₀ Au ₅₀ /C _{Norit} preparowany metodą koimpregnacji mokrej	55
4.1.3.6.	Katalizator bimetaliczny 5 % Pd ₅₀ Au ₅₀ /C _{Norit} preparowany metodą koimpregnacji kapilarnej	56
4.1.3.7.	Katalizatory bimetaliczne Pd _y Au _(100-y) /C _{Sibunit} preparowane na bazie katalizatora 3 % Pd/C _{Sibunit} metodą bezpośredniej reakcji redoks	56
4.1.3.8.	Katalizator bimetaliczny 6.46 % Pd ₆₀ Au ₄₀ C _{Sibunit} preparowany metodą impregnacji kapilarnej katalizatora 3 % Pd/C _{Sibunit} roztworem wodnym soli złota	57
4.1.3.9.	Katalizator bimetaliczny 2.66 % Pd ₇₀ Au ₃₀ /C _{Sibunit} preparowany na bazie katalizatora 1.5 % Pd/C _{Sibunit} metodą bezpośredniej reakcji redoks	57
4.1.3.10.	Katalizatory bimetaliczne Pd _y Au _(100-y) /C _{Sibunit} preparowane metodą koimpregnacji mokrej	57
4.2.	Charakteryzacja katalizatorów - badania dyspersji fazy metalicznej i stopnia wymieszania stopu Pd-Au	58
4.2.1.	Opis aparatury stosowanej do charakteryzacji katalizatorów za pomocą temperaturowo-programowanej redukcji (TPR), chemisorpcji oraz temperaturowo-programowanego rozkładu fazy wodorkowej (TPHD)	59
4.2.2.	Badania temperaturowo-programowanej redukcji	61
4.2.3.	Badania chemisorpcyjne	62
4.2.4.	Badania temperaturowo-programowanego rozkładu fazy wodorkowej	64
4.2.5.	Dyfrakcja promieni rentgenowskich (XRD)	64
4.3.	Charakteryzacja właściwości katalitycznych badanych katalizatorów w reakcjach – sondach katalitycznych	66
4.3.1.	Katalityczna konwersja 2,2-dimetylopropanu (neopentanu)	66
4.3.1.1.	Opis aparatury	66
4.3.1.2.	Opis badania katalitycznej konwersji neopentanu.....	68
4.3.2.	Katalityczne hydroodchlorowanie dichlorodifluorometanu (freonu CFC-12)	69
4.3.2.1.	Opis aparatury	69
4.3.2.2.	Opis pomiarów hydroodchlorowania freonu CFC-12	72

5. WYNIKI BADAŃ NOŚNIKOWYCH KATALIZATORÓW PALLADOWYCH I PALLADOWO-ZŁOTYCH	75
5.1. Charakteryzacja fizykochemiczna katalizatorów preparowanych na SiO ₂	75
5.1.1. Temperaturowo - programowana redukcja.....	76
5.1.2. Chemisorpcja wodoru.....	76
5.1.3. Temperaturowo – programowany rozkład wodoru palladu	80
5.1.4. Rentgenowskie badania dyfrakcyjne	86
5.1.5. Wyniki badań katalizatorów preparowanych na SiO ₂ w reakcjach – sondach katalitycznych	92
5.1.5.1. Katalityczna konwersja neopentanu.....	92
5.1.5.2. Katalityczne hydroodchlorowanie freonu CFC-12.....	95
5.2. Charakteryzacja fizykochemiczna katalizatorów preparowanych na węglu aktywnym <i>Norit</i>	102
5.2.1. Chemisorpcja wodoru i tlenku węgla	102
5.2.2. Temperaturowo – programowany rozkład wodoru palladu	102
5.2.3. Rentgenowskie badania dyfrakcyjne	106
5.2.4. Wyniki badań katalizatorów preparowanych na węglu aktywnym <i>Norit</i> w reakcji katalitycznego hydroodchlorowania freonu CFC-12.....	109
5.3. Charakteryzacja fizykochemiczna katalizatorów preparowanych na węglu aktywnym <i>Sibunit</i>	118
5.3.1. Chemisorpcja wodoru.....	118
5.3.2. Temperaturowo – programowany rozkład wodoru palladu	118
5.3.3. Rentgenowskie badania dyfrakcyjne	121
5.3.4. Wyniki badań katalizatorów preparowanych na węglu aktywnym <i>Sibunit</i> w reakcji katalitycznego hydroodchlorowania freonu CFC-12.....	129
5.4. Charakteryzacja fizykochemiczna katalizatorów preparowanych na włoskim węglu aktywnym	138
5.4.1. Chemisorpcja wodoru	138
5.4.2. Temperaturowo – programowany rozkład wodoru palladu	138
5.4.3. Rentgenowskie badania dyfrakcyjne	140
5.4.4. Wyniki badań katalizatorów preparowanych na włoskim węglu aktywnym w reakcji katalitycznego hydroodchlorowania freonu CFC-12.....	142
5.5. Hydroodchlorowanie freonu CFC-12 na katalizatorze 10 % Pd/SiO ₂	145

6. DYSKUSJA WYNIKÓW	148
6.1. Wprowadzenie	148
6.2. Katalizatory preparowane na SiO ₂	148
6.3. Katalizatory preparowane na węglu aktywnym <i>Norit</i>	158
6.4. Katalizatory preparowane na węglu aktywnym <i>Sibunit</i>	163
6.5. Katalizatory preparowane na włoskim węglu aktywnym	168
6.6. Efekt nawęglania katalizatorów podczas reakcji katalitycznego hydroodchlorowania freonu CFC-12	170
6.7. Podsumowanie dyskusji	174
7. KOŃCOWE WNIOSKI	181
8. CYTOWANA LITERATURA	183
9. WYKAZ PUBLIKACJI ZAWIERAJĄCYCH NIEKTÓRE WYNIKI NINIEJSZEJ ROZPRAWY	189

1. WSTĘP

Chlorofluorowęgłe (freony), ze względu na swoje unikalne właściwości fizykochemiczne znalazły wszechstronne zastosowanie w różnych dziedzinach przemysłu i w drugiej połowie XX wieku były wytwarzane na bardzo dużą skalę. Największą zaletą tych związków, wyjątkowa inertność i stabilność, okazała się jednocześnie ich podstawową wadą: mogą one swobodnie migrować do górnych warstw atmosfery, gdzie pod wpływem promieniowania słonecznego ulegają fotodysocjacji. Zostało udowodnione, że powstające w wyniku tej fotodysocjacji rodniki chloru, wchodząc w katalityczną reakcję z ozonem, są główną przyczyną postępującej destrukcji ochronnej warstwy ozonowej¹. Konsekwencją podpisanych przez ponad 180 państw umów międzynarodowych (Protokół Montrealski z 1987 r. i jego późniejsze uzupełnienia) jest wycofywanie z produkcji i użycia związków niszczących ozon stratosferyczny.

Ogromnym, jak dotąd nierozwiązanym, problemem są zgromadzone zapasy freonów, oceniane na ponad 2 Mton, z czego ok. 45% stanowi powodujący największe zagrożenie freon CFC-12 (dichlorodifluorometan, CCl_2F_2)². Opracowano szereg metod utylizacji tego związku i innych chlorofluorowęgla. Metody te, np. piroliza, spalanie, katalityczne utlenianie, destrukcja plazmowa i w ultrafiolecie, są jednak bardzo kosztowne i często prowadzą do powstawania toksycznych produktów ubocznych. W tej sytuacji, zarówno z ekonomicznego, jak i ekologicznego punktu widzenia, konwersja freonów w wartościowe, nieszkodliwe dla środowiska naturalnego produkty jest znacznie lepszym rozwiązaniem niż metody destrukcyjne. Z powyższych względów ważnym tematem badawczym jest reakcja selektywnego hydroodchlorowania CCl_2F_2 do CH_2F_2 (CFC-32):



W wyniku tej reakcji otrzymuje się produkt, który tak samo jak CCl_2F_2 może być stosowany w chłodnictwie, ma jednak tę przewagę, że ma zerowy potencjał niszczenia ozonu i zdecydowanie mniejszy udział w powodowaniu efektu cieplarnianego.

W literaturze jest opisane wiele układów katalitycznych reakcji hydroodchlorowania chlorowcopochodnych węglowodorów. Najczęściej stosowanymi katalizatorami tej reakcji są metale szlachetne naniesione na materiały o rozwiniętej powierzchni, takie jak SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , AlF_3 , węgle aktywne, zeolity. Pallad jest metalem wykazującym najlepszą aktywność i selektywność do CH_2F_2 w omawianej reakcji², zaś węgle aktywne, ze względu na odporność na korozyjne warunki reakcji, są najodpowiedniejszymi nośnikami. Rozpatrywane

są różne czynniki wpływające na aktywność i selektywność stosowanych katalizatorów: dyspersja metalu, dodatek modyfikatorów do fazy aktywnej, dobór nośnika, metoda preparatyki oraz warunki reakcji.

Stwierdzono, że dotowanie katalizatorów monometalicznych drugim metalem może zwiększać ich selektywność, a dodatkowo zmniejszając spiekanie się metalu stanowiącego fazę aktywną i zwiększając jego odporność na zatrucie, zmniejszyć podatność katalizatorów na dezaktywację.

Chociaż złoto jest zasadniczo nieaktywne w omawianej reakcji, jego dodatek może znacząco poprawić katalityczne właściwości palladu w reakcji hydroodchlorowania chlorofluorowęgla^{3,4}. Potwierdzają to wyniki wcześniejszych badań prowadzonych w Zakładzie Katalizy na Metalach IChF PAN – wprowadzenie Au do katalizatora Pd/MgF₂ zwiększyło selektywność w kierunku CH₂F₂, pożądanego produktu hydroodchlorowania CCl₂F₂⁵. Z drugiej strony podobny dodatek złota nie powodował takiego efektu w przypadku katalizatora Pd/C⁶. Rentgenowskie badania dyfrakcyjne i badania temperaturowo-programowanego rozkładu fazy wodorkowej katalizatorów Pd-Au/MgF₂ i Pd-Au/C wykazały znaczny stopień oddziaływania między Pd a Au w przypadku katalizatorów preparowanych na MgF₂, natomiast nie potwierdziły takiego oddziaływania dla katalizatorów na nośniku węglowym. Wydaje się więc, że odpowiednia homogeniczność stopu Pd-Au ma zasadnicze znaczenie dla osiągnięcia poprawy właściwości katalitycznych, dlatego w wyniku zastosowanej preparatyki powinno się uzyskać jak najbardziej ścisły kontakt między obydwo metalami.

Preparatyka nośnikowych katalizatorów zawierających stopy Pd-Au była przedmiotem wielu opracowań⁷. Klasyczne metody koimpregnacji nośnika roztworem soli obydwu metali prowadziły do niezadowolającej homogeniczności^{8,9} albo otrzymanie stopów wymagało zastosowania bardzo wysokich temperatur pretraktowania, np. 900°C w próżni^{9,10}. Prowadziły to albo do niepożądanego spiekania metalu albo do zbyt silnych oddziaływań metal - nośnik. Przykładem dobrze udokumentowanej i zakończonej sukcesem preparatyki jest praca Lama i Boudarta¹¹. Otrzymali oni bardzo małe cząstki Pd-Au (o wymiarach 2.0 ÷ 4.5 nm) przez wymianę jonową kompleksów [Au(etylenodiamina)₂]³⁺ i [Pd(NH₃)₄]²⁺ z krzemionką, a następnie redukcję prekursorów w temperaturze do 300°C. Późniejsze badania EXAFS takich katalizatorów potwierdziły tworzenie klasterów bimetalu Pd – Au¹².

Inną metodą prowadzącą do otrzymania dobrze wymieszanych nośnikowych katalizatorów palladowo-złotych może być selektywne osadzanie złota na cząstkach palladu, wcześniej osadzonych na nośniku. W tego typu preparatyce wykorzystuje się różnice

w potencjałach elektrochemicznych obu metali, a mianowicie łatwiej redukujący się jon złota redukuje się na preredukowanych cząstkach palladu (Pd^0). Czynnikiem redukującym może być również wodór zaadsorbowany na palladzie. W obydwu przypadkach możliwe są silne oddziaływania Pd-Au, sprzyjające utworzeniu homogenicznych cząstek bimetalicznych.

Nie tylko preparatyka homogenicznych katalizatorów bimetalicznych na nośniku, ale także charakteryzacja takiego układu, szczególnie w przypadku wysokiej dyspersji oraz niskiego stężenia bimetalu na nośniku, są bardzo trudne i stwarzające wiele problemów. Najbardziej przydatnymi technikami badania struktury i składu naniesionych cząsteczek bimetalu są mikroskopia elektronowa o wysokiej rozdzielczości i EXAFS. Wydaje się jednak celowym, by do rutynowych analiz wykorzystywać inne, bardziej dostępne metody.

W przypadku systemów katalitycznych opartych na palladzie dostępne są techniki temperaturowo-programowane wykorzystujące tworzenie przez ten metal fazy β – wodorkowej, której stabilność zmienia się na skutek rozpuszczania złota w palladzie¹³. Złoto nie tworzy fazy β – wodorkowej. Faza ta może istnieć dla układów bimetalicznych Pd-Au, w których stężenie palladu jest w zakresie 50 ÷ 100 % at. Z dostępnych prac dotyczących dekompozycji fazy wodorkowej katalizatorów nośnikowych najwięcej informacji dostarcza praca Joice'a i in.¹⁴. Autorzy wykazali na podstawie badań katalizatorów Pd-Au/pumeks, że wraz ze zwiększaniem ilości złota w katalizatorach zmniejsza się ilość uwalnianego wodoru pochodzącego z rozkładu Pd-Au-H oraz zmniejsza się stabilność tej fazy. Z uwagi na to, że stabilność fazy wodorkowej i stosunek H/Pd są także funkcją rozmiaru cząstek palladu¹⁵, ocenianie składu i budowy bimetalu Pd-Au na podstawie zmian położenia, wielkości i kształtu piku rozkładu fazy β – wodorkowej wymaga precyzyjnej kontroli dyspersji naniesionej fazy metalicznej.

Wielu cennych informacji dotyczących zestopowania Pd-Au katalizatorów nośnikowych może dostarczyć analiza rentgenowskich obrazów dyfrakcyjnych, gdyż tworzenie stopów wpływa na położenie i symetrię refleksów od fazy metalicznej.

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1. Halogenopochodne węglowodorów – ich właściwości fizykochemiczne, wpływ na degradację warstwy ozonowej i katalityczna konwersja w związki nieszkodliwe dla środowiska naturalnego

Chlorofluorowęgłe (CFC's, freony*) zostały wprowadzono do powszechnego użytku w latach trzydziestych XX wieku jako produkt współpracy trzech amerykańskich korporacji Frigidaire, General Motors i DuPont. Wydawały się one wówczas „cudownymi” zamiennikami stosowanych wcześniej w chłodnictwie takich gazów jak amoniak, dwutlenek siarki czy będący przyczyną wielu śmiertelnych wypadków chlorek metylu. W przeciwieństwie do tamtych gazów halogenoalkany były nietoksyczne, nie powodujące korozji, niepalne i niereaktywne. Ze względu na swoje wyjątkowe właściwości fizykochemiczne były od lat pięćdziesiątych produkowane w ogromnej skali i stosowane między innymi w lodówkach, zamrażarkach, klimatyzatorach, jako rozpuszczalniki w przemyśle elektronicznym, jako wypełniacze aerozoli i jako środki gaśnicze. Lotność i wyjątkowa trwałość freonów w dolnych warstwach atmosfery powodowała, że mogły one swobodnie unosić się i przedostawać niezmiennie do stratosfery, której część stanowi ochronna warstwa ozonowa (rys. 1)¹⁶.

* *Nomenklatura halogenopochodnych węglowodorów i używane w niniejszej pracy skróty:*

CFC (ang. chlorofluorocarbon) - chlorofluorowęgiel, węglowódor nasycony, w którym wszystkie atomy wodoru zostały zastąpione atomami chloru lub fluoru;

HCFC (ang. hydrochlorofluorocarbon) – wodorochlorofluorowęgiel, węglowódor nasycony, zawierający oprócz atomów chloru lub fluoru także atomy wodoru;

HFC (ang. hydrofluorocarbon) – wodorofluorowęgiel, węglowódor nasycony zawierający węgiel podstawiony wodorem i fluorem;

PFC (ang. perfluorocarbon) – fluorowęgiel; pochodna węglowodoru nasyconego, w którym wszystkie atomy wodoru zostały zastąpione atomami fluoru;

HC (ang. hydrocarbon) – węglowódor nasycony;

Freon ® - zastrzeżony znak handlowy należący do firmy E.I. du Pont de Nemours & Company (DuPont);

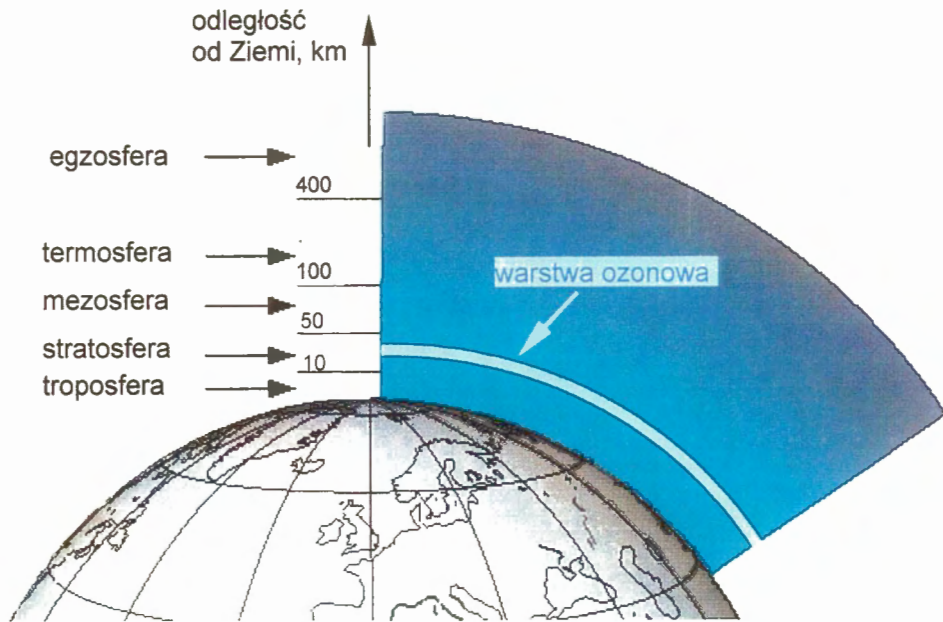
R (ang. Refrigerant).

Liczby występujące po wyżej wymienionych skrótach zawierają zakodowany skład cząsteczki konkretnego związku (system notacji został wprowadzony przez firmę DuPont). Skład jest dekodowany w następujący sposób:

- do liczby występującej po skrócie literowym dodaje się 90
- pierwsza cyfra w otrzymanej liczbie oznacza liczbę atomów węgla
- druga cyfra oznacza liczbę atomów wodoru
- trzecia cyfra oznacza liczbę atomów fluoru
- brakujące atomy (wynikające z nasyconego charakteru węgla) są atomami chloru.

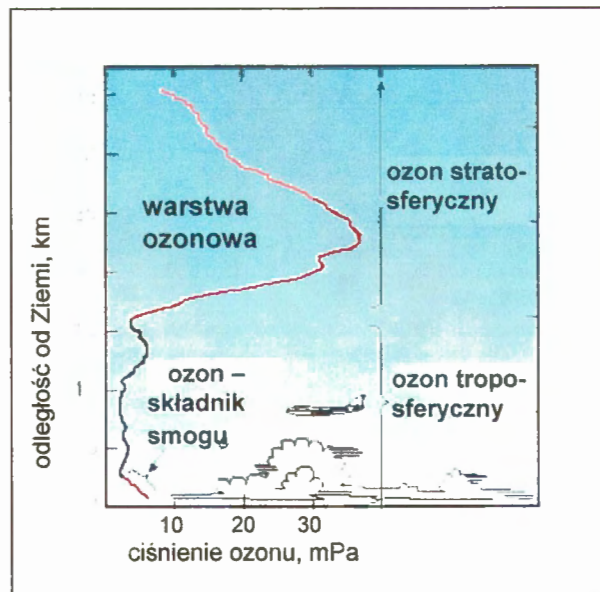
Przykładowo więc dichlorodifluorometan (CCl_2F_2) może być oznaczony jako freon-12, R-12 lub CFC-12, ponieważ: $12 + 90 = 102$, czyli cząsteczka tego związku zawiera 1 atom węgla, nie zawiera wodoru, zawiera 2 atomy fluoru i 2 atomy chloru.

Halon - węglowódor nasycony, zawierający oprócz atomów chloru i/lub fluoru także atomy bromu.



Rys.1. Schemat budowy atmosfery ziemskiej i położenie ochronnej warstwy ozonowej.

Stężenie ozonu w atmosferze (wynoszące średnio ~ 260 DU* wokół równika i ~ 300 DU nad biegunami) zmienia się wraz z odległością od powierzchni Ziemi (rys.2)¹⁷. Przedstawiona schematycznie na rys. 1 warstwa ozonowa zawiera większość (ok. 90%) ozonu atmosferycznego.



Rys. 2. Rozkład ciśnienia ozonu w atmosferze Ziemi.

* DU (jednostka Dobsona); $1 \text{ DU} = 2.7 \cdot 10^{16}$ cząsteczek O_3/cm^2 .

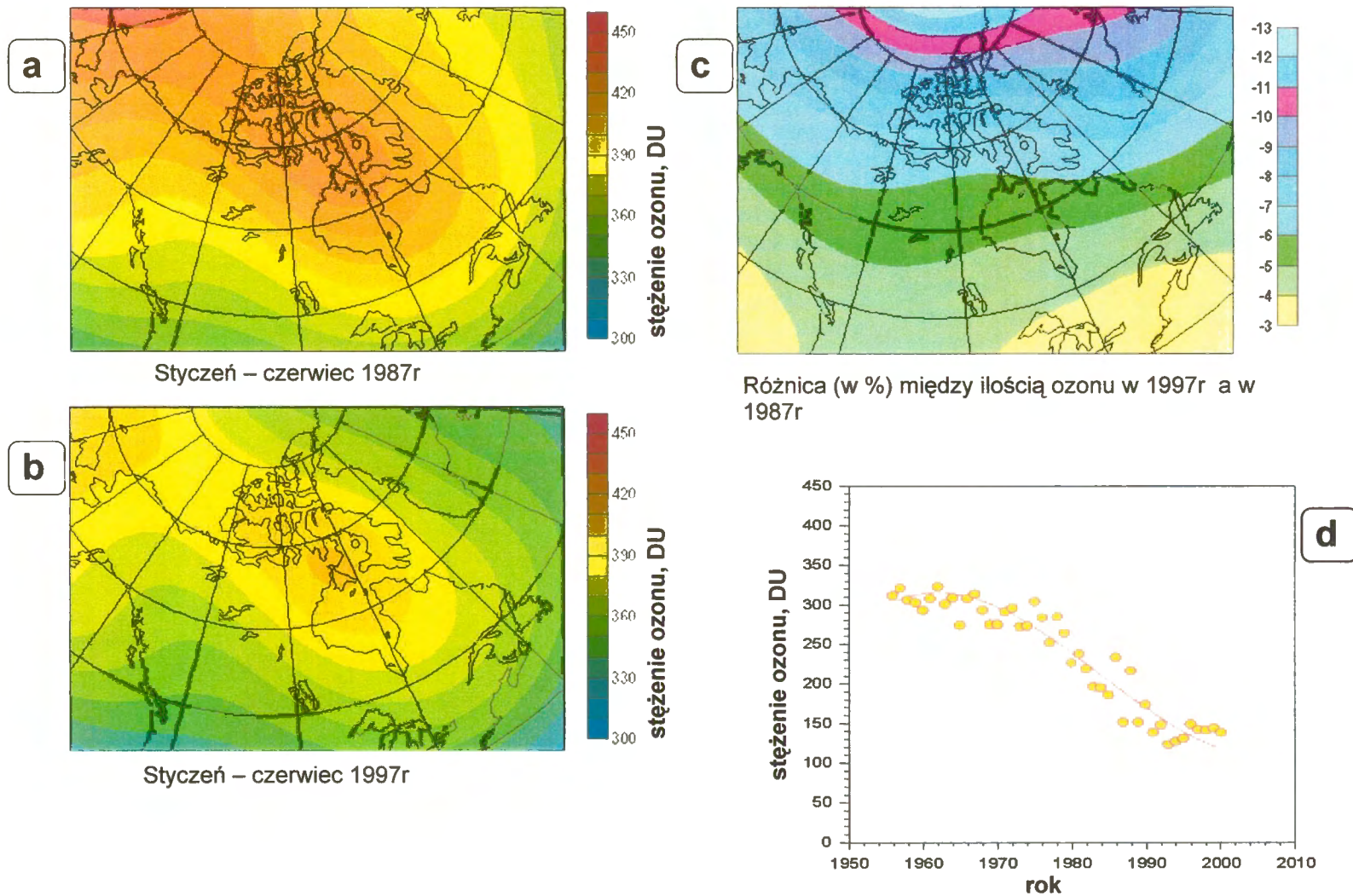
1 DU oznacza warstwę ozonu o grubości 0.01 mm w temp. 0°C i przy ciśnieniu 1 atm, a zatem gdyby cały ozon atmosferyczny, przy założeniu średniego stężenia 300 DU, skompresowano do ciśnienia 1 atm w 0°C otrzymano by warstwę o grubości 3 mm.

Chociaż stężenie ozonu w atmosferze jest bardzo małe (statystycznie na każde 10^7 cząsteczek powietrza przypadają jedynie 3 cząsteczki ozonu), to ma on ogromne znaczenie dla życia na Ziemi. W dolnych warstwach atmosfery ozon, będący gazem niezwykle reaktywnym, o silnych właściwościach utleniających, jest zanieczyszczeniem, szkodliwym dla organizmów roślinnych i zwierzęcych (na przykład silnie drażniącym układ oddechowy), przyczyniającym się do wzrostu efektu cieplarnianego. Z drugiej strony, ozon stratosferyczny stanowi dla Ziemi tarczę ochronną przed szkodliwym działaniem tej części wysokoenergetycznego promieniowania nadfioletowego emitowanego przez Słońce, która nie jest absorbowana przez inne składniki atmosfery, a mianowicie promieniowania UV-B (o długości fali 280 – 320 nm). Promieniowanie to osłabia układ immunologiczny ludzi i zwierząt, jest główną przyczyną katarakty i chorób nowotworowych skóry, hamuje procesy fotosyntezy i niekorzystnie wpływa na wegetację roślin. Stwierdzono¹⁸, że wzmożone promieniowanie UV-B zakłóca ekosystem mórz i oceanów poprzez niszczenie planktonu, odgrywającego nie tylko kluczową rolę w łańcuchu pokarmowym, ale także mającego ogromny wpływ na absorpcję CO₂, którego wzrastająca emisja jest główną przyczyną zwiększającego się efektu cieplarnianego.

Wg modelu zaproponowanego w 1930r. przez Chapmana, stężenie ozonu w atmosferze jest rezultatem równowagi między konkurencyjnymi reakcjami (1) ÷ (4):



W 1970r. Crutzen¹⁹ jako pierwszy zauważył, że nawet niewielkie ilości gazów o pochodzeniu antropogenicznym (np. tlenki azotu) mogą stać się katalizatorami procesów, których następstwem są globalne zaburzenia składu atmosfery, w tym także równowagi między dwu- i trójatomowymi cząsteczkami tlenu. Destrukcja ozonu przez rodniki zawierające chlor była sugerowana w 1973r. przez Stolarskiego i Cicerone²⁰, ale autorzy ci nie określili skąd pochodzą zasoby chloru stratosferycznego. W następnych latach Rowland i Molina^{2,21} (którzy w 1995 r. otrzymali, wspólnie z Crutzenem, nagrodę Nobla za osiągnięcia w dziedzinie chemii ozonu stratosferycznego) wykazali związek między postępującym ubożeniem warstwy ozonowej a wzrostem stężenia freonów w stratosferze.



Rys. 3. a ÷ c: Porównanie stężenia ozonu stratosferycznego przy Biegunie Północnym w 1987r. i w 1997r. (Ref: <http://exp-studies.tor.ec.gc.ca/ozone/Summary97>); d: zmiany globalnego stężenia ozonu (Ref: <http://naip.wff.nasa.gov>).

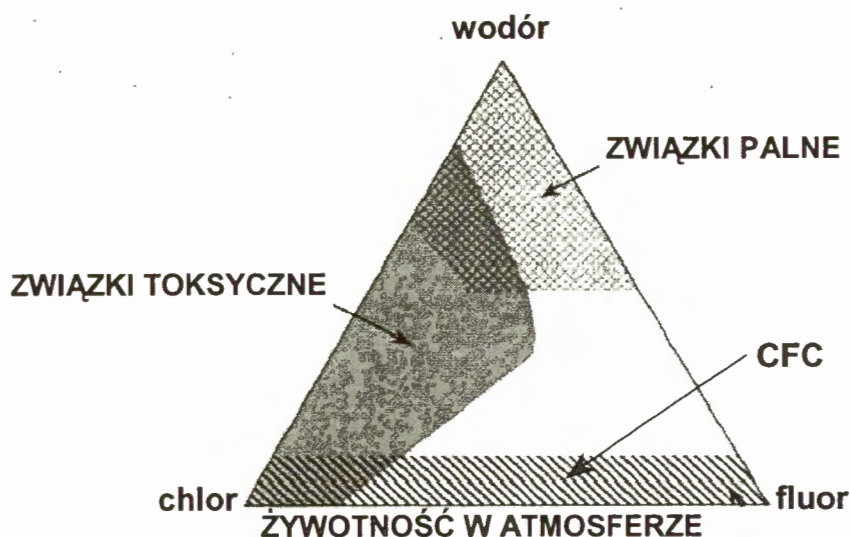
Freony były wynalezione w 1928 r., ale ich produkcja na skalę przemysłową rozpoczęła się po 1950 r. Od tego roku ogólna ilość chloru w stratosferze zwiększyła się 4-krotnie²². Jednocześnie pomiary zawartości ozonu w stratosferze wykazały systematyczny spadek stężenia tego gazu (rys. 3). Według Rowlanda i Moliny^{2,21} zachodząca pod wpływem promieniowania słonecznego fotodysocjacja freonów powoduje uwalnianie bardzo reaktywnych rodników chlorkowych i bromkowych, które działają jak katalizatory rozpadu cząsteczek ozonu (reakcje 5 ÷ 7):



Jak widać z powyższych reakcji, rodnik chlorkowy po rozłożeniu cząsteczki ozonu ulega odtworzeniu. Cykl destrukcji będzie powtarzany tak długo, aż rodnik chlorkowy nie zostanie związany w cząsteczce nie ulegającej fotodysocjacji (np. w wyniku reakcji z CH_4 utworzy HCl).

Freony mogą bardzo długo przebywać w atmosferze, np. CCl_2F_2 (CFC-12) przez 100 lat, a CClF_3 (CFC-13) nawet 650 lat. Jeden rodnik chlorkowy może spowodować rozkład ogromnej ilości cząsteczek ozonu (rzędu 10^5); szacuje się, że freony odpowiadają za ok. 85% strat w stężeniu ozonu stratosferycznego, przy czym łączny udział freonów CCl_2F_2 (CFC-12) i CCl_3F (CFC-11) wynosi ok. 55%. Stwierdzono również, że freony mają poważny udział w powstawaniu efektu cieplarnianego²³.

Na rys. 4 przedstawiono wpływ zawartości chloru, fluoru i wodoru w cząsteczce halogenopochodnych węglowodorów na toksyczność, palność i długość życia w atmosferze tych związków²⁵. Wzrost zawartości wodoru skraca długość życia związku w atmosferze, ale zwiększa jego palność, natomiast wzrost zawartości chloru generalnie podwyższa toksyczność. Wzrost zawartości fluoru lub chloru w cząsteczce zwiększa stabilność związku w atmosferze. Jednocześnie wzrost zawartości chloru (a także bromu) podwyższa potencjał niszczenia ozonu (ODP) – związki nie zawierające tych pierwiastków mają ODP bliski zeru.



Rys. 4. Zależność właściwości halogenopochodnych węglowodorów od zawartości chloru, fluoru i wodoru w cząsteczce.

Zrozumienie konieczności zastąpienia niszczącej ochronną warstwę ozonową freonów związkami bardziej przyjaznymi dla środowiska, zaowocowało podpisaniem w 1987r. Protokołu Montrealskiego i późniejszych porozumień uzupełniających (Londyn 1990r., Kopenhaga 1992r., Genewa 1998r.). 180 państw – sygnatariuszy wymienionych umów zobowiązało się do całkowitego wycofania z produkcji i stosowania związków z grupy CFC. Związki z grupy HCFC zostały dopuszczone do stosowania do 2030r., w krajach rozwiniętych przemysłowo, i do 2040r., w krajach rozwijających się.

W tab. 1 podano właściwości freonu CFC-12 i jego wybranych zamienników, których stosowanie jest zgodne z podpisanymi umowami międzynarodowymi.

Główne metody konwersji CFC w związki środowiskowo przyjazne lub ich utylizacji to:

- katalityczny rozkład termiczny²⁶⁻²⁸ (w atmosferze powietrza, tlenu, amoniaku lub pary wodnej) – metoda kosztowna, mogą powstawać trujące produkty uboczne takie jak dioksyne i fosgen;
- katalityczna wymiana chloru na fluor w reakcji freonu z fluorowodorem^{29,30}
- katalityczne hydroodchlorowanie, które może być poprzedzone izomeryzacją³¹ lub dysproporcjonowaniem³² wyjściowego freonu.
- katalityczna dehalogenacja, połączona z tworzeniem dłuższych łańcuchów węglowych³³, np.:



Tabela 1. Porównanie właściwości freonu CFC-12 i jego zamienników²⁴.

związek	CFC-12	HCFC-22	HFC-32	HFC-143	HFC-134	HFC-134a	HFC-227	HFC-152a	HC-290	HC-270
wzór chemiczny	CCl ₂ F ₂	CHClF ₂	CH ₂ F ₂	CH ₂ F-CHF ₂	CHF ₂ -CHF ₂	CF ₃ -CH ₂ F	CF ₃ CHFCF ₃	CH ₃ -CHF ₂	CH ₃ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CHCH ₃
ciężar cząsteczkowy	120.9	86.5	52.0	84.0	102.0	102.0	170.0	66.0	44.1	42.1
temperatura krytyczna, °C	112.0	96.2	78.3	73.1	115.6	101.7	101.9	113.5	96.8	124.7
ciśnienie krytyczne, MPa	4.113	4.980	5.785	3.826	3.770	4.055	2.952	4.491	4.250	5.490
temperatura wrzenia, °C	-29.0	-39.8	-51.0	-47.6	-19.7	-26.2	-17.3	-24.7	-42.1	-32.8
ODP*	1.0	0.05	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
GWP**	2.081	0.37	0.103	0.828	-	0.343	-	0.042	0.001	-
palność	niepalny	niepalny	niepalny	palny	niepalny	niepalny	niepalny	palny	palny	palny

* ODP (ang. *Ozone Depletion Potential*) – potencjał niszczenia ozonu odniesiony do freonu CFC-11 ($ODP_{CFC-11} = 1$)

** GWP (ang. *Greenhouse Warming Potential*) – potencjał powodowania efektu cieplarnianego odniesiony do freonu CFC-11 ($GWP_{CFC-11} = 1$)

Katalityczne hydroodchlorowanie związków organicznych, w tym freonów, jest technologią najbardziej efektywną i uniwersalną, stąd jest to temat wielu intensywnych badań i opracowań³⁴⁻⁴⁴. Hydroodchlorowanie CCl_2F_2 (CFC-12) stanowi bardzo istotny problem związany z ochroną środowiska, ale wyniki dotychczasowych badań nie pozwoliły na prowadzenie przemysłowe tego procesu.

Hydrogenolizę halogenopochodnych związków organicznych można opisać ogólnym równaniem:



R = grupa organiczna

Hydrogenoliza wiązania węgiel - chlorowec zależy od rodzaju chlorowca, istnienia innych grup funkcyjnych w związku organicznym, zastosowanego katalizatora i warunków reakcji. Łatwość usuwania chlorowca ze związków organicznych maleje w szeregu⁴⁵:



co jest zgodne z wartościami energii dysocjacji wiązań, przedstawionymi w tab. 2.

Tabela 2. Energia dysocjacji wiązań C-X, C-H, C-C⁴⁶

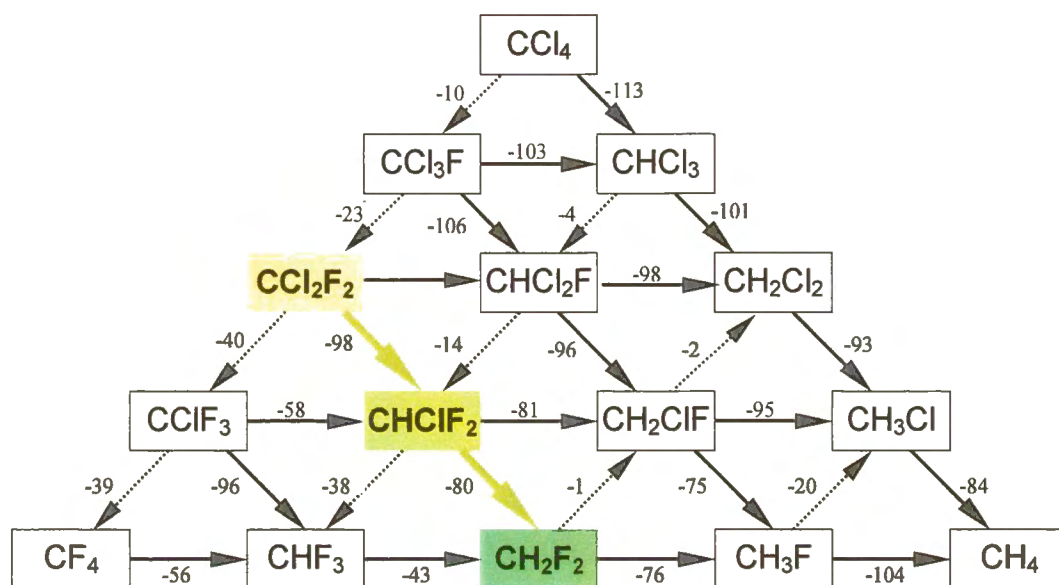
wiązanie	energia dysocjacji, KJ/mol
$\text{CH}_3\text{-F}$	451
$\text{CH}_3\text{-Cl}$	349
$\text{CH}_3\text{-Br}$	293
$\text{CH}_3\text{-I}$	234
$\text{CH}_3\text{-H}$	439
$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	368

Reakcja hydroodchlorowania CCl_2F_2 przebiega dwuetapowo, z hydrogenolizą kolejno pierwszego i drugiego wiązania C-Cl (obok podano wartości standardowych entalpii reakcji):



Możliwe są także inne reakcje, np. hydrogenoliza wiązań C-F, całkowite lub częściowe hydroodfluorowanie, wymiana Cl/F i tworzenie dłuższych łańcuchów węglowych. Przebieg

wszystkich reakcji hydrogenolizy i wymiany Cl/F, wraz z wartościami entalpii swobodnych reakcji ΔG [kJ/mol]⁴⁷, dla chlorofluoropochodnych CH₄ przedstawiono na rys. 5:



Rys. 5. Hydrogenoliza i wymiana Cl/F dla chlorofluoropochodnych metanu; linie ciągłe oznaczają reakcje hydrogenolizy, kropkowane wymiany Cl/F. Kolorem zaznaczono pożądane etapy hydroodchlorowania freonu CFC-12.

Z porównania wartości entalpii swobodnych reakcji hydrogenolizy i wymiany Cl/F (rys. 5) wynika, że reakcja hydrogenolizy CCl_2F_2 do CH_2F_2 , przebiegająca poprzez etap tworzenia CHClF_2 , jest termodynamicznie uzasadniona. Obydwie reakcje, hydroodchlorowania CCl_2F_2 do CHClF_2 oraz hydroodchlorowania CHClF_2 do CH_2F_2 , można traktować jako nieodwracalne.

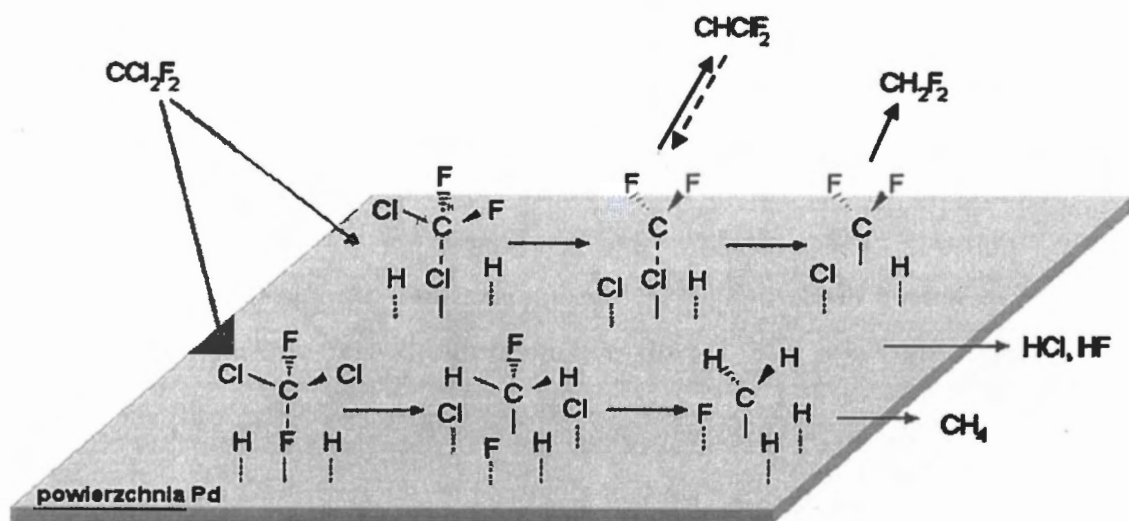
Dotychczasowe badania chlorofluoropochodnych metanu wykazały, że:

- energia dysocjacji wiązań C–Cl jest mniejsza niż wiązania C–F⁴⁸;
- wzrost zawartości atomów chloru w cząsteczce powoduje zmniejszenie energii dysocjacji wiązania C–Cl^{48,49};
- wzrost zawartości atomów fluoru w cząsteczce powoduje zwiększenie energii dysocjacji wiązania C–F⁴⁸;
- hydrogenoliza wiązania C–Cl zachodzi łatwiej niż wiązania C–F^{50,51};
- siła wiązania węgla z fluorem, chlorem i wodorem maleje w kolejności: C–F > C–H >> C–Cl⁴⁹.

W czasie reakcji hydrogenolizy pierwszym etapem jest więc rozerwanie wiązania C–Cl. Cząsteczka CCl_2F_2 ma budowę tetraedryczną, z centralnie położonym atomem węgla, więc kontakt chlorowca z katalizatorem jest przestrzennie ułatwiony, a ponieważ promień kowalencyjny atomu chloru (99 pm) jest większy niż atomu fluoru (64 pm), więc właśnie chlor może łatwiej oddziaływać z centrum aktywnym katalizatora.

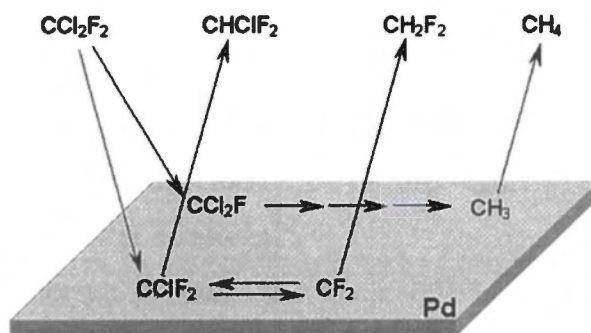
Reakcje hydroodchlorowania freonów były badane na różnych metalach, między innymi na Pd⁵²⁻⁵⁷, Pt^{2,58,59}, Rh^{2,59,60}, Ni⁶⁸. Najbardziej selektywnym i aktywnym katalizatorem tej reakcji okazał się Pd, przy czym najczęściej stosuje się pallad na różnego rodzaju nośnikach. Wpływ modyfikacji katalizatorów palladowych drugim metalem na reakcję hydroodchlorowania freonów będzie omówiony w rozdziale 2.2.4, natomiast rola nośnika w rozdziale 2.2.5.

Wśród autorów prac nie ma zgodności, czy konwersja halogenopochodnych węglowodorów na palladzie jest strukturalnie wrażliwa^{52,60,65-67} czy nie^{55,56,59,69} oraz czy dyspersja palladu ma wpływ na jego właściwości katalityczne^{70,71} czy też nie ma takiej korelacji⁷². Przedmiotem badań była kinetyka⁶¹⁻⁶³ reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 oraz mechanizm^{2,62-64,73-75} tej reakcji na katalizatorach palladowych. Na rys. 6 + 9 przedstawiono przykłady proponowanych mechanizmów.

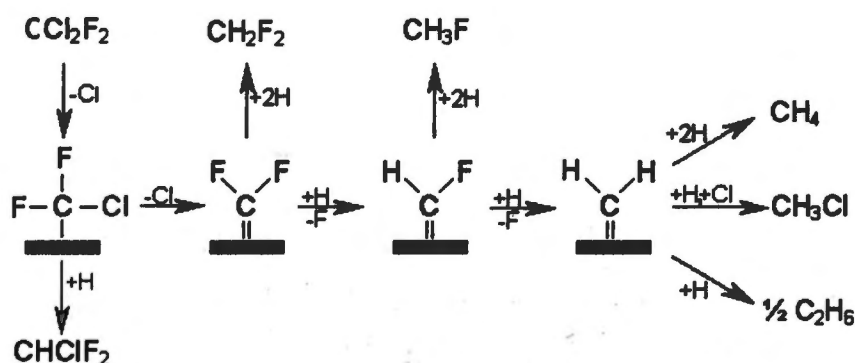


Rys. 6. Mechanizm hydrogenolizy CCl_2F_2 na palladzie^{2,74,76}.

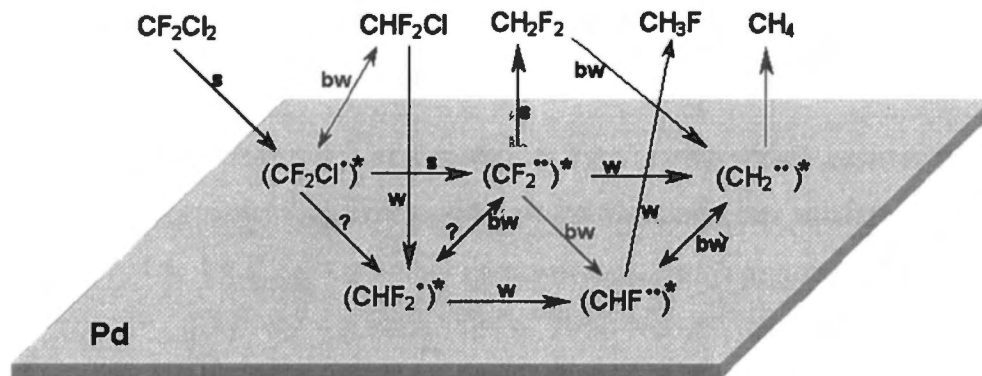




Rys. 7. Uproszczony mechanizm hydrogenolizy CCl_2F_2 . Autorzy⁷⁷ wykazują, że jest termodynamicznie uzasadniona przewaga przemiany prowadzącej przez pęknięcie wiązań C-Cl do tworzenia rodników CClF_2 i CF_2 .



Rys. 8. Hydroodchlorowanie CCl_2F_2 na Pd/AlF_3 ⁶⁴.



Rys. 9. Konwersja CCl_2F_2 na powierzchni palladu (rysunek na podstawie⁶²).

Oznaczenia literowe: **s** – reakcja szybka, **w** – reakcja wolna, **bw** – reakcja bardzo wolna, **?** – nieznaną szybkość reakcji.

Tak jak dla większości reakcji katalizowanych przez metale i przebiegających według mechanizmu Langmuira-Hinshelwooda, tzn. pomiędzy cząsteczkami zaadsorbowanymi na katalizatorze, duże znaczenie w reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 ma siła i sposób adsorpcji reagentów. Wydaje się udowodnione, że na mechanizm reakcji w sposób istotny wpływa także adsorpcja chloru na katalizatorze⁶⁰.

Selektywność do głównych produktów reakcji, CH_2F_2 i CH_4 , jest w dużej mierze określona przez stosunek szybkości asocjacyjnej desorpcji karbenów $:\text{CF}_2$ (związków przejściowych tej reakcji) do szybkości powierzchniowej reakcji tworzenia się CH_4 . Z powodu bardzo małej reaktywności CH_2F_2 w fazie gazowej^{62,75}, readsorpcja tego związku raczej nie przyczynia się do tworzenia metanu. Z drugiej strony, selektywność do CHClF_2 i do CH_2F_2 jest determinowana przez ilość chloru znajdującego się na powierzchni katalizatora i łatwości usuwania tego chloru przez wodór^{2,62}. Im wyższe jest pokrycie chlorem, tym trudniejsza dysocjacja wiązań $\text{C}-\text{Cl}$ ³³.

Ponieważ aktywność katalizowania reakcji wymiany Cl/F przez metale szlachetne maleje w szeregu $\text{Ru} > \text{Ir} > \text{Pt} > \text{Rh} > \text{Pd}$ ², stwierdzono, że jeżeli wśród produktów reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 na katalizatorach palladowych znajdują się wykrywalne ilości CHF_3 , jest to efekt zachodzenia reakcji wymiany Cl/F na nośniku^{72,79}.

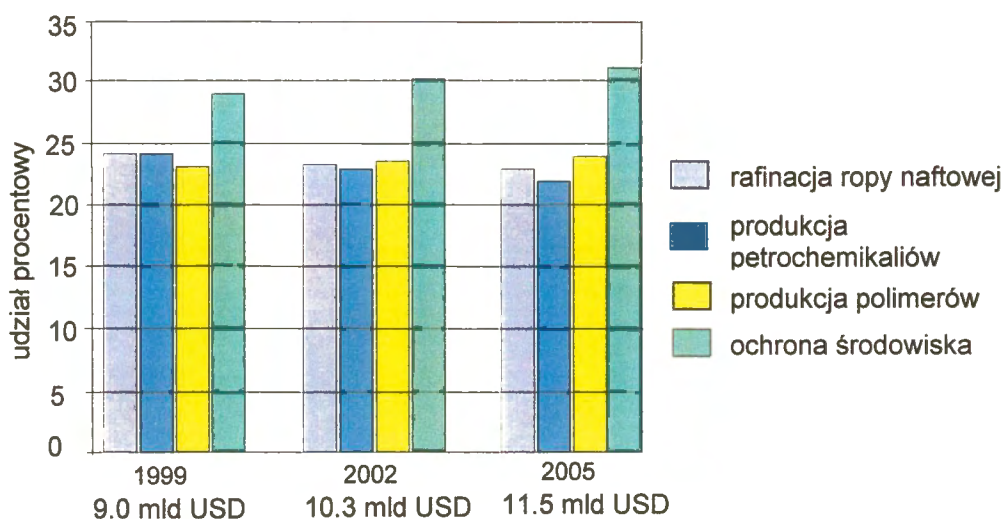
Selektywność reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 do CH_2F_2 jest wyższa przy niskiej temperaturze⁷⁹ i przy wysokim stosunku H_2/freon w mieszaninie reakcyjnej^{80,81}.

2.2. Pallad i jego stopy jako faza aktywna katalizatorów nośnikowych stosowanych w katalizie heterogenicznej

2.2.1. Zastosowania przemysłowe nośnikowych katalizatorów palladowych i stopowych zawierających pallad

Niezaprzeczalnym faktem jest kluczowa rola katalizy we współczesnym przemyśle – jedynie niewielka ilość procesów chemicznych jest prowadzona bez udziału katalizatorów. Jak podają różne źródła, katalizatory mają zastosowanie, przynajmniej w jednym etapie procesu produkcyjnego, przy wytwarzaniu około 90% wszystkich światowych wyrobów przemysłowych. Według amerykańskiej firmy konsultingowej CatalystGroup – Spring House PA⁸² w 2001 roku obroty na światowym rynku katalizatorów wynosiły około 10^{10} \$, przy czym było to mniej niż 1% zysków ze sprzedaży produktów wytwarzanych dzięki tym katalizatorom. Przeciętne roczne tempo wzrostu wartości produkcji katalizatorów wynosi

około 4,5%. Największy udział w tym rynku mają katalizatory stosowane w ochronie środowiska (Rys. 10) - jak wynika z prognoz wartość ich produkcji w 2005 roku wyniesie aż 4 mld USD. Wśród tych katalizatorów szczególnie ważne znaczenie mają układy katalityczne stosowane do konwersji szkodliwych substancji przedostających się do atmosfery ziemskiej, jak na przykład: tlenki azotu i siarki, węglowodory oraz niszczące ochronną warstwę ozonową freony.



Rys. 10. Rozwój światowego rynku katalizatorów.

Zdecydowaną większość (ok. 90%) przemysłowych procesów katalitycznych stanowią procesy katalizy heterogenicznej. Katalityczny kraking, reforming, hydrokraking, polimeryzacja, synteza organiczna i nieorganiczna to przykładowe procesy przemysłowe, często wysokotonażowe, które są praktycznie niemożliwe do przeprowadzenia bez udziału katalizy heterogenicznej.

Metale odgrywają kluczową rolę zarówno w rozwoju praktycznego zastosowania katalizy heterogenicznej, jak i w rozwoju koncepcji teoretycznych tej dziedziny. Pallad, z powodu swoich wyjątkowych właściwości katalitycznych, jest jednym z najobszerniej przebadanych i opisanych metali; jest także niezwykle przydatnym obiektem badań mających na celu wyjaśnienie czynnika geometrycznego w katalizie i roli różnorodnych centrów powierzchniowych⁸³.

Uważa się, że pierwszym badaczem, który zauważył, że chemiczna reakcja między dwoma gazowymi substratami zachodzi na powierzchni metalu był Davy. Zaobserwował on w 1817r., że w kontakcie z gorącym drutem platynowym gaz węglowy spala się bezpłomieniowo w powietrzu. Według badań Davy'ego jedynie druty palladowe i platynowe powodowały taki efekt; jest to prawdopodobnie pierwsze doniesienie o aktywności

katalitycznej powierzchni palladu. Punktem zwrotnym w badaniach nad katalitycznym działaniem metali, w tym palladu, były prace Sabatiera, który na przełomie XIX i XX wieku badając katalityczne uwodornienie wielu związków organicznych i nieorganicznych na różnorodnych sproszkowanych metalach wykazał istnienie połączeń przejściowych substratów z powierzchnią metalicznego katalizatora. Wkrótce potem badacze zauważyli korzystne działanie stopów dwóch aktywnych metali (lub stopów aktywnego metalu z nieaktywnym) na przebieg katalizowanych reakcji. Przykładem może być tutaj stabilizacja palladem platynowych siatek, stosowanych jako katalizator w procesie utleniania amoniaku do tlenku azotu. Katalizatory stopowe zaczęto też z dużym powodzeniem stosować w przemyśle rafineryjnym (promotowanie platynowych katalizatorów reformingu za pomocą Ir, Re, Ge, Sn) oraz w przemyśle petrochemicznym (promotowanie palladowych katalizatorów selektywnego uwodornienia przez Sn, Au, Cu, Pb).

W tab. 3 przedstawiono wybór, ze szczególnym uwzględnieniem układów zawierających pallad, ważniejszych systemów bimetalicznych stosowanych jako katalizatory w bardzo różnorodnych procesach chemicznych. Zamieszczone w tabeli układy występują w postaci filmów, katalizatorów nośnikowych i proszków.

Przebieg reakcji zachodzącej na katalizatorze bimetalicznym różni się od przebiegu tej reakcji na poszczególnych składnikach katalizatora. Dodatek drugiego metalu może też powodować przedłużenie żywotności katalizatora – przykładem może być tutaj polepszenie właściwości katalizatora platynowego, stosowanego w Exxon Company w procesie reformingu, przez dodanie irydu. Ir, będący dużo bardziej aktywny niż Pt w reakcji hydrogenolizy depozytów węglowych gromadzących się na powierzchni katalizatora, powodował wolniejsze zatrucie się tego katalizatora¹⁶³.

Przykładem katalizatora, w którym oprócz fazy bimetalicznej ważną rolę odgrywa skład nośnika i jego struktura, jest stosowany w USA od 1979r. trójfunkcyjny katalizator (ang. *Three-Way Catalyst*) do usuwania ze spalin samochodowych CO, NO_x i niespalonych węglowodorów¹⁶⁴. Katalizator ten składa się z cząstek bimetalu Pt-Rh naniesionych na wysokopowierzchniową mieszaninę tlenków ceru i glinu (CeO₂/Al₂O₃), która z kolei jest naniesiona na posiadający strukturę plastra miodu szkielet ceramiczny (zazwyczaj monolit kordierytowy).

Tab.3 Wybrane katalityczne systemy bimetaliczne.

proces	system stopowy	odnośnik literaturowy
utlenianie CO	Pt-Rh Pd-Cu Pd-Pt	84 - 86 87, 88 89
odwodornienie alkanów i cykloalkanów	Ni-Cu Ag-Pd Sn-Pd Re-Pd Ti-Pd	90 - 92 93 94 95 96
cyklotrimeryzacja acetylenu	Pd-W	97
synteza Fischera-Tropscha	Ni-Cu Fe-Ru Fe-Pd Pd-Ru	98 - 103 104 - 109 110, 111 112, 113
konwersja gazów spalinowych	Pt-Rh, Pt-Pd	114 - 116
uwodornienie olefin	Pd-Au Pd-Ag Pd-Cu Pd-Pb	117, 118 119 120, 121 122 - 125
izomeryzacja i hydrogenoliza węglowodorów	Ni-Pd Pd-Co Pd-Au	126 127 117, 128 - 130
reforming	Pt-Re Pt-Sn Pt-Ir	131 - 139 140 141 - 144
hydroodsiarczanie	Co-Mo, Ni-Mo	145 - 147
uwodornienie nienasyconych kwasów tłuszczowych	Ni-Al	148 - 150
synteza amoniaku	Fe-K	151 - 153
utlenianie amoniaku	Pt-Rh Pd-Fe	154 - 160 162

Równoległe z przemysłowym zastosowaniem katalizatorów bimetalicznych prowadzono badania podstawowe katalitycznych właściwości stopów. Jako przykłady można tu przytoczyć prace Tammana (stopy Pd-Au w reakcji wodoru z tlenem)¹⁶⁵, Rienäckera (wpływ uporządkowania struktury stopów na ich aktywność)¹⁶⁶⁻¹⁶⁸, Schwaba (zależność aktywności stopów od zapelnienia przez elektrony strefy Brillouina)¹⁶⁹, Dowdena (katalizator jako „pośrednik” w transferze elektronów w procesie aktywacji cząsteczek)¹⁷⁰⁻¹⁷², Eleya (podstawy elektronowej teorii katalizy)^{173,174}.

Zgodnie z definicją podaną przez Ponca i Bonda¹⁷⁵ za stop uważa się dowolny system metaliczny zawierający dwa lub więcej składników, niezależnie od sposobu wzajemnego rozmieszczenia atomów poszczególnych składników. Promienie atomowe metali, struktura krystalograficzna i względy termodynamiczne determinują typ stopu, jaki metale te tworzą. Jeżeli na przykład dwa metale mają promienie atomowe różniące się nie więcej niż ok. 10 - 15%, mają taką samą strukturę krystalograficzną i entalpia tworzenia stopu jest bardzo mała, to metale te utworzą w całym zakresie stężeń ciągłą serię roztworów stałych będących stopami jednofazowymi. Sytuacja taka ma miejsce w przypadku układu Pd-Ag, w którym obydwa metale tworzą stopy o właściwościach roztworu idealnego.

Obecnie najistotniejszym, wynikającym ze względów ekonomicznych i z konieczności ochrony środowiska naturalnego, celem katalizy jest opracowanie układów katalitycznych dających 100% selektywności do pożądaných produktów, a więc eliminujących konieczność składowania i utylizacji odpadów. Projektowanie nowych układów katalitycznych wymaga możliwie pełnego opisu zjawiska katalizy i uwzględnienia zachodzących w czasie katalizowanej reakcji etapów elementarnych. Z przeglądu literatury wynika, że dobór katalizatorów heterogenicznych ciągle odbywa się na podstawie empirycznej metody prób i błędów. Nawet na obecnym etapie rozwoju nowoczesnych metod badawczych nie można dać w pełni satysfakcjonującej charakteryzacji katalizatora heterogenicznego na poziomie molekularnym.

W przypadku palladowych katalizatorów heterogenicznych najważniejszymi czynnikami determinującymi właściwości tych katalizatorów są:

- typ katalizatora – zazwyczaj Pd lub jego stopy są osadzone na nośniku; czasami używana jest drobnoziarnista czerń lub folia palladowa;
- stężenie fazy metalicznej - dla większości katalizatorów palladowych jest to zakres 0.5 ÷ 5 % wag. metalu, chociaż zdarza się konieczność zastosowania dużo wyższego stężenia (np. katalizator Pearlmana¹⁶¹ używany w reakcji debenzylacji zawiera 20 % wag. Pd);
- skład fazy metalicznej (przy czym skład powierzchni może różnić się od składu wewnątrz krystalitów¹⁷⁶), segregacja jej składników, dyspersja cząstek metalu (najczęściej 10 ÷ 60 % atomów metalu stanowi powierzchnię), rozmiar krystalitów (w większości przypadków 2 ÷ 20 nm), ulokowanie metalu w porach nośnika;

- typ nośnika i jego struktura– najczęściej nośnikami katalizatorów palladowych są różne rodzaje węgla aktywnych; oprócz tego stosowane są Al_2O_3 , SiO_2 , CaCO_3 , BaSO_4 . Ważne są takie parametry nośnika jak wielkość cząstek (zazwyczaj $1 \div 100 \mu\text{m}$), powierzchnia właściwa ($100 \div 1500 \text{ m}^2/\text{g}$), struktura porów (ich objętość i rozkład), właściwości kwasowo-zasadowe;
- metoda preparatyki.

2.2.2. Rola czynnika elektronowego i geometrycznego w katalizie na stopach palladowych

W opisie zależności aktywności katalizatorów, w tym układów stopowych, od ich struktury uwzględnia się często czynnik elektronowy i/lub czynnik geometryczny. Wydaje się jednak, że obydwa te czynniki nie mogą być rozpatrywane jako niezależne parametry. Przykładowo więc, powiększenie rozmiarów cząstek metalicznych powoduje wzrost szerokości pasma elektronowego, ale jednocześnie zmienia się rodzaj eksponowanych ścian krystalitów i topologia miejsc powierzchniowych.

Początkowo (do lat 50-tych XXw.) w interpretacji działania katalitycznego stopów brano pod uwagę głównie aspekt elektronowy, oparty przede wszystkim na zaproponowanej przez Motta¹⁷⁷ tzw. teorii RBT (ang. *Rigid Band Theory*, teoria sztywnych pasm). Konfiguracja elektronowa powłoki walencyjnej atomu palladu jest typu $4d^{10}5s^05p^0$, a więc w pojedynczym atomie Pd orbital d jest całkowicie wypełniony. W metalicznym palladzie następuje odpychanie się elektronów d , co prowadzi do poszerzenia pasma d i utworzenia w nim luk elektronowych. Zgodnie z teorią RBT ilość luk elektronowych pasma d metalicznego Pd może być zmniejszona przez utworzenie stopu z drugim metalem (na przykład Ag), zawierającym więcej elektronów walencyjnych. „Uwspólnienie” elektronów miałyby kształtować takie „kolektywne” właściwości elektronowe stopów jak: położenie poziomu Fermiego, przewodnictwo i charakter d wiązania w metalu*.

Ponieważ model RBT dość dobrze opisywał niektóre, np. magnetyczne, właściwości objętościowe stopów, teorię tę próbowano zastosować do wyjaśnienia właściwości katalitycznych stopów¹⁷⁰. Zakładano, że podczas reakcji, w procesie adsorpcji reagentów na powierzchni katalizatora, zachodzi wypełnianie „uwspólnionych” luk elektronowych katalizatora stopowego elektronami przekazanymi od zaadsorbowanej cząsteczki. Okazało się

* procentowy udział elektronów d w s-hybrydyzowanych orbitalach s , p , d tworzących wiązanie metaliczne (wg Paulinga)

jednak, że teoria ta nie ma uniwersalnego charakteru i mechanizm wielu reakcji katalitycznych można znacznie lepiej wyjaśnić oddziaływaniami elektronowymi między reagentem a lokalnymi centrami aktywnymi na powierzchni katalizatora. Według zwolenników tej drugiej teorii indywidualne właściwości poszczególnych metali tworzących stop są w dużej mierze zachowane po jego utworzeniu. W literaturze dotyczącej katalizy na metalach i stopach można znaleźć argumenty potwierdzające zarówno tezę, że katalityczna aktywność jest determinowana przez „kolektywne” właściwości jak i tezę, że indywidualne właściwości mają tutaj większe znaczenie^{178,179}.

Prowadząc rozległe badania aspektu elektronowego właściwości stopów Pd z wieloma innymi pierwiastkami (magnezem, metalami przejściowymi, lantanowcami i aktynowcami) Fuggle i in.¹⁸⁰ stwierdzili, że:

- w stopach z elektrododatnimi pierwiastkami pasmo d palladu jest wypełnione i zwężone oraz oddalone od poziomu Fermiego;
- jeżeli różnica w elektroujemności między pierwiastkami zmniejsza się, zwiększa się nakładanie pasm energetycznych Pd i drugiego metalu;
- transfer elektronów d palladu jest prawdopodobnie bardzo mały; znacznie większy wpływ na wypełnienie pasm ma hybrydyzacja pasma d i s palladu.

Badania XPS* stopów Pd₈₀Ge₂₀ wykazują znaczną modyfikację pasma d palladu, które jest w tych stopach zapełnione, jednakże nie z powodu przeniesienia ładunku z Ge do Pd, ale na skutek wewnątrzatomowego przeniesienia ładunku z orbitalu $5s$ do orbitalu $4d$ palladu¹⁸¹. Odwrotny efekt miał miejsce, gdy Zn był naparowywany na powierzchnię Pd¹⁸². W tym przypadku badania XPS dostarczyły dowodów na to, że redystrybucja ładunku wewnątrz Pd polega na przesunięciu go z orbitalu $4d$ na $5s$, przez co wzmacniane jest wiązanie bimetalu Pd-Zn. Kwantowe obliczenia teoretyczne metodą SCF** klasteru Pd₃Zn₁₀ dały taki sam wynik: przeniesienie ładunku między Pd a Zn występuje w bardzo nieznacznym stopniu, natomiast zachodzi przesunięcie ładunku z poziomu $4d$ na poziom $5s$ palladu. Na podstawie obliczeń kwantowych klasterów Pd₁Cu₁₂ i Pd₄Cu₆ inni badacze¹⁸³ zaproponowali podobny schemat wewnątrzatomowej redystrybucji ładunku z poziomu $4d$ do $5sp$ palladu, powodujący powstanie nieznacznego ładunku ujemnego atomów powierzchniowych Pd. Taka elektronowa modyfikacja Pd jest zgodna z wynikami badań

*XPS – ang. *X-ray photoelectron spectroscopy*, spektroskopia fotoelektronów wybijanych promieniowaniem rentgenowskim

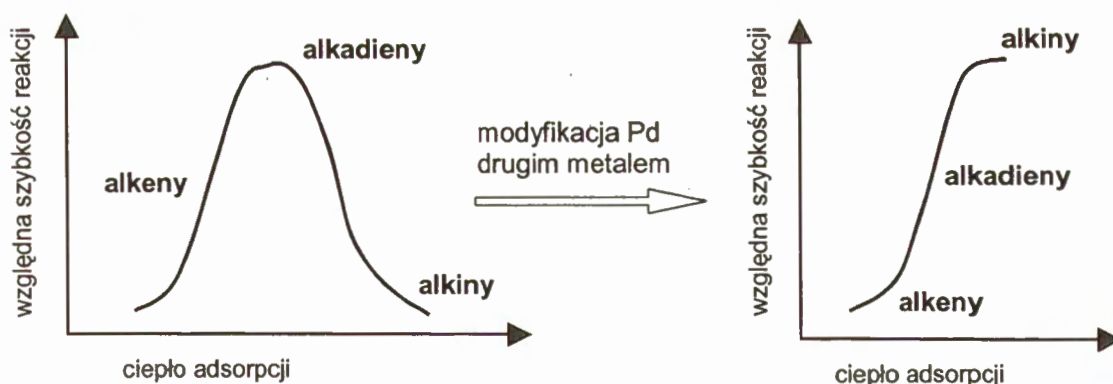
**SCF-method – ang. *self-consistent field method*, metoda pola samouzgodnionego Hartree-Focka

XANES* przeprowadzonych na katalizatorach Pd-Cu/zeolit-KL¹⁸⁴. Z kolei wyniki tych ostatnich badań są sprzeczne z interpretacją eksperymentów IR - CO** na katalizatorach Pd-Cu/Al₂O₃¹⁸⁵ oraz eksperymentów XPS na katalizatorach Pd-Cu/pumeks¹⁸⁶. Wynika z nich, że nie zachodzi tu modyfikacja elektronowa palladu miedzią, lecz wyłącznie rozcieńczenie powierzchni Pd.

Przytoczone powyżej przykłady są dowodem na istnienie różnych typów elektronowej modyfikacji Pd drugim składnikiem stopu. Jednakże, jeżeli nawet są ewidentne dowody na to, że w czasie stopowania rozmiar międzyatomowego transferu elektronów jest niewielki, to konsekwencją rozbicia aktywnego metalu na małe zespoły przez drugi składnik stopu jest pojawienie się poziomów dyskretnych w paśmie walencyjnym oraz w wielu przypadkach rehybrydyzacja orbitali. Istnieją także reakcje, o których wiadomo, że przebiegają na miejscach o małych rozmiarach, dla których aspekt geometryczny ma nieduże znaczenie. Jako przykład można tu podać selektywne uwodornienie alkadienów i alkinów do alkenów, gdzie wyższa selektywność stopów Pd w porównaniu z samym Pd jest tłumaczona tym, że tworzenie stopu powoduje modyfikacje elektronowe¹⁸⁷. Badając selektywne uwodornienie 1,3-butadienu i 1-butenu na katalizatorach palladowych Sarkany i in. stwierdzili, że wraz ze wzrostem zawartości Zn¹⁸⁸ lub Co¹⁸⁹ w stopach szybkość powstawania *n*-butanu zmniejszała się bardziej niż szybkość konsumpcji 1,3-butadienu. Wyjaśniano to zmniejszeniem intensywności kompleksowania 1-butenu i 1,3-butadienu; takie zachowanie jest zgodne z ogólną prawidłowością, że dla katalizy na metalach maksimum katalitycznej aktywności występuje przy optymalnej, nie za silnej i nie za słabej, adsorpcji. Przykładem może być tutaj reakcja uwodornienia alkinów (lub alkadienów), dla której modyfikacja katalizatora palladowego drugim metalem¹⁹⁰ spowodowała poprawę selektywności przez obniżenie zbyt silnej adsorpcji alkinów. Sytuacja ta została przedstawiona na rys. 11:

* XANES – ang. - *X-ray Absorption Near Edge Structure*, pomiary synchrotronowe przy krawędziach absorpcji promieniowania X

** IR – CO - badania chemisorpcji CO monitorowane przy pomocy spektroskopii w podczerwieni



Rys. 11. Względna szybkość reakcji uwodornienia alkenów, alkadienów i alkinów na katalizatorach palladowych (wg¹⁹⁰).

Właściwości katalityczne stopów często są lepiej wyjaśniane przy założeniu, że nie czynniki elektronowe, lecz geometryczne (rozciąganie miejsc aktywnych, rodzaj centrum aktywnego, jego ułożenie względem innych składników powierzchni i reagentów) decydują o przebiegu reakcji.

Pierwszymi założeniami modelu geometrycznego były stwierdzenia, że:

- niektóre reakcje przebiegają na więcej niż jednym atomie powierzchniowym^{191,192}
- do utworzenia miejsca aktywnego na powierzchni katalizatora jest konieczna odpowiednia konfiguracja atomów, na których przebiega reakcja¹⁹³.

Trzeba przy tym zauważyć, że w rzeczywistych układach bimetalicznych dystrybucja składników stopu zależy od entalpii tworzenia stopu, ΔH_f . Rozkład ten jest statystyczny dla ΔH_f o bardzo małej wartości ujemnej i stop jest wtedy roztworem stałym o właściwościach roztworu idealnego albo roztworu prawidłowego. Sytuacja taka ma miejsce w przypadku małych różnic w promieniach atomowych składników (np. dla układu Pt-Cu¹⁷⁵). Dodatkowo powierzchnia małych cząstek metalicznych składa się z miejsc o różnorodnej topologii (np. ścian niskoindeksowanych, krawędzi, naroży, uskoków), które mogą być nierównomiernie zajmowane przez poszczególne składniki stopu (np. w układzie katalitycznym Pd-Rh/Al₂O₃ pallad zajmuje w cząstkach bimetalu Pd-Rh miejsca o niskiej liczbie koordynacyjnej¹⁹⁴).

Późniejsze badania¹⁹⁵⁻²⁰⁰ pozwoliły na opracowanie modelu „ensemble-size” (nazywanego też modelem multipletowym²⁰¹), w którym szybkość katalizowanej reakcji jest funkcją prawdopodobieństwa znalezienia odpowiednio dużego zespołu wolnych i sąsiadujących atomów, na których może zachodzić chemisorpcja substratów, a następnie ich transformacja. W przypadku, gdy metal A, aktywny w danej reakcji, utworzy stop z nieaktyw-

nym metalem B, następuje rozbicie powierzchni A na małe zespoły, które mają mniejszą zdolność aktywowania substratu. Dodatek drugiego metalu powoduje często bardzo drastyczne zmiany w selektywności reakcji; oczywiście w przypadku reakcji przebiegających na pojedynczych atomach, zmiana ta jest nieistotna dopóki aktywny metal nie jest prawie całkowicie zastąpiony przez inertny metal. Przykładowo, modyfikacja aktywnych metali przejściowych VIII grupy metalami grupy IB powoduje znaczące obniżenie aktywności katalitycznej dla reakcji z udziałem węglowodorów, które wymagają dużych zespołów atomów powierzchniowych²⁰². Stopy Ni-Cu okazały się bardzo przydatne do prowadzenia badań podstawowych, mających na celu wyjaśnienie wpływu tworzenia stopów na selektywność katalizowanej reakcji. Niezależnie od tego, że jedni autorzy wyjaśniali zmiany selektywności za pomocą modelu „ensemble-size” (a więc zakładali rozcieńczanie niklu miedzią)²⁰³, natomiast inni sugerowali zmiany charakteru d wiązania w metalu⁹⁰, to wnioski były takie same: tworzenie stopów obydwu metali zwiększa selektywność w katalizowanych reakcjach. W jednej z najnowszych prac Ponec²⁰⁴ udowadnia, że tylko pierwsza z powyższych koncepcji jest słuszna. Uważa on, że klasyczne pomiary magnetyczne oraz UPS*/XPS błędnie wykazują istnienie znaczącego przeniesienia ładunku w stopach Ni z Cu lub Pd z Ag.

Przekonywujących dowodów na istnienie efektu rozcieńczania aktywnego składnika stopu przez składnik nieaktywny dostarczają badania chemisorpcji CO monitorowane przy pomocy spektroskopii w podczerwieni¹⁷⁵. Widma IR zredukowanej powierzchni palladu z zaadsorbowanym CO zawierają dwa intensywne piki: pierwszy w zakresie 2100-2050 cm^{-1} jest przypisywany liniowej adsorpcji CO na pojedynczych atomach Pd, drugi w zakresie 2000-1800 cm^{-1} - adsorpcji mostkowej CO na sąsiadujących atomach Pd. Na podstawie analizy widm IR katalizatorów nośnikowych zawierających Pd-Ag stwierdzono²⁰⁵, że jeżeli pallad jest rozcieńczony nieaktywnym metalem, następuje przesunięcie obydwu pasm w stronę niższych wartości oraz zmniejsza się względna intensywność pasm pochodzących od form mostkowych. Adsorpcja mieszaniny $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$ pozwoliła określić jaki udział w przesunięciu ν_{CO} ma rozcieńczanie a jaki efekt ligandowy²⁰⁶.

Inna sytuacja, niż opisana powyżej, występuje kiedy obydwie składniki stopu są aktywne w katalitycznej transformacji substratów, co ma miejsce gdy stop tworzą dwa metale przejściowe. W wielu przypadkach powstają wtedy „mixed-sites” - miejsca o wyższej

* UPS – ang. *ultraviolet photoelectron spectroscopy*, spektroskopia fotoelektronów wybijanych promieniowaniem UV

aktywności katalitycznej niż każdy ze składników, przy czym nie zachodzą istotne zmiany w indywidualnych właściwościach elektronowych²⁰⁷. Przykładem może tu być reakcja hydrogenolizy etanu, w której wyższą aktywność katalityczną wykazywały centra Pd-Ni składające się z sześciu atomów Ni rozpuszczonych w matrycy palladowej¹²⁶. W tej samej reakcji zachodzącej na katalizatorze niklowym zaangażowane było 12 atomów Ni¹⁹⁷.

Specyficzny rodzaj miejsc aktywnych, które można symbolicznie zapisać jako Pd-M^{δ+}, powstaje, gdy katalizatory palladowe są promotowane czynnikiem niecałkowicie zredukowanym w warunkach reakcji. Sytuacja taka ma, na przykład, miejsce gdy Pd osadzony na TiO₂ jest redukowany w wysokiej temperaturze. Zachodzi wówczas częściowa redukcja nośnika i migracja TiO_x na powierzchnię cząstek metalu²⁰⁸. Prowadzi to do rozdzielania powierzchni palladu na małe zespoły i tworzenia miejsc Pd-(TiO_x)^{δ+}, które mają na skutek efektu synergetycznego zdolność adsorpcji i aktywowania substratu, podczas gdy sam Pd może nie być aktywny w danej reakcji²⁰⁹.

2.2.3. Preparatyka katalizatorów bimetalicznych zawierających pallad

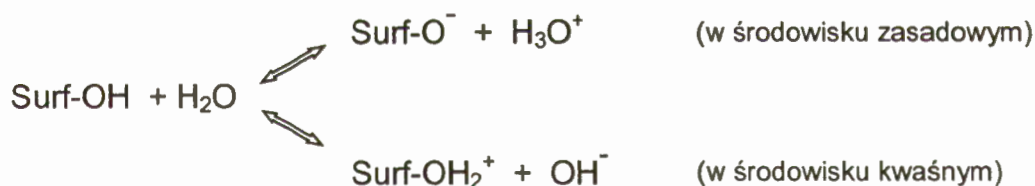
Metoda preparatyki i warunki jej przeprowadzenia w znacznym stopniu wpływają na charakter związku między Pd a drugim metalem, tworzącymi fazę aktywną katalizatora nośnikowego, oraz na przestrzenne rozmieszczenie aktywnych centrów katalizatora. Podstawowym problemem w preparatyce katalizatorów bimetalicznych jest doprowadzenie do ścisłego kontaktu między dwoma składnikami, umożliwiającego powstanie cząstek bimetalu. Oprócz tego preparatyka powinna sprostać innym wymogom: otrzymany katalizator powinien charakteryzować się równomierną dystrybucją na nośniku cząstek metalu o ściśle kontrolowanym rozmiarze oraz wykazywać wysoką aktywność i selektywność, a także długą żywotność w warunkach reakcji.

Można wyróżnić następujące zasadnicze etapy preparatyki:

- odpowiednie przygotowanie wybranego nośnika (oczyszczanie, wytrawianie, suszenie, kalcynacja),
- jednoczesne lub dwustopniowe osadzenie prekursorów obydwu metali na nośniku, przy czym osadzenie to może być **nieselektywne** lub **selektywne**,
- transformacja prekursorów w docelową fazę aktywną (suszenie, kalcynacja, redukcja).

W procesie **nieselektywnego osadzania prekursorów** oddziaływanie między dwoma prekursorami jest znacznie słabsze niż między nimi a nośnikiem, a więc prekursory znajdują się na oddzielnych miejscach na powierzchni nośnika. Do utworzenia cząstek bimetalicznych konieczna jest zatem dyfuzja powierzchniowa prekursorów w czasie aktywacji katalizatora. Zazwyczaj trudno jest uzyskać wystarczająco dobre wymieszanie obu składników metalicznych i w rezultacie na powierzchni zredukowanego katalizatora można wyróżnić cząstki monometaliczne i szeroką gamę cząstek bimetalicznych o różnych składach. Poniżej zostaną omówione najważniejsze metody nieselektywnego osadzania prekursorów.

- **Nieselektywne osadzanie prekursorów metodą wymiany jonowej** polega na zastąpieniu grup funkcyjnych znajdujących się na powierzchni nośnika przez inne cząstki. Prekursorami stosowanymi w tej metodzie są zazwyczaj kompleksy metali przejściowych, np. $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ lub K_2PdCl_4 . Wymiana jonowa jest najczęściej przeprowadzana w roztworze wodnym. Powierzchnie takich nośników jak tlenki czy węgle aktywne w kontakcie z wodą są pokryte grupami hydroksylowymi. W układzie istnieje, zależna od pH, równowaga:



gdzie Surf oznacza powierzchnię nośnika

Przy pewnej wartości pH, charakterystycznej dla każdego nośnika, powierzchnia nie ma ładunku elektrycznego – jest to punkt izoelektryczny nośnika. Znajomość tej wartości jest istotna, gdyż zmieniając pH można przesuwac równowagę adsorpcji. W przypadku dodatnio naładowanej powierzchni zachodzi wymiana kationowa jonu hydroniowego z powierzchni nośnika z kationem metalu przejściowego, np.:



Analogiczna wymiana jonowa zachodzi dla drugiego metalu.

Czynnikiem sprzyjającym równomierności rozkładu prekursorów na powierzchni nośnika jest porównywalnie silne oddziaływanie między każdym z prekursorów a nośnikiem. Dyspersja metali naniesionych powyższą metodą jest zazwyczaj bardzo wysoka (wielkość cząstek metali jest rzędu $1 \div 2$ nm). Wadą tej metody jest konieczność stosowania wysokiej temperatury redukcji prekursorów, co stwarza możliwość zachodzenia spiekania cząstek metali. Aby tego uniknąć często wybiera się takie kompleksy obydwu metali, w których ligandy wykazują właściwości redukujące. Przykładem takiej preparatyki jest otrzymywanie katalizatora zawierającego wysokodyspergowane, homogeniczne cząstki bimetalu Pd-Au/zeolitY²¹⁴ metodą wymiany jonowej z zastosowaniem kompleksów Pd(etylenodiamina)²⁺ i Au(etylenodiamina)₂³⁺. Występująca jako ligand etylenodiamina redukuje „*in situ*” Pd i Au w atmosferze helu, bez spiekania się metali. Podobny sposób preparatyki zastosowali Lam i Boudart¹¹. Otrzymali oni katalizatory Pd-Au/SiO₂ (o rozmiarze cząstek bimetalu Pd-Au $2.0 \div 4.5$ nm) metodą wymiany jonowej między kompleksami [Au(etylenodiamina)₂]³⁺ i [Pd(NH₃)₄]²⁺ a protonami na powierzchni SiO₂.

- **Nieselektywne osadzanie prekursorów metodą chemicznego zaszczepienia** opiera się na reakcji między kompleksem metaloorganicznym osadzanego metalu a grupą hydroksylową na powierzchni nośnika. W czasie reakcji zachodzi usunięcie jednego lub kilku ligandów z wewnętrznej sfery koordynacyjnej kompleksu.

Najczęściej stosowanym ligandem w tej metodzie jest acetyloaceton (2,4-pentanodion). W przypadku zastosowania kompleksu acetyloacetonianowego palladu, Pd(acac)₂, na powierzchni nośnika zachodzi reakcja:



Równowaga reakcji zależy od ilości acetyloacetonu, natomiast dyspersja osadzanego metalu może być regulowana dehydroksylacją powierzchni nośnika. Z uwagi na to, że metoda polega na tworzeniu się wiązań chemicznych metal-nośnik, można dzięki niej uzyskiwać, po aktywacji w łagodnych warunkach, katalizatory o wysokiej dyspersji metalu (wielkość krystalitów metalu ~ 1 nm). Dodatek wody do wodoru w czasie redukcji prekursorów metalicznych sprzyja spiekaniu się krystalitów i pozwala zwiększyć rozmiar cząstek metalu.

Przykładem zastosowania opisywanej preparatyki jest otrzymywanie katalizatora Pd-Mn/SiO₂ przez jednoczesne chemiczne zaszczepienie kompleksów Pd(acac)₂ i Mn(II)(acac)₂ na krzemionce²¹⁵.

- **Nieselektywne osadzanie prekursorów metodą impregnacji kapilarnej** polega na kontakcie nośnika z taką ilością roztworu soli metalu, która odpowiada objętości porów tego nośnika. W czasie kontaktu z nośnikiem zachodzi usuwanie molekuł H₂O z zewnętrznej sfery solwatacyjnej kompleksu metalu przejściowego. Istotne znaczenie dla składu fazy metalicznej ma w tej metodzie kolejność osadzania na nośniku Pd i drugiego metalu. Przykładem mogą być tutaj katalizatory Pd-Cu/Al₂O₃ otrzymane przez impregnację tlenku glinu roztworami Pd(acac)₂ i Cu(NO₃)₂¹⁸⁵. Skład faz metalicznych tych katalizatorów był inny zależnie od tego, czy najpierw wprowadzano sól palladu, czy miedzi.

Zawartość metalu w katalizatorze jest ograniczona rozpuszczalnością soli metalu w roztworze impregnującym. Z uwagi na słabe oddziaływania prekursor - nośnik otrzymuje się zazwyczaj niską dyspersję metalu; dyspersja zależy tutaj głównie od struktury porów nośnika.

- **Nieselektywne osadzanie prekursorów metodą impregnacji mokrej** przebiega podobnie jak w poprzedniej metodzie, z tą różnicą, że objętość roztworu impregnującego jest dużo większa od objętości porów nośnika.

Proces selektywnego osadzania prekursorów pozwala na nanoszenie drugiego składnika fazy aktywnej katalizatora bezpośrednio na metalu wcześniej osadzonym na nośniku. W metodzie tej dąży się do tego, by oddziaływania między pierwszym metalem a prekursorem nanoszonego metalu były silniejsze niż między tym prekursorem a nośnikiem. W związku z tym przed osadzeniem metalu - modyfikatora stosuje się preredukcję metalu macierzystego. Poniżej zostaną omówione najważniejsze metody selektywnego osadzania prekursorów.

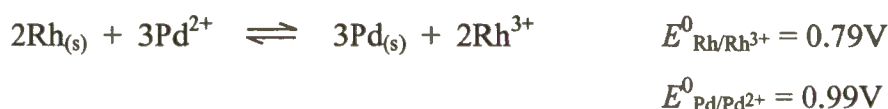
- **Selektywne osadzanie prekursorów metodą bezpośredniej reakcji redoks**

Reakcja redoks przebiega między metaliczną formą jednego metalu a kationem drugiego. Osadzenie metalu modyfikującego metal macierzysty opiera się na wykorzystaniu różnic w standardowych potencjałach elektrochemicznych, tzn. metal o wyższym potencjale elektrochemicznym (tab. 4) może być osadzony na metalu o niższym potencjale.

Tabela 4. Standardowe potencjały redoks wybranych reakcji²¹⁶.

reakcja	E^0 (V)
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.34
$\text{PtCl}_6^{2-} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt} + 6\text{Cl}^-$	0.74
$\text{AuCl}_4^- + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1.00
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd}$	0.99
$\text{Ru}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ru}$	0.38
$\text{ReO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Re} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.37
$\text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$	0.62

Przykładem zastosowania metody bezpośredniej reakcji redoks jest modyfikowanie palladem metalicznej miedzi Raneya²¹⁷ lub osadzanie palladu na preredukowanych cząstkach Rh²¹⁶:



Ilość drugiego metalu osadzonego na metalu macierzystym zależy od równowagi powyższej reakcji redoks. Przesunięcie równowagi w pożądanym kierunku może być osiągnięte przez zastosowanie odpowiednich ligandów, które chelatując jony metalu zmieniają standardowe potencjały redoks. Dodanie jonów chlorkowych, kompleksujących jony Pd^{2+} , zmienia kierunek powyżej przytoczonej reakcji, która teraz ma przebieg:



⊙ Selektywne osadzanie prekursorów metodą pośredniej reakcji redoks

Metoda ta opiera się na reakcji redoks, zachodzącej między kationem metalu modyfikatora a gazowym reduktorem zaadsorbowanym na metalu macierzystym. Metalem macierzystym jest zazwyczaj metal szlachetny a zaadsorbowanym na nim reduktorem – wodór. W wyniku tej reakcji następuje redukcja modyfikatora i powstaje możliwość bezpośredniego kontaktu między obydwojema metalami. Kontakt ten sprzyja utworzeniu homogenicznych cząstek bimetalicznych. Tak samo jak w poprzedniej metodzie, wykorzystuje się tutaj różnice w standardowych potencjałach elektrochemicznych metali. Przykładem wykorzystania metody pośredniej reakcji redoks jest preparatyka katalizatorów Pt-Pd/ Al_2O_3 ²¹⁸ lub Pd-Cu/C²¹⁹:



Odpowiednio dobrane warunki preparatyki pozwalają na precyzyjne osadzenie drugiego metalu na specyficznych miejscach metalu macierzystego. Dla przykładu, osadzanie Pt na prereduowanym Pd metodą pośredniej reakcji redoks prowadzi do zajmowania przez platynę miejsc o niskiej liczbie koordynacyjnej, podczas gdy metoda bezpośredniej reakcji redoks powoduje pokrywanie przez platynę płaszczyzn krystalograficznych palladu²¹⁸.

⊙ **Selektywne osadzanie prekursorów z kompleksów metaloorganicznych**

Metoda ta polega na reakcji chemicznej, w obecności płynącego lub preadsorbowanego wodoru, między kompleksem metaloorganicznym $\text{Metal}(\text{R})_n$ (gdzie: Metal = Ge, Sn, Pb, Se, Zn,..., R = CH_3 , C_2H_5 , C_4H_9 , C_5H_5 , grupa fenylova,...) a powierzchnią zredukowanego, naniesionego jako pierwszy metalu. W wyniku tej reakcji powstaje wiązanie kowalencyjne między metalem macierzystym a fragmentem kompleksu. Uzyskuje się pokrycie metalu macierzystego monowarstwą drugiego metalu. Przykładem zastosowania opisywanej preparatyki jest modyfikacja katalizatora $\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ *tetra-n*-butylowymi kompleksami Ge, Pb, Sb i Sn w roztworze *n*-heptanu²²⁰:



Pozostałe fragmenty butylowe są uwalniane z zakotwiczonych na palladzie członów $-\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_{4-x}$ w wyniku ogrzewania, dając najpierw atomy Sn, a następnie stopy Pd-Sn.

Oprócz wymienionych powyżej metod preparatyki istnieje szereg mniej rozpowszechnionych metod otrzymywania stopowych katalizatorów palladowych na nośnikach, np.:

- tzw. proces „*polyol*”, w którym etano-1,2-diol lub propano-1,3-diol są używane jako rozpuszczalniki i jednocześnie łagodne czynniki redukujące (np. preparatyka dobrze zdyspergowanych katalizatorów Pd-Ag/ Al_2O_3 w 80°C ²¹⁰);
- osadzanie fotokatalityczne, polegające na naświetlaniu powierzchni półprzewodników w obecności soli metali szlachetnych (np. preparatyka w temperaturze pokojowej katalizatorów Pd-Pt/ TiO_2 z prekursorów chlorkowych²¹¹);

- metoda „*sol-gel*”, w której materiałem wyjściowym są sole nieorganiczne metali i alkoksylanowe roztwory nośnika (np. preparatyka katalizatorów Pd-Co/SiO₂ poprzez żelowanie azotanów Co i Pd w roztworze Si(OC₂H₅)₄ w glikolu etylenowym²¹²);
- osadzenie na nośniku heterodwujądrowych kompleksów organometalicznych palladu i drugiego metalu (np. preparatyka katalizatorów Pd-Fe/SiO₂ poprzez impregnację krzemionki roztworem [Fe₄Pd(CO)₁₆][TMBA]₂ i [HFe₆Pd₆(CO)₂₄][TMBA]₃* w rozpuszczalniku organicznym²¹³).

2.2.4. Wpływ promotowania nośnikowych katalizatorów palladowych na przebieg reakcji hydroodchlorowania halogenopochodnych węglowodorów

Modyfikowanie katalizatora palladowego drugim metalem może wpływać korzystnie zarówno na selektywność do pożądanego produktu reakcji^{41,222,223}, jak i zwiększać odporność katalizatora na dezaktywację w czasie reakcji²²⁴. Promotowanie złotem katalizatorów zawierających Pd, Ru, Rh, Os, Ir i Pt zwiększało ich trwałość i wytrzymałość mechaniczną oraz zapobiegało spiekaniu się metali macierzystych²²⁵. W przypadku bimetalicznych katalizatorów hydroodchlorowania halogenopochodnych węglowodorów, najczęściej dodawanymi do Pd metalami są: Fe^{224,226,227}, Ag^{212,222,224} oraz Au^{3,223}. Badano również wpływ K⁶², Tl²²², Co²²⁴, Cu²²², Rh²²⁸ i Sn²²⁸. Korzystne zmiany właściwości katalitycznych stopów palladu z drugim metalem (zazwyczaj znacznie mniej aktywnym w danej reakcji) w stosunku do właściwości samego palladu, są tłumaczone czynnikami geometrycznymi i/lub elektronowymi. Prawdopodobnie dodanie drugiego metalu jako modyfikatora aktywnej matrycy palladowej zmienia szybkość poszczególnych etapów hydroodchlorowania, w tym adsorpcji, co prowadzi do zmian w dystrybucji produktów. Wykazano na przykład, że reakcja hydroodchlorowania CCl₂FCF₂Cl (freonu CFC-113) do CH₂FCF₂Cl i do CH₂FCHF₂ przebiega selektywniej na katalizatorach Pd-Bi/SiO₂ i Pd-Tl/SiO₂ niż na Pd/SiO₂²²². Według autorów jest to spowodowane efektem geometrycznym, tzn. rozcieńczaniem powierzchni palladu przez Bi i Tl, w wyniku czego powstają mniejsze zespoły atomów Pd, na których nie zachodzi konkurencyjna reakcja hydroodfluorowania. Analogicznie, tzn. rozcieńczaniem Pd przez Ag, wyjaśniali Heinrichs i in.²¹² zmiany w aktywności i wzrost selektywności do etylenu w reakcji hydroodchlorowania 1,2-dichloroetanu na katalizatorze Pd-Ag/SiO₂.

* TMBA = [C₆H₄CH(Me)NMe₂]

Jednocześnie zaproponowali oni taki mechanizm reakcji, według którego Ag kontaktując się z 1,2-dichloroetanem „wyłapuje” atomy chloru, ale nie wiąże reszty cząsteczki (tzn. $\text{CH}_2\text{-CH}_2$) dostatecznie mocno, dlatego więc fragment ten uwalnia się z powierzchni katalizatora jako etylen. Wnioski powyższe można porównać z wynikami pracy Coqa i innych²²⁴ - nie stwierdzili oni wzrostu selektywności do CH_2F_2 w wypadku katalizatora Pd-Ag/grafit, w którym nie występuje dobre wymieszanie Pd i Ag.

Coq i inni⁶¹ opisali znaczące podwyższenie selektywności do CH_2F_2 w reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 , gdy do katalizatora Pd/grafit dodano Al i Zr. Według autorów, struktura elektronowa powierzchni palladu jest modyfikowana przez tworzące się w czasie reakcji AlF_x i ZrF_x . Powstały deficyt elektronów powierzchniowych atomów palladu przyczynia się do słabszego wiązania przez Pd rodników $:\text{CF}_2$, a następnie do ich desorpcji z jednoczesnym uwodornieniem do CH_2F_2 .

Lingaiiah i inni²²⁶, badając hydroodchlorowanie chlorobenzenu w fazie gazowej na katalizatorze Pd-Fe/C, wykazali duże znaczenie odpowiedniej dystrybucji drugiego metalu. Stwierdzili oni, że gdy Pd był rozmieszczony na powierzchni cząstek katalizatora a Fe znajdował się wewnątrz, nastąpił poważny wzrost aktywności: konwersja w stanie stacjonarnym dla Pd/C była $<5\%$, a dla Pd-Fe/C wartość jej wzrosła do 87% . Również badania Coqa i in.²²⁴ hydroodchlorowania CCl_2F_2 na katalizatorach Pd-Fe potwierdziły wzrost aktywności (w przeliczeniu na atom powierzchniowy Pd) katalizatorów palladowych modyfikowanych żelazem. Według mechanizmu reakcji, zaproponowanego przez autorów, wodór jest aktywowany na powierzchni Pd, a konwersja CCl_2F_2 zachodzi głównie na styku cząstek Pd i Fe.

Od 1995r. prowadzone są w Zakładzie Katalizy na Metalach IChF PAN prace związane z katalitycznym hydroodchlorowaniem CCl_2F_2 . Przetestowano różne układy katalityczne, w tym bimetaliczne: Pd-Re/ Al_2O_3 , Pd-Au/C, Pd-Au/ MgF_2 , Ru-Au/ MgF_2 i Ru-Ba/C. Katalizatory Pd-Re/ Al_2O_3 (charakteryzujące się dobrym wymieszaniem obu metali), badane przez Malinowskiego i innych²²⁹, wykazywały wysoką selektywność do CH_2F_2 , jednak traciły aktywność z upływem czasu. Dodanie złota do katalizatorów Pd/ MgF_2 i Ru/ MgF_2 zwiększało, selektywność do CH_2F_2 ⁵ (odpowiednio z 72% do 86% i z 7% do 13%). W wyniku zastosowanej przez Malinowskiego²³⁰ metody preparatyki katalizatora Pd-Au/C (następcza impregnacja kapilarna nośnika kolejno wodnymi roztworami soli Pd i Au) spowodowała otrzymanie katalizatora o niedostatecznym wymieszaniu obu metali. Katalizator ten nie wykazywał podwyższenia selektywności do pożądanego produktu reakcji. Dodanie Ba do katalizatora Ru/C²³⁰ tylko nieznacznie zwiększyło selektywność do CH_2F_2 , natomiast dwukrotnie zmniejszyło aktywność.

2.2.5. Rola nośnika w katalitycznym hydroodchlorowaniu freonów i szczególne znaczenie nośników węglowych

W wielu badaniach wykazano, że katalityczne właściwości katalizatorów palladowych zarówno mono- jak i bimetalicznych, zależą nie tylko od fazy metalicznej, ale także od typu i struktury nośnika. Selektywność reakcji hydroodchlorowania^{61,62,75}, aktywność katalityczna^{61,231} i stabilność katalizatora^{53,62,231} są silnie uzależnione od jego nośnika. Według van de Sandta⁶³ dobry nośnik katalizatorów palladowych do hydrogenolizy związków halogenoorganicznych musi być stabilny w korozyjnych warunkach reakcji, a ponadto nie powinny na nim zachodzić reakcje obniżające selektywność. Główną wadą stosowanych powszechnie nośników takich jak zeolity, Al₂O₃, SiO₂ i tlenki innych metali (TiO₂, MgO, ZrO₂) jest ich mała odporność na działanie HCl i HF, które tworzą się w czasie reakcji. Stwierdzono także zachodzenie na nich reakcji wymiany Cl/F, co obniża selektywność katalizatorów do pożądaných produktów. Z tego punktu widzenia znacznie lepsze są nośniki węglowe.

Inne ważne aspekty, które muszą być uwzględnione przy doborze nośnika to: rodzaj i rozkład porów, oddziaływania metal – nośnik, wpływ nośnika na dezaktywację katalizatora, właściwości kwasowo-zasadowe, powierzchniowe grupy funkcyjne, ilość i charakter zanieczyszczeń.

Badając przebieg reakcji hydroodchlorowania CCl₂F₂ na Pd/α-Al₂O₃ i Pd/γ-Al₂O₃ Juszczyk i inni²³² stwierdzili, że struktura porów nie wpływa na aktywność katalityczną. Jednocześnie autorzy sugerowali, że obecność małych porów w γ-Al₂O₃ może zmniejszać selektywność powstawania CH₂F₂. Jeżeli cząstki Pd znajdują się w porach o niewielkich rozmiarach następuje niepożądane hydroodfluorowanie tego związku do CH₄. Redukcja katalizatora Pd/γ-Al₂O₃ w temperaturze 600°C zmienia strukturę nośnika i likwiduje dużą część małych porów, co powoduje, że pod względem selektywności katalizator wykazuje właściwości podobne do Pd/α-Al₂O₃ (charakteryzującego się dużymi porami).

Znane są doniesienia literaturowe o istnieniu oddziaływań między nośnikiem a reagentami. Coq i in.⁶² oraz Juszczyk i in.⁶⁶ na podstawie badań reakcji hydroodchlorowania CFC-12 na katalizatorach Pd/Al₂O₃ postulują, że na skutek migracji chloru i fluoru z metalu do granicy faz i ich wiązaniu się z nośnikiem, następuje oczyszczanie powierzchni metalu, a więc nie zachodzi stopniowa pasywacja metalu. Także Early i in.⁵³ stwierdzili powstawanie wiązań między fluorem a Al₂O₃ na skutek bezpośredniego oddziaływania cząsteczki CFC z nośnikiem.

Stan elektronowy metalicznej fazy aktywnej może być modyfikowany przez elektronoakceptorowe miejsca na nośniku. Coq i inni^{61,62,75}, na podstawie badania reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 na katalizatorach Pd/ Al_2O_3 , wykazali, że w czasie reakcji tworzą się na granicy Pd-nośnik cząstki AlF_x (gdzie $x < 3$). Modyfikują one pallad, powodując powstawanie cząstek $\text{Pd}^{\delta+}$. Ponieważ cząstki $\text{Pd}^{\delta+}$ są elektronowo deficytowe, słabiej wiążą karbeny $:\text{CF}_2$, co w rezultacie ułatwia ich desorpcję i uwodornienie do CH_2F_2 . Opisany mechanizm wyjaśnia obserwowaną wysoką selektywność do CH_2F_2 . Wg tych samych autorów, cząstki typu AlF_x zapobiegają także dyfuzji fluoru (lub chloru) do wnętrza krystalitów Pd, co było przyczyną zmniejszania się selektywności opisywanej reakcji do CH_2F_2 na czerni palladowej i na katalizatorach Pd/grafit.

Dezaktywacja katalizatora w czasie reakcji może zależeć od rodzaju użytego nośnika. Na podstawie badań hydroodchlorowania w fazie gazowej CCl_2F_2 i $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{F}$ na katalizatorach palladowych na Al_2O_3 , fluorowanym Al_2O_3 i na AlF_3 Early i inni⁵³ stwierdzili, że im bardziej kwasowy jest charakter nośnika, tym intensywniejsza jest dezaktywacja katalizatora. Było to spowodowane faktem, że depozyty węglowe tworzyły się najszybciej na nośniku o najbardziej kwasowym charakterze (AlF_3) i mogły migrować na cząstki palladu, blokując miejsca, na których mogłyby adsorbować się substraty. Z drugiej strony Moon i inni⁵⁴ stwierdzili, że katalizatory palladowe na AlF_3 wykazują niższą, ale stabilną aktywność w porównaniu z katalizatorami na Al_2O_3 i na ZrO_2 . Według autorów korozja nośnika (fluorowanie) powoduje spiekanie się palladu, a ponieważ dla Al_2O_3 i ZrO_2 fluorowanie zachodzi łatwiej niż dla AlF_3 , więc cząstki palladu na nośnikach tlenkowych skupiają się w większe aglomeraty i katalizator dezaktywuje się. Gampine i Eyman²³¹ użyli trójskładnikowego tlenku Ti-Zr-Al jako nośnika katalizatorów palladowych, które testowali w hydroodchlorowaniu *o*-dichlorobenzenu w fazie gazowej. Stwierdzili oni, że katalizatory Pd/TiZrAlO_x wykazują znacznie wyższe selektywności i aktywności niż katalizatory na pojedynczych tlenkach. Autorzy sugerowali, że nośniki TiZrAlO_x biorą udział w aktywacji chloropochodnych węglowodorów i/lub modyfikują elektronowe właściwości palladu, a więc również jego zdolności adsorpcyjne. Optymalizując stosunek Ti/Zr można modyfikować oddziaływania metal-nośnik, a więc zapobiegać spiekaniu cząstek metalu.

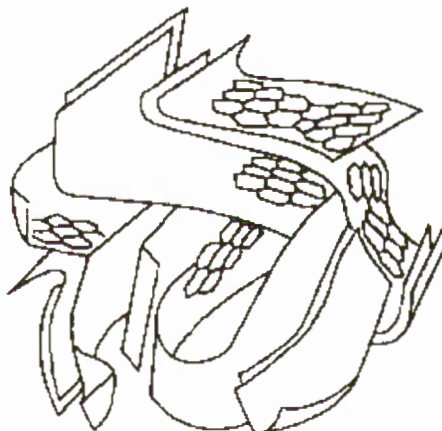
W porównaniu z omówionymi powyżej nośnikami katalizatorów metalicznych, węgle aktywne mają wiele zalet. Przede wszystkim są stabilne zarówno w środowisku zasadowym jak i kwaśnym, co ma istotne znaczenie w reakcji hydroodchlorowania freonów, gdzie pojawiają się duże ilości HCl i HF – ubocznych produktów reakcji. Trzeba tu jednak

zauważyć, że chemiczna inertność węgla może być czasami ich wadą, gdyż niska reaktywność powierzchni może utrudniać osadzenie na niej metalu. W takich przypadkach stosuje się pretraktowanie nośnika węglowego czynnikami utleniającymi (O_2 , O_3 , CO_2 , HNO_3 , H_2O_2) w celu wprowadzenia na powierzchnię grup funkcyjnych zawierających tlen²⁵⁰.

Ze stosowania w instalacjach przemysłowych katalizatorów na nośnikach węglowych wynikają również wymierne korzyści ekonomiczne i ekologiczne: procesy regeneracji, oczyszczania i recyklingu osadzonych metali szlachetnych są ułatwione ze względu na łatwość wypalania węgla ze zużytych katalizatorów.

Materiały węglowe, stosowane jako nośniki katalizatorów, można podzielić następująco:

- węgle aktywne (powierzchnia właściwa $500\div 1200\text{ m}^2/\text{g}$), w których układ wzajemnie przeplatających się płaszczyzn i wstęg (zbudowanych ze związków aromatycznych) tworzy nośnik o bogatej strukturze porowatej, przedstawionej schematycznie na rys. 12²³⁴:



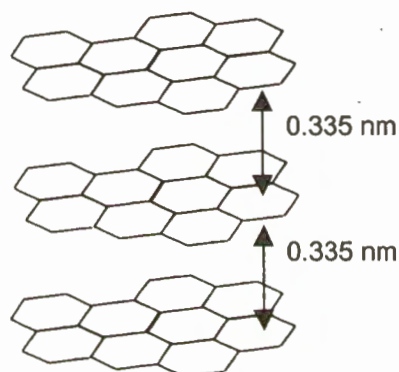
Rys. 12. Budowa węgla aktywnego.

Specjalnym rodzajem węgla aktywnego są węglowe sita molekularne, zawierające mikropory w kształcie szczelin. Geometria tych porów powoduje, że są one lepiej dostępne dla reagentów niż długie kanały w zeolitach^{235,250},

- sadza, która jest produktem węglowym otrzymywanym przez termiczny rozkład lub niecałkowite spalanie węglowodorów. Handlowo dostępne są różne rodzaje sadzy o bardzo zróżnicowanych strukturach: od nieporowatej, zgrafityzowanej

sadzy do wysokoporowatych agregatów o powierzchni właściwej powyżej $1500 \text{ m}^2/\text{g}$,

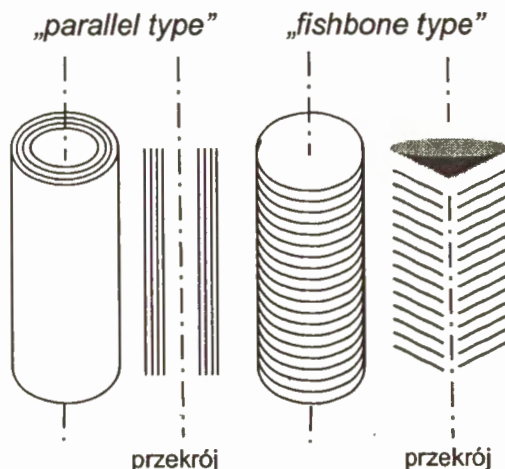
- grafit, powstający w wyniku wysokotemperaturowego traktowania węgla. Jest on zbudowany z równoległych płaszczyzn, utworzonych z pierścieni aromatycznych. Uporządkowana struktura grafitu jest przedstawiona schematycznie na rys. 13²³⁶. W przeciwieństwie do węgla aktywnych i sadzy, grafity (zarówno syntetyczne, jak i naturalne) mają bardzo małe powierzchnie właściwe ($0.1 \div 25 \text{ m}^2/\text{g}$), nie zawierają porów, a jedynie wolne przestrzenie międzywarstwowe. Zastosowanie grafitów (lub form grafityzowanych) jako nośników katalizatorów jest marginalne^{237,238},



Rys. 13. Budowa grafitu.

- nanowłókna węglowe, wytwarzane przez rozkład gazów zawierających węgiel (np. CH_4 , CO , C_2H_4) na małych cząstkach metalu. Powstające atomy węgla są rozpraszane na powierzchni metalu i konwertowane do grafitopodobnych włókien. Odpowiedni dobór warunków syntezy (temperatura, rodzaj użytego gazu i metalu) pozwala na uzyskanie włókien o różnych kształtach i wymiarach. Na rys. 14 przedstawiono dwa typy węglowych nanowłókien – włókno w kształcie współosiowych rurek (ang. *parallel type*) i włókno warstwowe (ang. *fishbone type*)²³⁶. Tego rodzaju materiały węglowe mają stosunkowo dużą powierzchnię właściwą ($10 \div 200 \text{ m}^2/\text{g}$), nie mają mikroporów oraz nie zawierają zanieczyszczeń (np. siarki). Dobierając warunki syntezy można precyzyjnie dostosować kształt i rozmiar włókien do wymogów określonych zastosowań. Wydaje się więc, że węglowe nanowłókna mogą być znakomitymi

nośnikami katalizatorów. Są one tematem wielu opracowań^{239,240}, na razie jednak ich podstawową wadą są wysokie koszty wytwarzania



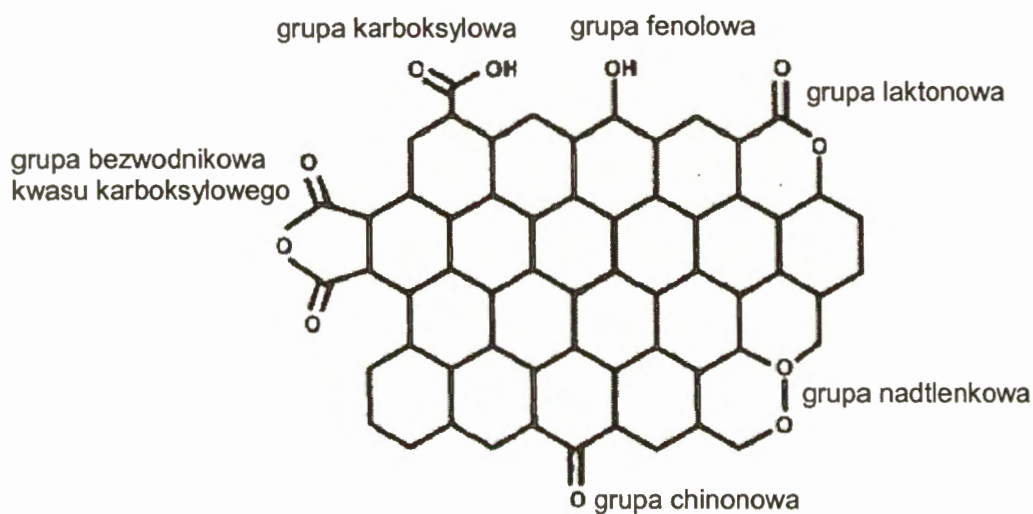
Rys. 14. Schemat budowy węglowych nanowłókien.

Jako nośniki katalizatorów używane są przede wszystkim różnego rodzaju węgle aktywne. Mogą być one otrzymywane syntetycznie (z węglowodorów) lub też mogą być produktami zwęglania, a następnie aktywacji surowców naturalnych (np. drewna, torfu, łusek orzechów kokosowych, pestek owoców). Proces otrzymywania węgla aktywnych z surowców naturalnych może być przeprowadzony chemicznie lub fizycznie. W procesie chemicznym do surowca naturalnego jest wprowadzany czynnik aktywujący, na przykład H_3PO_4 lub $ZnCl_2$, a następnie przeprowadzana jest jednoczesna termiczna karbonizacja i aktywacja w temperaturze $600 \div 800^\circ C$. W procesie fizycznym najpierw przeprowadzany jest termiczny rozkład prekursorów węglowych (bez dostępu powietrza, w temperaturze ok. $700^\circ C$), a następnie aktywacja w atmosferze pary wodnej i/lub CO_2 w temperaturze $800 \div 1100^\circ C$)^{237,241,242}. Ostatnim etapem produkcji jest mniej lub bardziej rozbudowana procedura przemywania węgla aktywnych wodą lub kwasami nieorganicznymi.

Różnorodność substancji wyjściowych do produkcji węgla aktywnych i metod ich otrzymywania powoduje, że końcowe produkty różnią się strukturą porów i powierzchniami właściwymi. Często też zawierają, zwłaszcza węgle aktywne otrzymane z surowców naturalnych, rozmaite zanieczyszczenia, mogące wpływać na właściwości preparowanych na nich katalizatorów. Zanieczyszczenia metaliczne (Cr, Fe lub Al) mogą działać jak centra kwasowe Lewisa i w reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 prowadzić do niepożądanego wymiany Cl/F ²⁴³, a żelazo dodatkowo może katalizować powstawanie etanu i propanu.

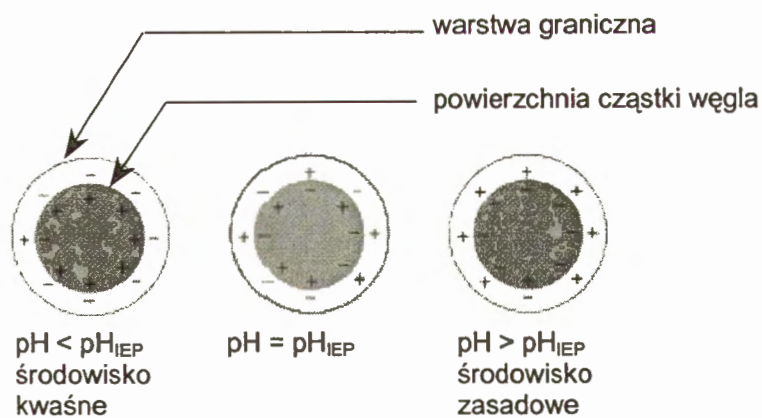
Według van de Sandta i in.⁶³ śladowe ilości zanieczyszczeń nośnika mogą niekiedy działać jak promotory, korzystnie modyfikujące właściwości katalizatora.

Wiele chemicznych właściwości węgla aktywnego zależy od wbudowanego na jego powierzchni tlenu - grupy funkcyjne zawierające tlen (rys. 15) są odpowiedzialne zarówno za własności kwasowo/zasadowe jak i własności redoksove tego węgla²⁴⁴.



Rys. 15. Różne rodzaje grup funkcyjnych, zawierających tlen, na powierzchni węgla aktywnego (na podstawie²⁵⁰).

Powierzchniowe grupy funkcyjne mogą mieć charakter kwasowy (np. grupa karboksylowa, fenolowa, laktonowa i bezwodnikowa), obojętny (np. grupa karbonylowa i eterowa) lub zasadowy (struktura pironowa). Powierzchnia węgla może mieć zatem w roztworze wodnym ładunek dodatni lub ujemny, zależnie od rodzaju i ilości tych grup oraz od pH roztworu. Przy $\text{pH} < \text{pH}_{\text{IEP}}$, gdzie pH_{IEP} jest punktem izoelektrycznym nośnika, powierzchnia węgla będzie przyciągać aniony z roztworu, a przy $\text{pH} > \text{pH}_{\text{IEP}}$ kationy, tak jak to przedstawiono na rys. 16²⁵⁰:



Rys. 16. Amfoteryczny charakter węgla aktywnego.

W związku z powyższym, w czasie preparatyki katalizatorów na nośnikach węglowych należy zwrócić uwagę, czy siły elektrostatycznego odpychania między obdarzoną ładunkiem powierzchnią nośnika a jonowym prekursorem katalizatora nie powodują efektu zmniejszania dostępności powierzchni nośnika, a co za tym idzie zmniejszania dyspersji osadzanego metalu.

Powierzchniowe grupy funkcyjne działają jako miejsca powstawania zarodków krystalicznych osadzanych metali i zależnie od tego, jaka grupa jest zaangażowana przy osadzaniu metalu, zachodzi jeden z dwóch procesów: wymiany jonowej (anionowej lub kationowej) lub reakcji redoks^{245,246}. Powierzchniowe grupy funkcyjne zwiększają także wzajemne oddziaływania między prekursorami osadzanych metali a nośnikiem, przez co zapobiegają spiekaniu się cząstek metalu^{247,248}. Przykładem mogą tu być badania Suha i innych²⁴⁸, którzy wykazali dla katalizatorów palladowych na węglach aktywnych, że dyspersja metalu wzrasta wraz ze wzrostem ilości grup powierzchniowych zawierających tlen.

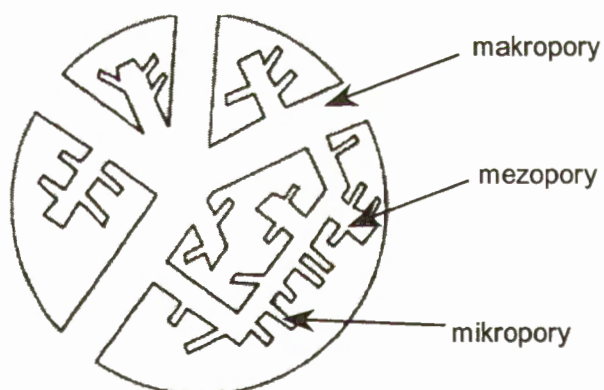
Przekonywujących dowodów wpływu powierzchniowych grup funkcyjnych na dyspersję osadzanego metalu dostarczyły badania Prado-Burguete i innych^{247,249}. Przez wygrzewanie w wodorze w temperaturze 950 °C usunęli oni tlenowe grupy powierzchniowe z wysokopowierzchniowego węgla aktywnego, a następnie utleniali porcje tego węgla roztworem H₂O₂. W ten sposób otrzymali serię kilku nośników o tej samej porowatości, ale o różnej ilości wprowadzonych powierzchniowych grup tlenowych. Na tych nośnikach preparowano katalizatory Pt/C i okazało się, że dyspersja osadzonej platyny wzrastała wraz ze wzrostem ilości wprowadzonych grup tlenowych. Według autorów powyższej pracy tlenowe grupy funkcyjne zmniejszają hydrofobowość powierzchni węgla i powodują, że jest ona bardziej dostępna dla wodnego roztworu prekursora osadzanego metalu.

Większość węgla aktywnych używanych jako nośniki katalizatorów ma objętość porów rzędu $0.9 \div 1.3 \text{ cm}^3/\text{g}$. Rozkład porów odgrywa ważną rolę nie tylko dlatego, że determinuje powierzchnię dostępną do osadzenia tworzących aktywną fazę katalizatora krystalitów metali, ale także dlatego, że określa dostępność tych krystalitów dla cząsteczek substratów. W wysokoporowatych materiałach substraty, jeżeli tylko nie mają zbyt dużych rozmiarów, mają ułatwiony dostęp do katalitycznie aktywnych miejsc, a więc są to nośniki sprzyjające wysokiej aktywności katalizatorów. Z drugiej strony nośniki takie są bardziej wrażliwe na zatrucie, ponieważ trucizny łatwiej wnikają w pory i blokują powierzchnię metalu. Zdarza się, że to zjawisko może być wykorzystane do usuwania produktów ubocznych z mieszaniny reakcyjnej.

Zgodnie z klasyfikacją IUPAC, pory w węglach aktywnych i innych materiałach porowatych są podzielone, zależnie od wielkości, na trzy grupy²⁵¹:

- mikropory (szerokość $< 2 \text{ nm}$);
- mezopory (szerokość w zakresie $2 \div 50 \text{ nm}$);
- makropory (szerokość $> 50 \text{ nm}$).

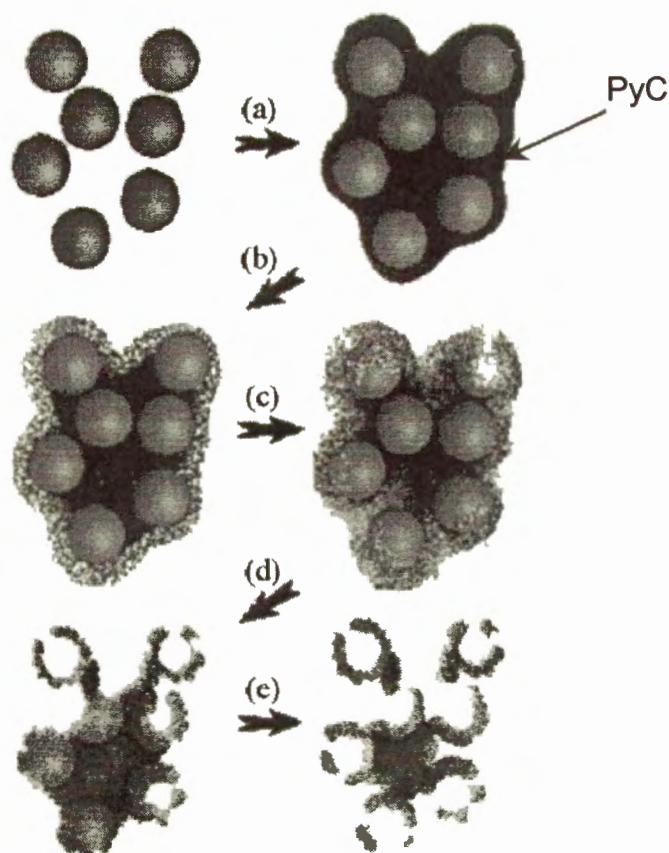
Zastosowany jako nośnik katalizatora węgiel aktywny musi mieć optymalną, dostosowaną do wymogów reakcji strukturę porów tj. odpowiednią ilość mikro-, mezo i makroporów (rys. 17, na podstawie²⁵⁰).



Rys. 17. Schemat struktury porów w granuli węgla aktywnego.

Syntetyczne węgle aktywne mają dużo mniej zanieczyszczeń od węgla produkowanych z surowców naturalnych, a dobierając odpowiednie warunki wytwarzania można precyzyjnie kontrolować ich skład i strukturę porowatą.

Przykładem węgla syntetycznego jest *Sibunit*²⁵². Jest on produkowany przez pirolizę węglowodorów $C_1 - C_4$ w temperaturze $850 \div 950 \text{ }^\circ\text{C}$. Schemat tworzenia *Sibunitu* jest przedstawiony na rys. 18.



Rys. 18 Schemat tworzenia się węgla aktywnego Sibunit²⁵².

Odpowiednio dobrana ilość produktu pośredniego - pirowęgla (PyC) jest osadzana na granulowanej sadzy, tworząc warstwę lamelarną. Następnie jest przeprowadzana aktywacja w przepływie pary wodnej, w temperaturze $700 \div 850^{\circ}\text{C}$, w czasie której najbardziej zdefektowana część pirowęgla jest usuwana w wyniku gazyfikacji. Sadza wykazuje większy stopień nieuporządkowania niż PyC, gdy więc w czasie aktywacji tworzące się w PyC kanały dotrą do cząstek sadzy, zaczyna się jej zgasowywanie i w rezultacie tworzy się struktura porowata z dominującym udziałem mezoporów.

Przedstawiona powyżej procedura pozwala na sterowanie w szerokim zakresie właściwościami końcowego produktu. Wymiar makroporów, zależnie od dyspersji wyjściowej sadzy i rodzaju jej granulacji, może być w zakresie $10^2 \div 10^4$ nm; ilość i rozmiar mezoporów ($2 \div 100$ nm) zależy od dyspersji sadzy i intensywności gazyfikacji; ilość i rozmiar mikroporów ($0.4 \div 2$ nm) zależy od rodzaju pirowęgla i intensywności gazyfikacji. W rezultacie powierzchnia właściwa może być w zakresie $0.1 \div 800$ m²/g, a objętość porów $0.1 \div 2.0$ cm³/g, co umożliwia precyzyjny dobór nośnika katalizatora, stosownie do wymagań katalizowanej reakcji.

3. CEL PRACY

W niniejszej pracy postawiono sobie następujące cele:

- zbadanie wpływu homogeniczności stopów Pd-Au (fazy aktywnej układów typu Pd-Au/nośnik) na poprawę selektywności do pożądanego produktu CFC-32 (CH_2F_2) w reakcji katalitycznego hydroodchlorowania freonu CFC-12 (CCl_2F_2);
- opracowanie metody modyfikacji złotem monometalicznych katalizatorów palladowych, w celu otrzymania dobrze wymieszanych, homogenicznych układów bimetalicznych naniesionych na różnego rodzaju nośniki;
- wyjaśnienie wpływu struktury porowatej nośnika na przebieg preparatyki katalizatorów i zachowanie katalityczne układów Pd/C i Pd-Au/C;
- zbadanie wpływu homogeniczności stopów Pd-Au na nawęglanie fazy metalicznej katalizatorów nośnikowych w czasie reakcji hydroodchlorowania freonu CFC-12;
- ocena przydatności różnych, łatwo dostępnych chemikowi, metod badawczych, mogących przyczynić się do poznania składu i budowy fazy bimetalicznej.

Praca ta stanowi kontynuację badań podjętych w 1995 roku w Zakładzie Katalizy na Metalach IChF PAN.

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1. Przygotowanie obiektów badań – nośnikowych katalizatorów mono- i bimetalicznych

W trakcie realizacji niniejszej pracy przygotowano szereg katalizatorów palladowych oraz palladowo-złotych. Wszystkie preparowane katalizatory można opisać ogólnym wzorem:



gdzie: x - całkowita, nominalna zawartość metalu w katalizatorze, wyrażona w % wagowych,

y - % atomowy palladu w fazie metalicznej

Nośnik - węgle aktywne, SiO₂

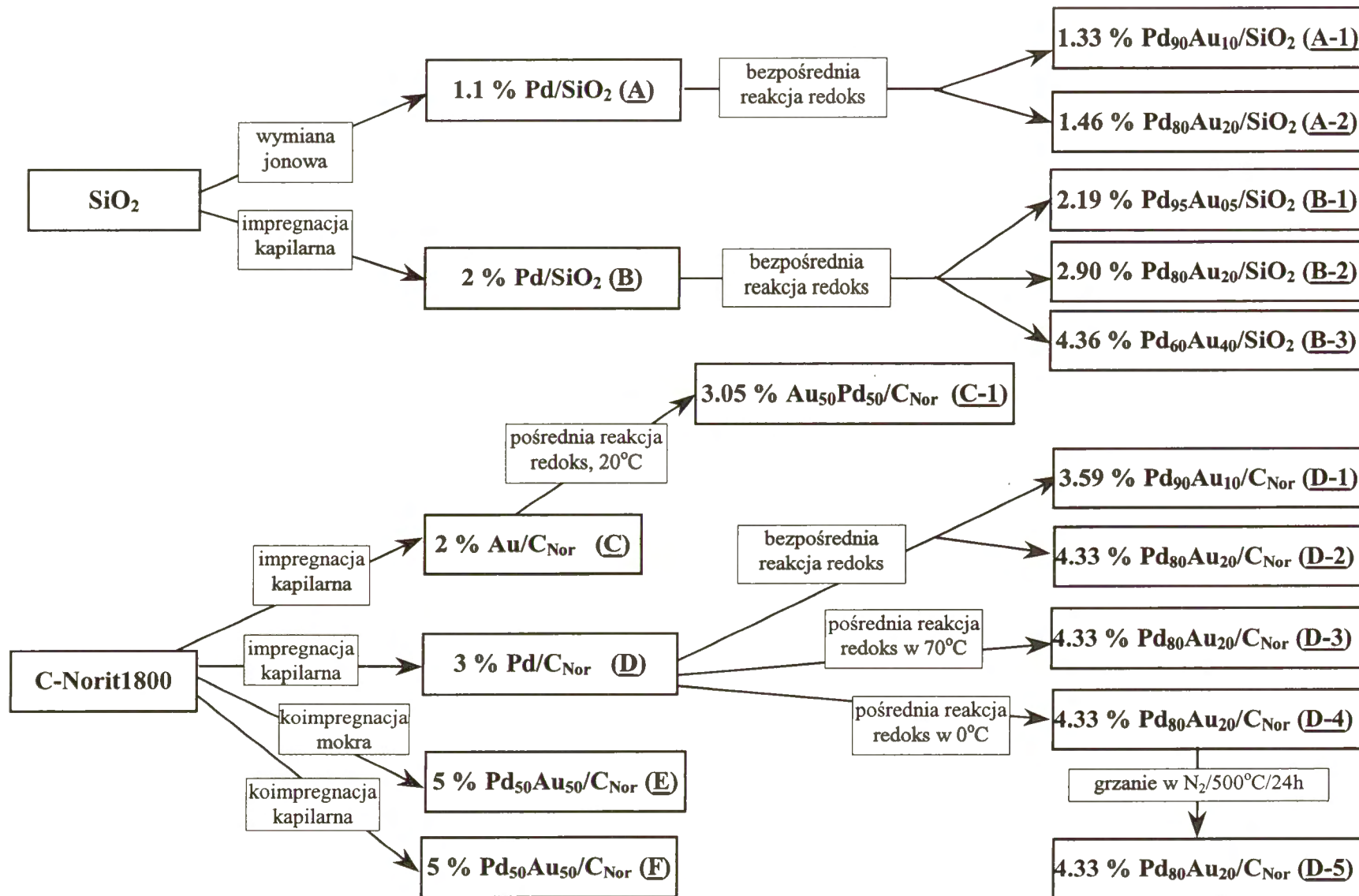
W większości przypadków preparowano najpierw monometaliczny katalizator palladowy, który stanowił bazę do otrzymywania, przeważnie metodami redoksoowymi, bimetalicznych katalizatorów palladowo-złotych. Oprócz tego część katalizatorów palladowo-złotych została otrzymana metodami (ko)impregnacji, przy czym stosowano zarówno impregnację „mokrą” jak i kapilarną. Przeprowadzono również preparatykę katalizatora monometalicznego Au/C_{Norit}, który następnie próbowano promotować palladem.

Zastosowane metody preparatyki omówiono w p. 2.2.3.

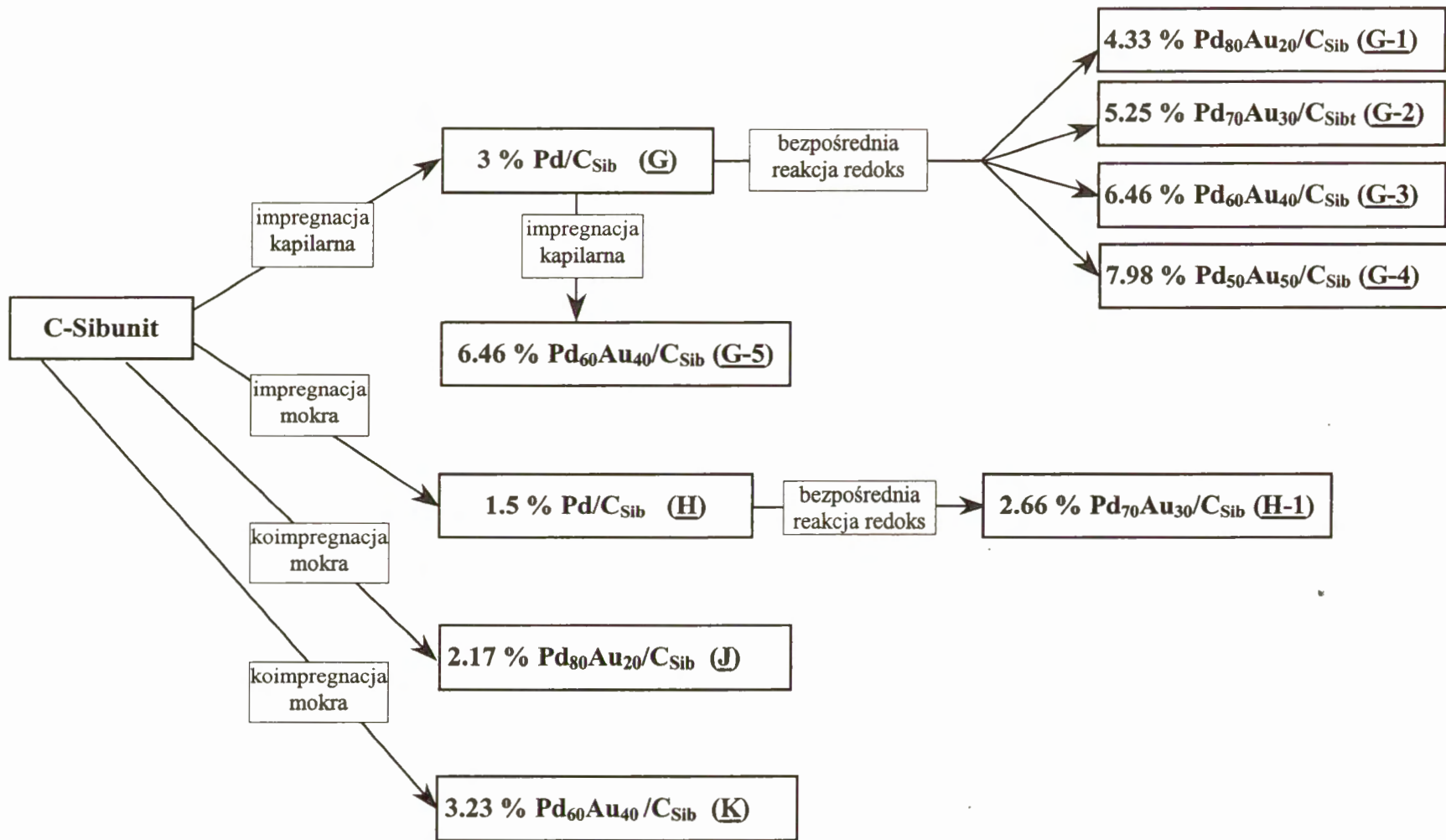
Ogólny schemat preparatyki katalizatorów pokazano na rys. 19 i 20. Zestawienia katalizatorów będących przedmiotem badań wraz z ich ogólną charakterystyką przedstawiono w tabelach: 7 (rozd. 5.1., katalizatory preparowane na SiO₂), 13 (rozd. 5.2., katalizatory preparowane na węglu aktywnym *Norit*) i 15 (rozd. 5.3., katalizatory preparowane na węglu aktywnym *Sibunit*).

Oprócz preparowanych katalizatorów, wymienionych na rys. 19 i 20, w badaniach użyto również układy katalityczne pochodzące z innych źródeł. Ich zestawienie zawiera tab. 5.

Wykaz nośników i odczynników użytych do preparatyki katalizatorów zawiera tab. 6.



Rys. 19. Schemat preparatyki katalizatorów na nośnikach: SiO_2 i C-Norit. Symbole w nawiasach po nazwie katalizatora są używane w dalszej części niniejszej pracy.



Rys. 20. Schemat preparatyki katalizatorów na nośniku C-Sibunit. Symbole w nawiasach po nazwie katalizatora są używane w dalszej części niniejszej pracy.

Tabela 5. Katalizatory pochodzące z innych źródeł

symbol	skład katalizatora		metoda preparatyki	odnośnik literaturowy
	dane dotyczące nośnika			
2 % Pd/MgF ₂	2 % wag. Pd na MgF ₂ ;		impregnacja kapilarna nośnika roztworem palladu w kwasie azotowym	230
	MgF ₂ o pow. wł. 38 m ² /g, obj. porów 0.2 cm ³ /g			
3.5 % Pd ₇₀ Au ₃₀ /MgF ₂	3.5 % wag. fazy metalicznej, w tym 70 % at. Pd i 30 % at. Au		impregnacja kapilarna katalizatora 2 % Pd/MgF ₂ roztworem wodnym NH ₄ AuCl ₄ · H ₂ O	230
	nośnik j.w.			
10 % Pd/SiO ₂	10 % wag. Pd na SiO ₂		impregnacji kapilarnej krzemionki wodnym roztworem PdCl ₂	254
	SiO ₂ (<i>Serva</i>) frakcja 80 - 100 mesh, obj. porów 0.8 cm ³ /g			
2 % Pd/SiO ₂	2 % wag. Pd na SiO ₂		j.w.	254
	nośnik j.w.			
2 % Pd ₇₀ Au ₃₀ /SiO ₂	2 % wag. fazy metalicznej, w tym 70 % at. Pd i 30 % at. Au		koimpregnacji kapilarnej krzemionki roztworem otrzymanym przez rozpuszczenie odpowiednich ilości drutów palladowego i złotego w wodzie królewskiej	254
	nośnik j.w.			
1.1 % Pd/SiO ₂	1.1 % wag. Pd na SiO ₂		wymiana jonowa między [Pd(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂ a powierzchniowymi grupami hydroksylowymi krzemionki	259
	SiO ₂ (<i>Davison 62</i>) frakcja 75÷120 mesh, obj. porów 1.15 cm ³ /g			
1.17 % Pt/SiO ₂	1.17 % wag. Pd na SiO ₂		impregnacja kapilarna nośnika roztworem wodnym H ₂ PtCl ₆	233
	SiO ₂ (<i>Davison 62</i>) frakcja 120÷140 mesh, pow. wł. 285 m ² /g, obj. porów 1.2 cm ³ /g			
czerń Pd	czystość 99.95 %, frakcja 0.25 ÷ 0.55 μm (<i>Alfa Ventron</i>)		-	-
PdCF5 (0.60 % Pd/C)	0.60 % wag. Pd na węglu		koimpregnacja węgla roztworem wodnym Na ₂ PdCl ₄ i HAuCl ₄ , a następnie redukcja metali kwasem mrówkowym w 80°C	278
	włoski węgiel aktywny o pow. wł. 1200 m ² /g, objętość porów 0.6 cm ³ /g, z ~100 % udziałem mikroporów*. Nośnik przed preparatyką był przemywany mieszaniną HCl+H ₂ O ₂			
PdAuCF1 (0.67 % Pd ₉₂ Au ₀₈ /C)	0.67 % wag. fazy metalicznej, w tym 92 % at. Pd i 8 % at. Au		j.w.	j.w.
	nośnik j.w.			
PdAuCF9 (1.92 % Pd ₅₄ Au ₄₆ /C)	1.92 % . fazy metalicznej, w tym 54 % at. Pd i 46 % at. Au		j.w.	j.w.
	nośnik j.w.			

* izoterma adsorpcji azotu – typ I (wg IUPAC, Reporting physisorption data for gas/solid systems, *Pure Appl. Chem.*, 57, 603, 1985)

Tabela 6. Wykaz nośników i odczynników użytych do preparatyki katalizatorów

wzór chemiczny lub symbol substancji	opis	producent
SiO ₂ – Davison 62	frakcja ziaren 75 ÷ 120 mesh, objętość porów 1.15 cm ³ /g, 0.2 % zanieczyszczeń (główne Fe, Na, Ca, Ti, Zr)	Davison
Norit RO 0.8	walce o śred. 0.8÷1.1 mm, dł. 3÷5mm, pow. właściwa 85.5 m ² /g*, objętość porów 0.58 cm ³ /g, pow. właściwa mezo- i makroporów 63.5 m ² /g, średni rozmiar porów ~37nm** (charakterystyka dotyczy nośnika po wysokotemperaturowej obróbce, opisanej w p. 4.1.1)	Aldrich
Sibunit	syntetyczny węgiel aktywny o pow. właściwej 387 m ² /g, objętość porów 0.75 cm ³ /g, średni rozmiar porów ~7nm dominujący udział mezoporów ²⁵⁵	Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk
PdCl ₂	cz.d.a.	POCh Gliwice
NH ₄ AuCl ₄ · H ₂ O	czystość spektralna	Johnson Matthey Chemicals Limited
AgNO ₃	cz.d.a.	POCh Gliwice
HCl	cz.d.a. 35-38 %, 1.19 g/cm ³	CHEMPUR Piekary Śl.
HF	cz.d.a. 40 %, 1.13 g/cm ³	POCh Gliwice

* pomiar BET

** z badań za pomocą porozymetrii rtęciowej

4.1.1. Obróbka wstępna nośników katalizatorów

Do preparatyki katalizatorów zostały użyte trzy nośniki (ogólny opis w tab. 6):

- krzemionka *Davison 62*
- węgiel aktywny *Norit RO 0.8*
- węgiel aktywny *Sibunit*

Przed ich użyciem do otrzymania katalizatorów, każdy z nich został poddany obróbce wstępnej, mającej na celu usunięcie zanieczyszczeń i ewentualną modyfikację ich struktury.

- W celu usunięcia zanieczyszczeń z krzemionki zastosowano następującą procedurę:
 - a) trzykrotne przemywanie na lejku Schotta roztworem 0.2 N HCl (500 cm³ kwasu na 20 g nośnika),
 - b) przemywanie wodą redestylowaną do uzyskania obojętnego odczynu przesącza,
 - c) suszenie w suszarce w temperaturze 120°C przez 21 godzin,
 - d) kalcynacja w piecu w atmosferze powietrza w temperaturze 450°C przez 4 godziny.

- Węgiel aktywny *Norit* RO 0.8 (którego właściwości zostały opisane przez Kowalczyka i in.^{256,257}) został poddany następującej obróbce termicznej:
 - a) wygrzewanie w atmosferze helu w temperaturze 1800°C, pod zmniejszonym ciśnieniem (400 Pa),
 - b) odmycie frakcji pylistych wodą destylowaną,
 - c) suszenie w powietrzu w temperaturze 120°C przez 5 godzin.
 Przygotowany w powyższy sposób nośnik oznaczono symbolem N1800. Bezpośrednio przed każdą preparatyką katalizatorów nośnik był suszony w suszarce w temperaturze 100°C przez ok. 20 godzin.
- Obróbka węgla aktywnego *Sibunit* była prowadzona następująco²⁵⁸:
 - a) gotowanie w mieszaninie 5 % HF i 15 % HCl przez 3 godziny; zastosowano 500 cm³ mieszaniny kwasów na 60 g węgla,
 - b) odmycie kwasów gorącą wodą destylowaną do uzyskania braku jonów Cl⁻ w przesączu (reakcja testowa z AgNO₃),
 - c) suszenie w powietrzu w temperaturze 50°C przez 20 godzin a następnie przez 20 godzin w temperaturze 60°C.

4.1.2. Preparatyka katalizatorów monometalicznych

4.1.2.1. Katalizator 1.1 % Pd/SiO₂

Katalizator 1.1 % Pd/SiO₂ (**A**)^{*} był otrzymany metodą wymiany jonowej. Metoda preparatyki, opisana w rozdziale 2.2.3, polegała na reakcji chemicznej między solą kompleksową palladu, [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂, a powierzchniowymi grupami hydroksylowymi krzemionki (szczegóły preparatyki w pracy doktorskiej²⁵⁹)

4.1.2.2. Katalizator 2 % Pd/SiO₂

Katalizator 2 % Pd/SiO₂ (**B**) był preparowany metodą impregnacji kapilarnej (ang. *incipient wetness*).

Odważoną porcję wysuszonej krzemionki umieszczono w zlewce i zalano roztworem impregnującym, otrzymanym przez rozpuszczenie w wodzie redestylowanej takiej ilości PdCl₂ by zawartość palladu w katalizatorze wynosiła 2 % wag. Do roztworu impregnującego dodano stężony HCl, przy czym stosunek Cl⁻/Pd²⁺ w roztworze wynosił 8.65. W celu

* Oznaczenia literowe katalizatorów takie jak na schematach preparatyki przedstawionych na rys. 19 i 20

równomiernego kontaktu krzemionki z roztworem, zlewka z preparatem została zamontowana pod kątem 60° w urządzeniu umożliwiającym jej obracanie z regulowaną prędkością i jednocześnie ogrzewanie lampą promiennikową. Po 26 godzinach suszenia w takich warunkach i uzyskaniu sypkości preparatu, katalizator suszono w suszarce (120°C / 8 godzin).

Następnie katalizator został umieszczony w reaktorze ze spiekami i w warunkach złoża fluidalnego prekalcyonowany w przepływie powietrza $\sim 500\text{ cm}^3/\text{min}$. Złoże ogrzewano od temperatury pokojowej do 450°C (liniowy przyrost temperatury $3^\circ/\text{min}$, regulator temperatury Omega CN-2010, powietrze oczyszczane przez kolumnę z sitami molekularnymi 5A). Temperaturę 450°C i fluidyzację złoża utrzymywano przez 3 godziny. Po ochłodzeniu preparatu i usunięciu powietrza z reaktora strumieniem argonu (oczyszczanego na kolumnie wypełnionej MnO/SiO_2 ; przepływ Ar $\sim 300\text{ cm}^3/\text{min}$) prekursor był redukowany w strumieniu 50 % H_2/Ar (liniowy przyrost temperatury $3^\circ/\text{min}$ od 20°C do 390°C ; sumaryczny przepływ gazów $570\text{ cm}^3/\text{min}$; H_2 oczyszczano kolejno na kolumnach wypełnionych sitami molekularnymi 5A i MnO/SiO_2). Redukcję w temperaturze 390°C i w warunkach złoża fluidalnego prowadzono przez 1 godzinę. Po redukcji katalizator był chłodzony w przepływie Ar do 20°C i pasywowany kilkoma małymi porcjami wprowadzonego powietrza.

4.1.2.3. Katalizator 2 % Au/ C_{Norit}

Katalizator 2 % Au/ C_{Norit} (**C**) był preparowany metodą impregnacji kapilarnej.

Do zlewki z odważonym węglem aktywnym *Norit* N1800 dodano wodny roztwór $\text{NH}_4\text{AuCl}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ o stężeniu wynikającym z założonej nominalnej zawartości 2 % wag. złota w katalizatorze. Następnie preparat był przez 26 godzin suszony w obracającej się zlewce ogrzewanej lampą promiennikową, tak jak opisano to w p. 4.1.2.2 dla katalizatora 2 % Pd/ SiO_2 , po czym katalizator suszono w suszarce (100°C / 8 godzin).

4.1.2.4. Katalizator 3 % Pd/ C_{Norit}

Katalizator 3 % Pd/ C_{Norit} (**D**) był preparowany metodą impregnacji kapilarnej.

Roztwór impregnujący przygotowano przez rozpuszczenie w wodzie redestylowanej takiej ilości PdCl_2 , aby zawartość palladu w katalizatorze wynosiła 3 % wag. Po dodaniu do roztworu impregnującego stężonego HCl, stosunek $\text{Cl}^-/\text{Pd}^{2+}$ wynosił 4.23. Warunki suszenia katalizatora były takie same jak dla katalizatora **C**.

4.1.2.5. Katalizator 3 % Pd/C_{Sibunit}

Katalizator 3 % Pd/C_{Sibunit} (**G**) był preparowany metodą impregnacji kapilarnej.

Roztworem impregnującym był roztwór H₂PdCl₄, otrzymany przez rozpuszczenie PdCl₂ (w ilości wynikającej z założonej zawartości 3 % wag. metalu w katalizatorze) w wodzie redestylowanej i dodanie stężonego HCl, tak aby stosunek molowy Cl⁻/Pd⁺² wynosił 3.89²⁵⁸. Odważony węgiel aktywny *Sibunit* zalano w zlewce roztworem impregnującym i suszono w takich samych warunkach, jak w przypadku katalizatora **C**.

4.1.2.6. Katalizator 1.5 % Pd/C_{Sibunit}

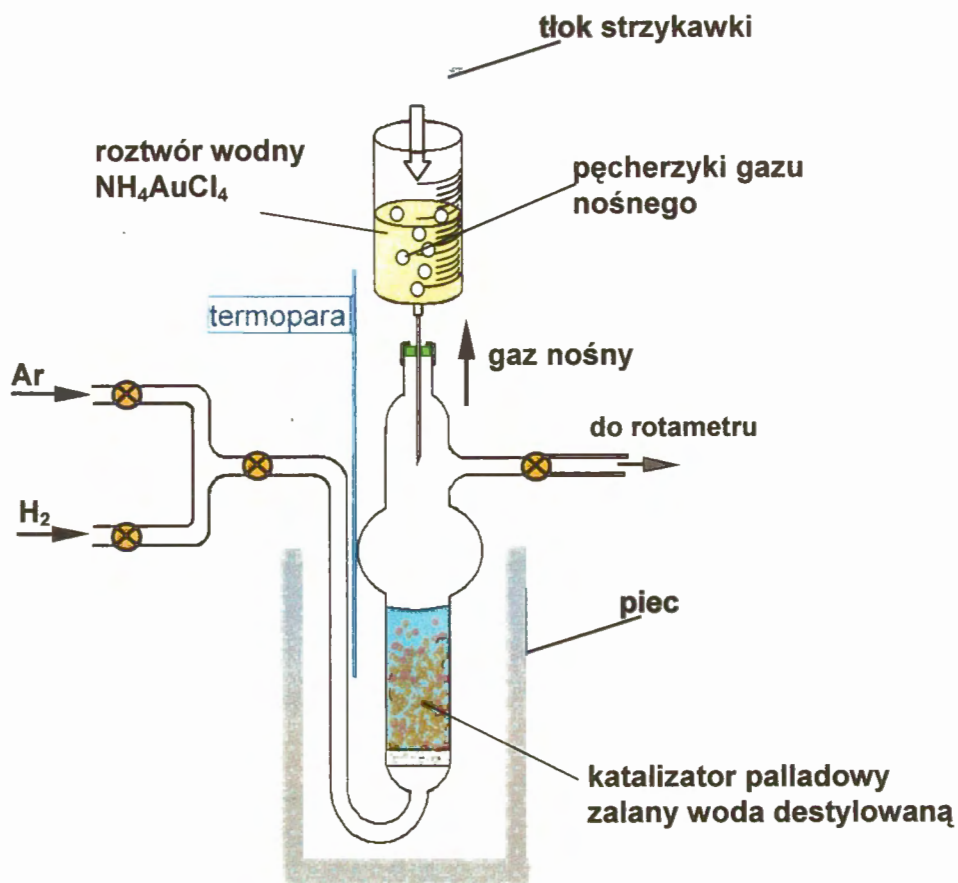
Katalizator 1.5 % Pd/C_{Sibunit} (**H**) był preparowany metodą impregnacji mokrej.

W węglu aktywnym *Sibunit* została równomiernie rozprowadzona woda redestylowana, w ilości stanowiącej ok. 20 % masy nośnika. Następnie nośnik został zalany roztworem impregnującym (wodny roztwór PdCl₂ i stężonego HCl; zawartość palladu wynikająca z założonej nominalnej zawartości 1.5 % wag. metalu w katalizatorze, stosunek molowy Cl⁻/Pd⁺² = 3.89²⁵⁸), którego ilość była dziesięciokrotnie większa niż masa suchego nośnika. Po odbarwieniu się roztworu impregnującego, katalizator został odsączony na lejku Schotta, przemyty wodą redestylowaną i suszony w suszarce (60°C / 16 godzin).

4.1.3. Preparatyka katalizatorów bimetalicznych Pd-Au/nośnik

Większość katalizatorów bimetalicznych palladowo-złoty przygotowano na bazie palladowych katalizatorów monometalicznych, do których różnymi metodami (opisanymi w rozdziale 2.2.3.) wprowadzano złoto jako drugi metal. W jednym przypadku wyjściowym katalizatorem był monometaliczny katalizator 2 % Au/C_{Nor}.

Preparatykę katalizatorów bimetalicznych, polegającą na wprowadzaniu drugiego metalu metodami redokсовymi do katalizatora monometalicznego, przeprowadzano w reaktorze przedstawionym na rys. 21. Był on dołączany do aparatury przepływowej (opisanej i przedstawionej w p. 4.2.1, rys. 22). Katalizatory palladowo-złote otrzymywano również metodami (ko)impregnacji mokrej i kapilarnej.



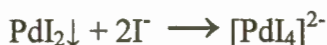
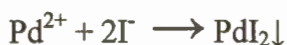
Rys. 21. Reaktor przepływowy do preparatyki katalizatorów bimetalicznych Pd-Au metodami redoksowymi.

Po preparatykach, w których występowała możliwość pozostawiania w roztworze wodnym części wprowadzanych na nośnik metali, sprawdzano obecność jonów palladu i złota w przesączu. Wykonywano następujące próby:

- wykrywanie palladu

1. reakcja z KI

Jodki tworzą czarny osad jodku palladowego, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika:



2. reakcja z dwumetyloglioksymem (H_2Dm)

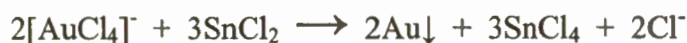
1 %-owy roztwór alkoholowy H_2Dm tworzy z palladem(II) w środowisku 0.1N HCl żółty osad dwumetyloglioksymianu palladu $\text{Pd}(\text{HDm})_2$, nierozpuszczalny w 1N HCl:



- wykrywanie złota

1. reakcja z SnCl_2

Chlorek cynawy w środowisku rozcieńczonego HCl redukuje złoto(III), co prowadzi do otrzymania purpury Kasjusza – zależnie od stężenia złota powstaje osad lub koloidalna zawiesina o zabarwieniu brązowym, czerwonym, fioletowym lub niebieskim:



2. reakcja z KBr

Bromki tworzą ze złotem(III) w środowisku 0.1N HCl pomarańczowo-żółty rozpuszczalny kompleks bromkowy:



W tych przypadkach, w których stwierdzono, że część palladu i/lub złota zostaje w przesączu, rzeczywista zawartość tych metali w katalizatorach była mniejsza niż zakładano. Procent wagowy metali w katalizatorach ustalano wtedy na podstawie analiz metodą płomieniowej absorpcji atomowej, wykonywanych w Państwowym Instytucie Geologii lub w Instytucie Chemii Przemysłowej.

4.1.3.1. Katalizatory bimetaliczne $\text{Pd}_y\text{Au}_{(100-y)}/\text{SiO}_2$ preparowane na bazie katalizatorów 1.1 % Pd/SiO_2 i 2 % Pd/SiO_2 metodą bezpośredniej reakcji redoks

Katalizatory bimetaliczne Pd-Au otrzymano z preredukowanych wodorem katalizatorów palladowych 1.1 % Pd/SiO_2 (**A**) oraz 2 % Pd/SiO_2 (**B**), modyfikując je wodnym roztworem NH_4AuCl_4 .

W zastosowanej tu metodzie redukcji bezpośredniej:



wykorzystuje się różnice w standardowych potencjałach redox:



Przygotowano następujące katalizatory:

1.33 % $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}/\text{SiO}_2$ (**A-1**)

1.60 % $\text{Pd}_{80}\text{Au}_{20}/\text{SiO}_2$ (**A-2**).

2.19 % Pd₉₅Au₀₅/SiO₂ (**B-1**)

2.90 % Pd₈₀Au₂₀/SiO₂ (**B-2**)

4.36 % Pd₆₀Au₄₀/SiO₂ (**B-3**)

Odważoną porcję wyjściowego katalizatora **A** lub **B** umieszczano w reaktorze do preparatyki (rys. 21) i płukano 15 min argonem (przepływ ~200 cm³/min) w temperaturze pokojowej. Zastosowany przepływ gazu powodował fluidyzację złoża. Następnie katalizator został redukowany w przepływie wodoru (200 cm³/min), przy liniowym wzroście temperatury 1°/min od temperatury pokojowej do 100°C. Temperatura 100°C i przepływ wodoru były utrzymywane przez 30 min, a następnie zmieniano przepływający przez reaktor gaz na argon i w jego przepływie studzono katalizator do temperatury pokojowej.

Przy ciągłym mieszaniu zawartości reaktora przepływającym argonem, katalizator palladowy zalewano wodą redestylowaną (w ilości trzykrotnie większej niż masa katalizatora), a następnie przez 10 min wkraplano roztwór wodny NH₄AuCl₄ · H₂O o stężeniu 0.142 % wag. Au (tak jak w pracy ²⁶⁰), w ilości odpowiadającej założonej zawartości złota w katalizatorze bimetalicznym. Budowa reaktora umożliwiała przepłukiwanie go strumieniem argonu, w celu usunięcia powietrza, zarówno z wody redestylowanej, którą był zalewany katalizator palladowy, jak i z wprowadzanego roztworu soli złota.

Po wkropleniu całej ilości roztworu soli złota, reakcję prowadzono jeszcze przez 10 minut, a jej postęp był obserwowany jako stopniowe odbarwienie się roztworu w reaktorze. Katalizator odsączano na lejku Schotta, przemywano wodą redestylowaną (zebrane przesącze zachowywano do analizy), a następnie suszono ~40 godzin w zlewce obracanej silnikiem elektrycznym z regulowaną prędkością i jednocześnie ogrzewanej lampą promiennikową. Na koniec katalizator suszono ok. 20 godzin w suszarce, w temperaturze 60°C.

Próby na obecność palladu i złota (p. 4.1.3) w przesączach po preparatyce katalizatorów **A-1** i **B-1** były ujemne, a więc całość wprowadzonych ilości Pd i Au znajdowała się w katalizatorach. W przypadku katalizatorów **A-2**, **B-2** i **B-3** próby wykazały, że część złota pozostała w roztworze wodnym, a niewielka ilość palladu przeszła z nośnika do roztworu.

4.1.3.2. Katalizatory bimetaliczne Pd_yAu_(100-y)/C_{Norit} preparowane na bazie katalizatora 3 % Pd/C_{Norit} metodą bezpośredniej reakcji redoks

Stosując metodę bezpośredniej reakcji redoks otrzymano katalizatory bimetaliczne:

3.59 % Pd₉₀Au₁₀/C_{Norit} (**D-1**)

4.33 % Pd₈₀Au₂₀/C_{Norit} (**D-2**).

Odważoną porcję wyjściowego katalizatora 3 % Pd/C_{Norit} (**D**) umieszczano w reaktorze do preparatyki (rys. 21), płukano argonem (30 min, temp. pokojowa) i zredukowano w przepływie mieszaniny 67 % H₂-33 % Ar (przepływ ~300 cm³/min), przy liniowym wzroście temperatury 5^o/min od temperatury pokojowej do 350^oC. Po redukcji zamykano przepływ wodoru, natomiast temperaturę 350^oC i przepływ argonu utrzymywano jeszcze przez okres 1 godziny, po czym studzono katalizator w przepływie argonu do temperatury pokojowej.

Dalsze etapy preparatyki (zalewanie katalizatora wodą redestylowaną, wkraplanie soli złota, suszenie) były analogiczne jak w przypadku preparatyki katalizatorów serii **A** i **B** (p. 4.1.3.1).

W przypadku katalizatora **D-2** próby (p. 4.1.3) na obecność palladu i złota w przesączu po preparatyce wykazały, że część złota pozostała w roztworze wodnym, a jednocześnie niewielka ilość palladu przeszła z nośnika do roztworu.

4.1.3.3. Katalizator bimetaliczny 4.33 % Pd₈₀Au₂₀/C_{Norit} preparowany na bazie katalizatora 3 % Pd/C_{Norit} metodą pośredniej reakcji redoks w temperaturze 70^oC

Po płukaniu argonem i redukcji w 350^oC w strumieniu 67 % H₂-33 % Ar odważonej porcji wyjściowego katalizatora (**D**) (tak jak to opisano w p. 4.1.3.2 dla katalizatorów **D-1** i **D-2**), katalizator studzono w przepływie Ar (100 cm³/min) do temperatury 70^oC. Przy ciągłym mieszanii zawartości reaktora przepływającym argonem, katalizator palladowy zalewano wodą redestylowaną (w ilości trzykrotnie większej niż masa katalizatora). Następnie zamiast argonu przez reaktor przepuszczano przez 1 godzinę mieszaninę 5 % H₂ w Ar (~200 cm³/min), cały czas utrzymując temperaturę 70^oC, po czym przez 15 min wkraplano roztwór NH₄AuCl₄·H₂O w 0.1N HCl (stężenie Au 0.142 % wag.), w ilości odpowiadającej nominalnej zawartości złota w katalizatorze bimetalicznym. Reakcje prowadzono jeszcze 45 min, po czym katalizator odsączano, przemywano wodą redestylowaną i suszono, tak jak opisano to w p. 4.1.3.1.

Próby na obecność palladu i złota w przesączu wykazały obecność niewielkich ilości palladu, natomiast nie wykazały obecności złota w roztworze.

Symbol katalizatora używany w dalszej części pracy - **D-3**.

4.1.3.4. Katalizator bimetaliczny 4.33 % Pd₈₀Au₂₀/C_{Norit} preparowany na bazie katalizatora 3 % Pd/C_{Norit} metodą pośredniej reakcji redoks w temperaturze 0^oC

Po płukaniu argonem i redukcji w 350^oC w strumieniu 67 % H₂-33 % Ar, odważonej porcji wyjściowego katalizatora **D** (tak jak to opisano w p. 4.1.3.2. dla katalizatorów **D-1**

i **D-2**), był on studzony w strumieniu 67 % H₂-33 % Ar do temperatury 0°C (reaktor był termostатовany w wodzie z lodem) i zalewany wodą redestylowaną (w ilości trzykrotnie większej niż masa katalizatora). Następnie przez 15 min wkraplano roztwór wodny NH₄AuCl₄ · H₂O o stężeniu 0.142 % wag. Au, w ilości odpowiadającej założonej zawartości złota w katalizatorze bimetalicznym. Po wkropleniu całej ilości roztworu soli złota, reakcja była prowadzona jeszcze przez 10 min. Sączenie katalizatora, przemywanie wodą redestylowaną i suszenie, prowadzono tak jak to opisano w p. 4.1.3.1.

Próby na obecność palladu i złota w przesączu były ujemne.

Symbol katalizatora używany w dalszej części pracy - **D-4**.

Wygrzewając przez 24 godziny katalizator 4.33 % Pd₈₀Au₂₀/C_{Norit} (**D-4**) w temperaturze 500 °C w atmosferze azotu otrzymano katalizator 4.33 % Pd₈₀Au₂₀/C_{Norit} (**D-5**).

4.1.3.5. Katalizator bimetaliczny 5 % Pd₅₀Au₅₀/C_{Norit} preparowany metodą koimpregnacji mokrej

Preparatykę prowadzono metodą koimpregnacji mokrej węgla aktywnego *Norit* roztworem PdCl₂ i NH₄AuCl₄·H₂O w 0.1N HCl. Sposób postępowania opracowano na podstawie patentu⁴.

Pierwszym etapem preparatyki było 20-godzinne płukanie nośnika dużą ilością (ok. 50-krotnie większą od masy nośnika) 1N HCl, w zlewce obracanej silnikiem elektrycznym. Następnie węgiel płukano wodą redestylowaną do uzyskania pH=3.5 i odsączano. Nośnik suszono w reaktorze do preparatyki katalizatorów bimetalicznych (rys. 21), w przepływie powietrza 50 cm³/min, początkowo w temperaturze 130°C (20 godzin), a następnie w temperaturze 300°C (4 godziny). Po ostudzeniu w przepływie powietrza do temperatury pokojowej, nośnik został zalany w reaktorze wodą redestylowaną na 24 godziny. Po tym czasie odsączono wodę z reaktora, a nośnik zalano roztworem obu soli w 0.1N HCl. Ilość roztworu impregnującego była 5-krotnie większa od masy suchego nośnika, natomiast stężenie obu metali wynikało z założonej zawartości palladu i złota w katalizatorze bimetalicznym (odpowiednio 1.75 % wag. i 3.25 % wag., przyjmując całkowite osadzenie się metali na nośniku). Impregnację węgla prowadzono przez 2 godziny, mieszając zawartość reaktora przepływającym argonem (100 cm³/min, temperatura pokojowa). Po tym czasie nadmiar roztworu impregnującego odsączono, a katalizator przemyto wodą redestylowaną. Po

odsączeniu wody, katalizator suszono w przepływie powietrza ($50 \text{ cm}^3/\text{min}$), podnosząc temperaturę z szybkością $2^\circ/\text{min}$ do 130°C , a następnie utrzymując 130°C przez 20 godzin.

Przesącz po preparatyce zawierał znaczne ilości zarówno palladu, jak i złota.

Symbol katalizatora używany w dalszej części pracy - E.

4.1.3.6. Katalizator bimetaliczny 5 % Pd₅₀Au₅₀/C_{Norit} preparowany metodą koimpregnacji kapilarnej

Do otrzymania katalizatora 5 % Pd₅₀Au₅₀/C_{Norit} (F) zastosowano metodę impregnacji kapilarnej węgla aktywnego *Norit* roztworem PdCl₂ i NH₄AuCl₄ · H₂O w 0.1N HCl.

Nośnik po płukaniu 1N roztworem HCl i przemyciu wodą redestylowaną do uzyskania pH = 4 (tak jak to opisano dla preparatyki katalizatora E, p. 4.1.3.5) został odsączony na lejku Schotta i zalany w zlewce roztworem impregującym. Stężenie obydwu soli odpowiadało zakładanej nominalnie ilości palladu (3.25 % wag.) i złota (1.75 % wag.) w katalizatorze. Suszenie katalizatora tak jak opisano to dla preparatyki katalizatora E, p. 4.1.3.5.

4.1.3.7. Katalizatory bimetaliczne Pd_yAu_(100-y)/C_{Sibunit} preparowane na bazie katalizatora 3 % Pd/C_{Sibunit} metodą bezpośredniej reakcji redoks

Stosując metodę bezpośredniej reakcji redoks modyfikowano złotem katalizator 3 % Pd/C_{Sibunit} (G). Przygotowano następujące katalizatory bimetaliczne:

4.33 % Pd₈₀Au₂₀ C_{Sibunit} (G-1)

5.25 % Pd₇₀Au₃₀ C_{Sibunit} (G-2)

6.46 % Pd₆₀Au₄₀ C_{Sibunit} (G-3)

7.98 % Pd₅₀Au₅₀ C_{Sibunit} (G-4)

We wszystkich przypadkach odważoną porcję wyjściowego katalizatora G umieszczano w reaktorze do preparatyki (rys. 21) i płukano 15 minut argonem (przepływ $100 \text{ cm}^3/\text{min}$, temperatura pokojowa), a następnie z szybkością $2^\circ/\text{min}$ podnoszono temperaturę do 120°C i utrzymywano ją przez 1 godzinę.

Dalsze etapy preparatyki (redukcja, płukanie argonem, redoksose osadzanie złota na katalizatorze palladowym, suszenie) były analogiczne jak w przypadku otrzymywania katalizatorów bimetalicznych serii A i B (patrz p. 4.1.3.1).

Dla katalizatorów G-1 i G-2 próby (p. 4.3.1) na obecność palladu i złota w przesączu po preparatyce były ujemne, natomiast w przypadku katalizatorów G-3 i G-4 wykazały niecałkowite przejście złota z roztworu na nośnik oraz jednoczesne przejście niewielkiej ilości palladu

z katalizatora do roztworu. Badania przesączu po preparatyce metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej wykazały śladowe stężenie złota oraz straty palladu nie większe niż 5 %.

4.1.3.8. Katalizator bimetaliczny 6.46 % Pd₆₀Au₄₀/C_{Sibunit} preparowany metodą impregnacji kapilarnej katalizatora 3 % Pd/C_{Sibunit} roztworem wodnym soli złota

Odważoną porcję wyjściowego katalizatora **G** umieszczano w reaktorze do preparatyki (rys. 21), płukano argonem (100 cm³/min, 120°C, 1 godzina), redukowano (mieszanina 67 % H₂-33 % Ar, 300 cm³/min, 300°C, 3 godziny) i ponownie płukano argonem (100 cm³/min, 300°C, 1 godzina). Następnie katalizator zalano w zlewce wodnym roztworem NH₄AuCl₄·H₂O o stężeniu odpowiadającym zawartości złota 3.57 % wag. w katalizatorze. Suszenie katalizatora takie jak opisano w p. 4.1.3.1 dla serii **A** i **B**.

Symbol katalizatora używany w dalszej części pracy – **G-5**.

4.1.3.9. Katalizator bimetaliczny 2.66 % Pd₇₀Au₃₀/C_{Sibunit} preparowany na bazie katalizatora 1.5 % Pd/C_{Sibunit} metodą bezpośredniej reakcji redoks

Preparatyka katalizatora przebiegała analogicznie do preparatyki katalizatorów bimetalicznych **G-1** ÷ **G-4** (patrz p. 4.1.3.7). W przesączu po preparatyce nie stwierdzono obecności jonów palladu i złota.

Symbol katalizatora używany w dalszej części pracy - **H-1**.

4.1.3.10. Katalizatory bimetaliczne Pd_yAu_(100-y)/C_{Sibunit} preparowane metodą koimpregnacji mokrej

Stosując metodę koimpregnacji mokrej przygotowano następujące katalizatory bimetaliczne:

2.17 % Pd₈₀Au₂₀ C_{Sibunit} (**J**)

3.23 % Pd₆₀Au₄₀ C_{Sibunit} (**K**)

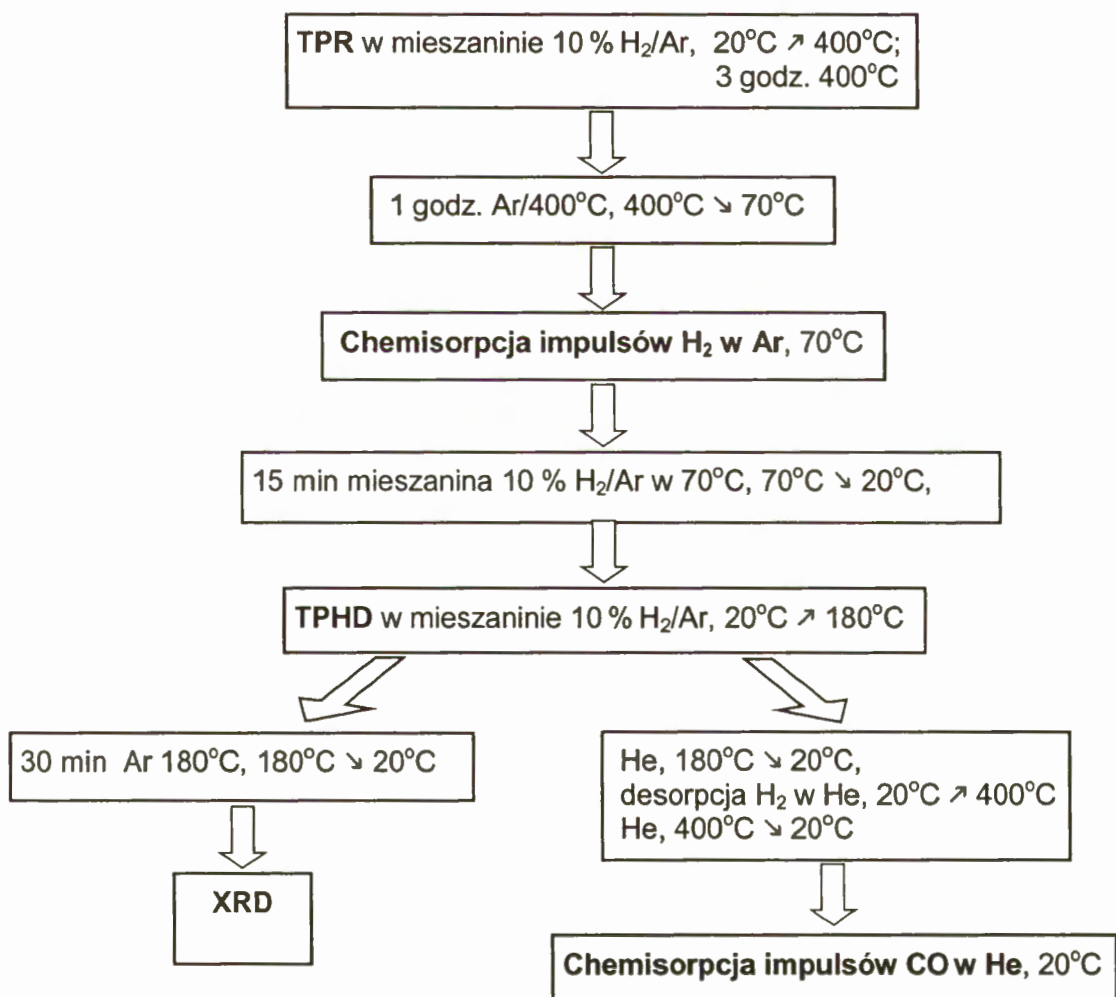
Do węgla *Sibunit* dodano najpierw wodę redestylowaną (masa wody 5-krotnie większa od masy nośnika), a następnie roztwór impregnujący (roztwór PdCl₂ i NH₄AuCl₄·H₂O w 0.1N HCl; zawartość palladu i złota wynikające z założonej nominalnej zawartości metali w katalizatorze), którego ilość była dziesięciokrotnie większa niż masa suchego nośnika. Po odbarwieniu się roztworu impregnującego, katalizatory były odsączane, przemywane wodą redestylowaną, a następnie suszone tak jak katalizatory serii **A** i **B** (p. 4.1.3.1).

W przesączach po preparatyce stwierdzono jedynie śladowe ilości jonów palladu i złota.

4.2. Charakteryzacja katalizatorów - badania dyspersji fazy metalicznej i stopnia wymieszania stopu Pd-Au

W celu określenia stopnia dyspersji metalu osadzonego na nośniku i oceny poziomu wymieszania fazy bimetalicznej wykonano pomiary TPR (ang. *Temperature Programmed Reduction*, temperaturowo-programowanej redukcji) chemisorpcji oraz TPHD (ang. *Temperature Programmed Hydride Decomposition*, temperaturowo-programowanego rozkładu fazy wodorkowej). Pomiary TPR przeprowadzono dla katalizatorów preparowanych na SiO₂, natomiast chemisorpcję i TPHD dla wszystkich badanych katalizatorów. Bardzo cennym uzupełnieniem powyższych pomiarów były badania katalizatorów metodą XRD (ang. *X-ray diffraction*, dyfrakcji promieni rentgenowskich).

Standardowy przebieg badań mających na celu charakteryzację katalizatorów można przedstawić na schemacie:



Przedstawione w niniejszym rozdziale warunki traktowania katalizatorów były stosowane najczęściej, ale nie były uniwersalne. Szczegółowe warunki prowadzenia niestandardowych lub dodatkowych procesów omówione są w rozdziale 5 przy przedstawianiu wyników badań dla poszczególnych katalizatorów.

4.2.1. Opis aparatury stosowanej do charakteryzacji katalizatorów za pomocą temperaturowo-programowanej redukcji (TPR), chemisorpcji oraz temperaturowo-programowanego rozkładu fazy wodorkowej (TPHD)

Pomiary prowadzono w aparaturze przepływowej przedstawionej na rys. 22. Stosowane gazy przepływały przez oddzielne linie, wyposażone w następujące elementy:

1. 10 % H₂/Ar:

- masowy regulator przepływu (*Bronkhorst HI-TEC*, Holandia), zakres do 50 cm³/min,
- kolumna z 15 % MnO/SiO₂ do usuwania śladów tlenu;

2. H₂:

- regulacyjny zawór iglicowy,
- kolumna z sitami molekularnymi 5A do usuwania śladów wilgoci,
- kolumna z 15 % MnO/SiO₂ do usuwania śladów tlenu;

3. He:

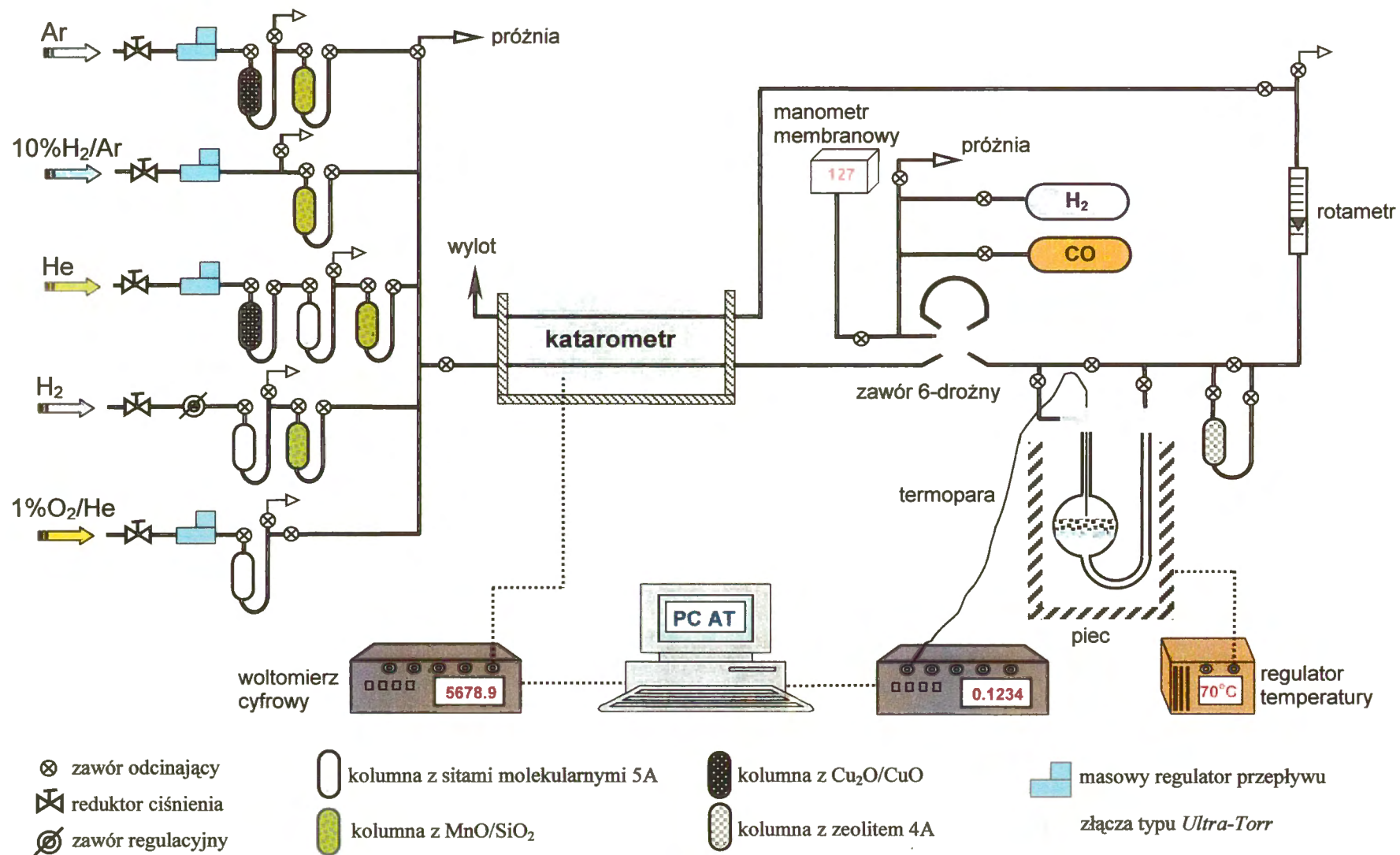
- masowy regulator przepływu (*Bronkhorst HI-TEC*, Holandia), zakres do 100 cm³/min,
- kolumna z Cu₂O/CuO ogrzewana do temperatury ~450°C do usuwania śladów tlenu lub wodoru,
- kolumna z 15 % MnO/SiO₂ do usuwania śladów tlenu;

4. Ar:

- masowy regulator przepływu (*Bronkhorst HI-TEC*, Holandia), zakres do 100 cm³/min,
- kolumna z Cu₂O/CuO ogrzewana do temperatury ~450°C do usuwania śladów tlenu lub wodoru,
- kolumna z 15 % MnO/SiO₂ do usuwania śladów tlenu;

5. 1 % O₂/He:

- masowy regulator przepływu (*Bronkhorst HI-TEC*, Holandia), zakres do 100 cm³/min,
- kolumna z sitami molekularnymi 5A do usuwania śladów wilgoci.



Rys. 22. Schemat aparatury przepływowej używanej w pomiarach TPR, TPHD i chemisorpcyjnych

Wybrany gaz przepływał najpierw przez referencyjne ramię katarometru z włóknami wolframowo - złotymi (*Gow-Mac*, USA), a następnie przez 6-drożny zawór chromatograficzny (*Valco*, Szwajcaria), dający możliwość wprowadzania do głównego strumienia znanych ilości H_2 lub CO ze zbiorników szklanych, znajdujących się w aparaturze. Następnie strumień gazu przepływał przez reaktor szklany ze spiekami porowatym, w którym umieszczona była próbka katalizatora. Reaktor (z króćcami $\phi \frac{1}{4}$ "") dołączony był do układu za pomocą złączy typu Ultra-Torr (*Cajon*, USA). Między wylotem reaktora a ramieniem pomiarowym katarometru znajdowała się kolumna z odgazowanym zeolitem typu 4A do usuwania wody i chlorowodoru, powstających w trakcie redukcji użytych prekursorów.

Do liniowego podnoszenia temperatury panującej w reaktorze stosowano programowany regulator temperatury typu CN 2011 (*Omega*, USA). Zarówno sterowanie jak i odczyt temperatury złoża katalizatora umożliwiała umieszczona w reaktorze termopara typu K (chromel-alumel).

Podczas pomiarów TPR, TPHD i chemisorpcyjnych określano zmiany zachodzące w składzie gazu przepływającego przez złożo katalizatora w oparciu o analizę zmiany sygnału katarometru. Włókna katarometru (termostatowane w mieszaninie wody z lodem, zasilane prądem o stałym natężeniu 100 mA) spełniały funkcję rezystorów mostka Wheatstone'a. Niezrównoważony sygnał analogowy z mostka był przetwarzany w formę cyfrową przez miliwoltomierz V545 (*Mera*, Polska), a następnie sygnał cyfrowy zbierano, poprzez kartę 8255 I/O, na komputerze. Jednocześnie zbierany był sygnał z miernika temperatury, przetworzony w formę cyfrową przez miliwoltomierz V530 (*Mera*, Polska). Do naboru danych (sygnał z katarometru, temperatura, czas) służył program napisany w języku BASIC. W wyniku pomiarów uzyskiwano zależność sygnału z katarometru od temperatury i czasu. Zmiany zachodzące w składzie gazu przepływającego przez reaktor określano ilościowo dzięki kalibracji katarometru, realizowanej poprzez dozowanie do przepływającego gazu znanych ilości wodoru. Stosowano zawór chromatograficzny z dołączoną pętlą o objętości 0.375 cm^3 , której temperaturę odczytywano z umieszczonego obok niej termometru. Pętlica mogła być napełniana gazem o znanym ciśnieniu, mierzonym za pomocą manometru membranowego typu 204D (*Setra*, USA) lub odpompowywana do próżni $\sim 10^{-5}$ Torr.

4.2.2. Badania temperaturowo-programowanej redukcji

Odważone próbki ($0.25 \div 0.30$ g) katalizatorów mono- lub bimetalicznych preparowanych na SiO_2 (serie A i B) umieszczano w reaktorze ze spiekami i w aparaturze opisanej w p.

4.2.1. redukowano mieszaniną 10 % H₂/Ar (przepływ 25 cm³/min), podnosząc temperaturę od pokojowej do 400°C, z szybkością 8°/min. Następnie, omijając reaktor, dozowano do strumienia gazu kalibracyjne impulsy wodoru. Komputerowy nabór danych (czasu, temperatury i sygnału z katarometru) pozwalał na późniejsze przedstawienie graficzne wyników pomiaru i obliczenie ilości wodoru, zużytego w czasie redukcji. Niektóre eksperymenty wymagały modyfikacji prowadzenia redukcji katalizatorów serii A lub B – szczegóły podane są w p. 5.1.2.

4.2.3. Badania chemisorpcyjne

Pomiary chemisorpcyjne przeprowadzano na próbkach katalizatorów bezpośrednio po eksperymentach TPR, korzystając z tej samej aparatury przepływowej (rys. 22).

Po eksperymencie TPR przepływ mieszaniny 10 % H₂/Ar przez reaktor w temperaturze 400°C utrzymywano jeszcze przez 3 godziny, a następnie usuwano z próbki wodór strumieniem argonu (25 cm³/min, 400°C, 1 godzina), po czym w przepływie argonu obniżano temperaturę do 70°C. Pomiary chemisorpcji wodoru prowadzono w temperaturze 70°C, aby uniknąć tworzenia się fazy β-PdH. Temperatura reaktora była utrzymywanej za pomocą pieca ceramicznego CRFC-312/240-A (*Omega*, USA).

Do strumienia argonu przepływającego przez reaktor, wprowadzano (co 5 minut) za pomocą zaworu chromatograficznego impulsy (o znanej objętości, ciśnieniu i temperaturze) wodoru jako adsorbentu. Przebieg eksperymentu obserwowano na monitorze komputera, który dzięki zainstalowaniu karty 8255 I/O rejestrował sygnał z katarometru. Początkowo wprowadzane impulsy wodoru były całkowicie lub częściowo adsorbowane na powierzchni palladu. Eksperyment kończono, gdy impulsy H₂ przestawały być adsorbowane przez katalizator i na monitorze komputera obserwowano pojawienie się jednakowych pików (rys. 23).

Kalibracja impulsów umożliwia obliczenie ilości moli wodoru zaadsorbowanego przez próbkę. W konsekwencji można było wyznaczyć dyspersję palladu (stosunek zaadsorbowanych moli H do całkowitej liczby moli palladu w próbce ($D_H = H/Pd$)), przy czym przyjęto za innymi^{261,262,264}, że stechiometrię adsorpcji określa stosunek atomowy H_{ads} do Pd_{pow} wynoszący 1 : 1.

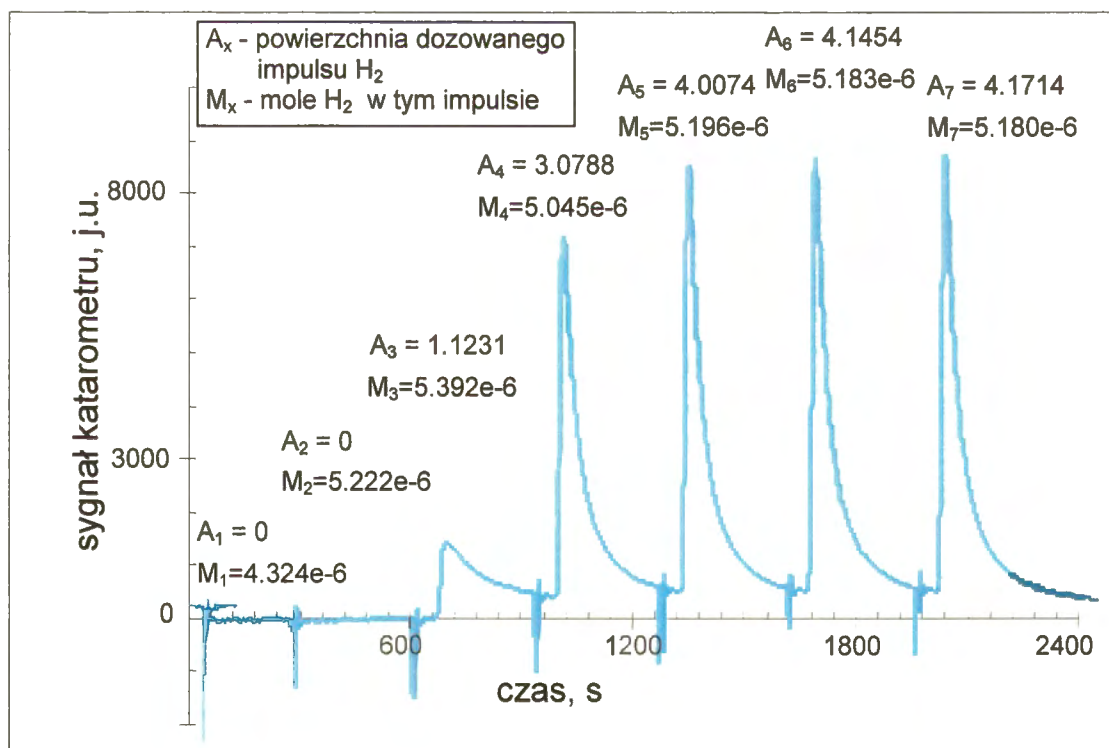
Wyznaczona dyspersja palladu (D_H) pozwalała określić średnicę (w nm) cząstek palladu (d_{Pd}), zgodnie ze wzorem²⁶³

$$d_{Pd} = \frac{1.12}{D_H}$$

Po zakończeniu chemisorpcji wodoru, na tej samej próbce katalizatora przeprowadzano eksperyment temperaturowo-programowanego rozkładu fazy wodorkowej (opisany w p. 4.2.4.).

W przypadku katalizatorów preparowanych na węglu aktywnym *Norit* po chemisorpcji impulsów H_2 i po pomiarach TPHD, desorbowano wodór z próbki w strumieniu He ($25 \text{ cm}^3/\text{min}$) przez ogrzewanie reaktora do 400°C z szybkością $20^\circ/\text{min}$. Następnie studzono próbkę w przepływie He do temperatury pokojowej i wprowadzano impulsy CO, korzystając z zaworu stosowanego przy chemisorpcji impulsów H_2 . Stosunek liczby zaadsorbowanych moli CO do liczby moli palladu określa dyspersję palladu ($D_{\text{CO}} = \text{CO}/\text{Pd}$), przy czym przyjęto stechiometrię adsorpcji $\text{CO}_{\text{ads}}/\text{Pd}_{\text{pow}} = 1 : 1^{273}$.

Na rys. 23 przedstawiono przykładową chemisorpcję impulsów H_2 na katalizatorze 3 % Pd/ C_{Nor} , natomiast wyniki pomiarów chemisorpcyjnych badanych katalizatorów zawierają tab. 8 i 9, rozdział 5.1.2. (katalizatory preparowane na SiO_2), tab. 13, rozdział 5.2.2. (katalizatory preparowane na węglu aktywnym *Norit*), tab. 15, rozdział 5.3.2. (katalizatory preparowane na węglu aktywnym *Sibunit*) i tab. 18, rozdział 5.4.1. (katalizatory preparowane na włoskim węglu aktywnym).



Rys. 23. Chemisorpcja impulsów H_2 w argonie na próbce katalizatora 3 % Pd/ C_{Nor}

4.2.4. Badania temperaturowo-programowanego rozkładu fazy wodorkowej

Pomiar TPHD był kolejnym etapem badań, który wykonywano na próbkach wszystkich preparowanych katalizatorów bezpośrednio po chemisorpcji impulsów wodoru w argonie w 70°C. Przepływający przez katalizator strumień argonu zmieniano na mieszaninę 10 % H₂/Ar (25 cm³/min; 70°C, 15 min) i studzono próbkę w jej przepływie do temperatury pokojowej. Następnie podnoszono temperaturę liniowo z szybkością 8°/min od temperatury pokojowej do 180°C, prowadząc komputerowy nabór sygnałów z katarometru oraz z miernika temperatury. Ilość wydzielającego się wodoru pochodzącego z rozkładu β-wodorku palladu określano dzięki kalibracji katarometru przez wprowadzenie do przepływającej mieszaniny 10 % H₂/Ar wzorcowego impulsu wodoru o znanej objętości, temperaturze i ciśnieniu.

Wyniki pomiarów TPHD badanych katalizatorów przedstawiono w rozdziałach 5.1.3 (katalizatory preparowane na SiO₂), 5.2.2 (katalizatory preparowane na węglu aktywnym *Norit*), 5.3.2 (katalizatory preparowane na węglu aktywnym *Sibunit*) i rozdział 5.4.2. (katalizatory preparowane na włoskim węglu aktywnym). Zamieszczone w powyższych rozdziałach wykresy przedstawiają wyniki pomiarów TPHD jako zależność sygnału z katarometru w funkcji temperatury.

4.2.5. Dyfrakcja promieni rentgenowskich (XRD)

Metodę dyfrakcji promieni rentgenowskich zastosowano do charakteryzacji wszystkich preparowanych katalizatorów oraz do użytych w preparatyce nośników. Badania te wykonywano zarówno dla próbek po redukcji fazy metalicznej na nośniku, jak i po reakcji hydroodchlorowania. Widma dyfrakcyjne uzyskiwano przy użyciu dyfraktometru (*Rigaku-Denki*, Japonia) z lampą miedziową CuK_α (*Philips*, Holandia) jako źródłem promieniowania, stosując filtr niklowy. Badany preparat umieszczano w specjalnej kopertce z folii mylarowej (w przypadku katalizatorów na nośnikach gruboziarnistych) lub wcierano w spiek szklany o dużej porowatości (w przypadku katalizatorów na nośnikach drobnoziarnistych). Ramkę z preparatem montowano w uchwycie goniometru dyfraktometru i prowadzono rejestrację profili dyfrakcyjnych, w zakresie kątów 2θ od 30° do 90°, z krokiem 0.05°/10 s.

Dane z naboru profili dyfrakcyjnych były poddawane odpowiedniemu wygładzaniu²⁶⁵, a dodatkowo poprzez dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów dokonywano rozkładu profili dyfrakcyjnych na sumę kilku funkcji analitycznych typu Pearson VII (przy użyciu programu Peakfit v.3.11, *Jandel Scientific GmbH*, Niemcy).

Metoda XRD pozwoliła na analizę fazową katalizatorów. Fazy krystaliczne były identyfikowane na podstawie równania Bragga, umożliwiającego wyznaczenie odległości płaszczyzn sieciowych (wielkości stabelaryzowanej i charakterystycznej dla danej substancji krystalicznej):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

gdzie: n - liczba całkowita określająca rząd refleksu.

λ - długości fali promieni rentgenowskich

d - odległością między dwoma płaszczyznami sieci

θ - kąt odbłyску (kąt Bragga)

Technika dyfrakcji promieni rentgenowskich pozwoliła też na określenie rozmiarów cząstek krystalicznych i ich rozkładu na podstawie analizy poszerzenia linii dyfrakcyjnych. Poszerzenie to, spowodowane wpływem małych krystalitów, związane jest ze średnicą rozpraszającej cząsteczki krystalicznej zależnością Scherrera²⁶⁶:

$$d = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

gdzie: d - średnica krystalitu

λ - długości fali promieni rentgenowskich

θ - kąt Bragga

β - wielkość związana z szerokością pików i stałą przyrządu

Wartość β obliczana była z zależności Warrena:

$$\beta = (B^2 - b^2)^{\frac{1}{2}}$$

gdzie: B - zmierzona szerokość pików dyfrakcyjnego

b - stała charakterystyczna dla stosowanego przyrządu

4.3. Charakteryzacja właściwości katalitycznych badanych katalizatorów w reakcjach – sondach katalitycznych

Działanie katalityczne preparowanych katalizatorów mono- i bimetalicznych było testowane w dwóch reakcjach: w konwersji 2,2-dimetylopropanu oraz w uwodornieniu dichlorodifluorometanu. Badano wpływ nośnika, zawartości procentowej palladu i złota, stopnia ich wymieszania oraz dyspersji fazy metalicznej katalizatorów na przebieg powyższych reakcji.

4.3.1. Katalityczna konwersja 2,2-dimetylopropanu (neopentanu)

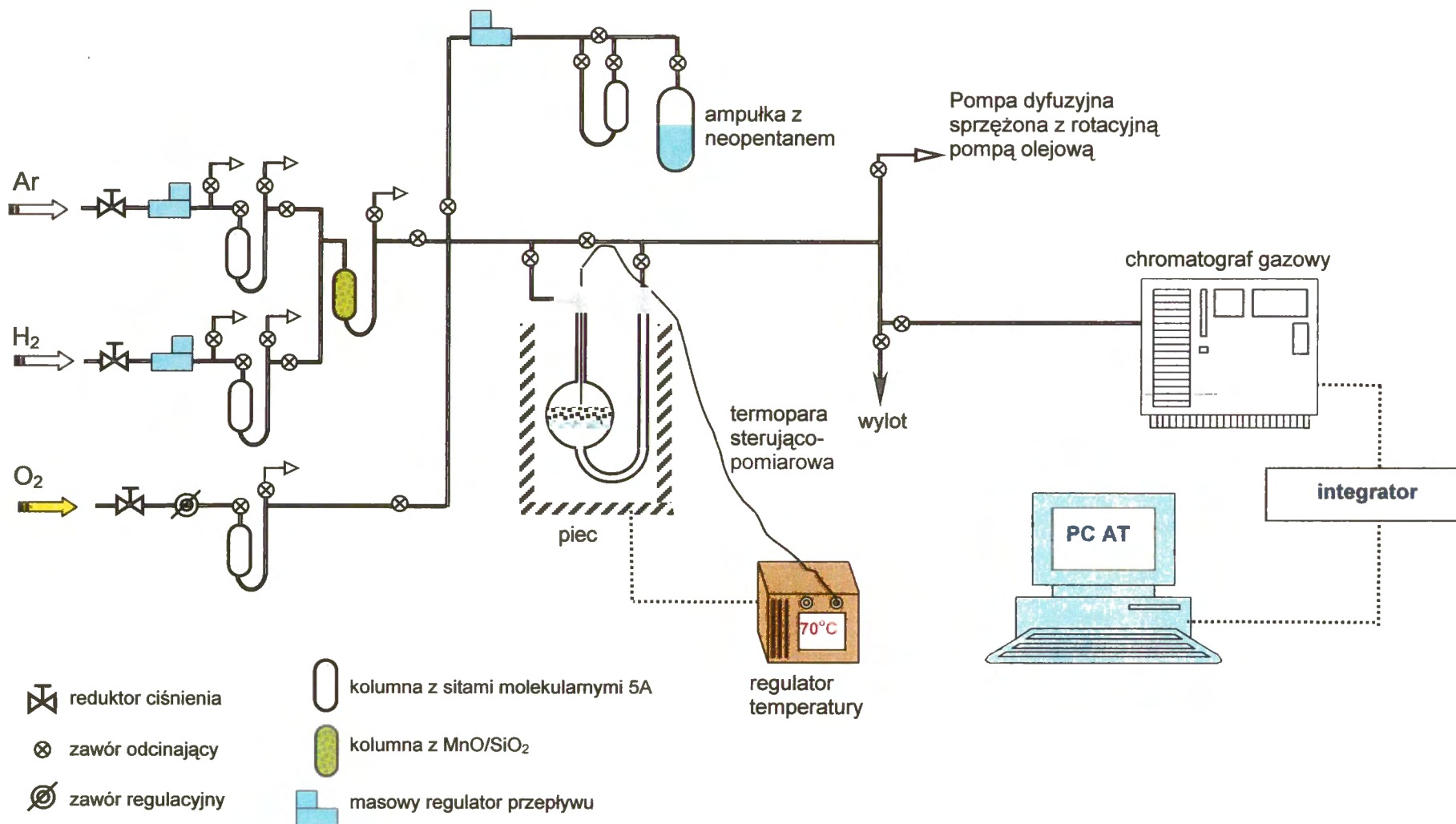
4.3.1.1. Opis aparatury

Badania katalitycznej konwersji 2,2-dimetylopropanu w obecności wodoru prowadzono w szklanej aparaturze przepływowej przedstawionej na rys. 24. Badany katalizator umieszczany był w reaktorze pyreksowym ze spiekem o średniej porowatości. Reaktor (z króćcami wlotowym i wylotowym o średnicy wewnętrznej 4 mm i zewnętrznej ¼ cala) był dołączany do układu reakcyjnego za pomocą dwóch złączy typu Ultra-Torr (*Cajon*, USA). W reaktorze była zamocowana termopara typu K (chromel-alumel), podłączona do programowanego regulatora temperatury CN 2010 (*Omega*, USA), umożliwiającego zarówno sterowanie, jak i odczyt temperatury złoża.

Aparatura zawierała linię próżniową (wyposażoną w pompę rotacyjną i dyfuzyjną) oraz linię doprowadzającą gazy przepływające przez reaktor. Linia gazowa umożliwiała doprowadzenie oddzielnymi liniami:

- tlenu (do kalcynacji katalizatorów),
- wodoru (do redukcji katalizatorów przed reakcją bądź jako składnika mieszaniny reakcyjnej),
- argonu (jako składnika mieszanin służących do traktowania katalizatorów przed reakcją lub jako składnika mieszaniny reakcyjnej)
- neopentanu (głównego substratu).

Przepływ tlenu regulowano za pomocą precyzyjnego zaworu iglicowego (*Nupro*, USA) natomiast pozostałych gazów dzięki użyciu masowych regulatorów przepływu gazów (*Bronkhorst HI-TEC*, Holandia). Tlen oczyszczano na kolumnie z sitami molekularnymi 5A w temperaturze pokojowej. Wodór i hel były oczyszczane na kolumnach z sitami molekular-



Rys. 24. Schemat aparatury przepływowej używanej do pomiaru kinetyki reakcji konwersji neopentanu

ymi 5A w temperaturze pokojowej oraz na wspólnej dla obu gazów kolumnie zawierającej złożo 15 % MnO/SiO₂, pracującej w temperaturze pokojowej.

Gazowy neopentan (*Merck*, USA) podawany był z ampułki zawierającej ten związek w stanie ciekłym, wykorzystując wysoką prężność jego par w temperaturze pokojowej (~2 bar). Po podłączeniu ampułki do aparatury usuwano z neopentanu powietrze w wyniku kilku cykli: zamrażanie (-196°C) – pompowanie – rozmrażanie.

Ślady *n*-butanu usuwano dzięki przepuszczaniu neopentanu przez kolumnę wypełnioną sitami molekularnymi 5A.

Produkty reakcji analizowano za pomocą chromatografu gazowego HP5890 Series II (*Hewlett Packard*, USA), z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) i kolumną (długość 6 metrów, średnica 1/8") z wypełnieniem Skwalan/Chromosorb P (60 ÷ 80 mesh). Sygnał z detektora FID był przekazywany do integratora HP 3396 Series II (*Hewlett Packard*, USA), a następnie rejestrowany, dzięki zastosowaniu programu PEAK-96 (*Hewlett Packard*, USA), na komputerze PC 386. Próbkę mieszaniny gazowej pobierano do analizy stosując sześcioprożny zawór chromatograficzny (*Valco*, Szwajcaria) z pętlą 0.25 cm³. Aby zapobiec kondensacji produktów przewod gazowy na odcinku: wylot z reaktora - chromatograf był ogrzewany taśmą grzejącą (do temperatury ok. 70°C).

4.3.1.2. Opis badania katalitycznej konwersji neopentanu

Reakcję prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym w zakresie temperatur 240 ÷ 330°C, w warunkach ciśnienia cząstkowego neopentanu i wodoru odpowiednio 6 Tr i 60 Tr, w argonie jako gazie nośnym. Całkowity przepływ mieszaniny reakcyjnej wynosił 75 cm³/min. W celu zminimalizowania efektu samozatrutowania się katalizatorów w czasie reakcji oraz zapobieżenia zachodzenia reakcji następczych, pomiary były prowadzone dla niskich stopni przereagowania (do ok. 1%). Odważoną próbkę katalizatora z serii A lub B (0.10 ÷ 0.30 g, zależnie od zawartości metalu, dyspersji i stosunku Pd/Au w katalizatorze) umieszczano w reaktorze szklanym ze spiekami. Redukcję przeprowadzano w przepływie mieszaniny 10 % H₂/Ar, uzyskanej dzięki zmieszaniu strumieni wodoru i argonu (sumaryczny przepływ 70 cm³/min), przy programowanym wzroście temperatury od 20°C do 400°C z szybkością 8°/min.

Po osiągnięciu 400°C redukcję prowadzono jeszcze przez 3 godziny, po czym schładzano złożo katalizatora do temperatury reakcji (zazwyczaj do 240°C). W czasie stabilizowania się temperatury zamkniętego reaktora, przygotowywano strumień mieszaniny

reakcyjnej. Po ustabilizowaniu się przepływu gazów dokonywano analizy wlotowej mieszaniny reakcyjnej, a następnie wprowadzano substraty na złożę katalizatora i po 5 minutach analizowano skład gazów poreakcyjnych. Kolejne analizy wykonywano periodycznie (co ok. 10 min), podwyższając w trakcie eksperymentu temperaturę złoża od 240°C do 330°C z krokiem $10 \div 15$ °C.

Po uzyskaniu stabilnej konwersji (na poziomie ok. 1%) w najwyższej temperaturze reakcji (zazwyczaj po ok. 1.5 godz.) obniżano temperaturę reakcji z krokiem $10 \div 15$ °C, analizując skład gazów poreakcyjnych dwukrotnie w każdej temperaturze. Po opracowaniu wyników analiz chromatograficznych można było obliczyć stopień konwersji, selektywność w kierunku izomeryzacji neopentanu do izopentanu i *n*-pentanu oraz selektywność w kierunku hydrogenolizy wiązań C-C neopentanu.

Do obliczenia aktywności katalitycznej, wyrażonej jako TOF (ang. *turnover frequency* – liczba cząsteczek substratu reagujących w ciągu 1 sekundy na pojedynczym atomie powierzchniowym metalu), wykorzystano znajomość dyspersji palladu, otrzymanej w wyniku pomiarów chemisorpcji wodoru.

Początkowy rozkład produktów (selektywność) był liczony jako procent neopentanu zużytego w tworzeniu danego produktu. Dla przykładu: % molowy metanu otrzymanego z neopentanu był dzielony przez 5 i normalizowany, tak aby otrzymać rozkład produktów. Głębokość hydrogenolizy była charakteryzowana przez współczynnik fragmentacji ζ , czyli liczbę cząsteczek-fragmentów powstających z jednej cząsteczki neopentanu jako substratu. Współczynnik ζ obliczano ze wzoru²⁶⁷:

$$\zeta = \frac{\sum C_i}{\sum \frac{i}{n} C_i}$$

gdzie: *n* – oznacza liczbę atomów węgla w cząsteczce substratu

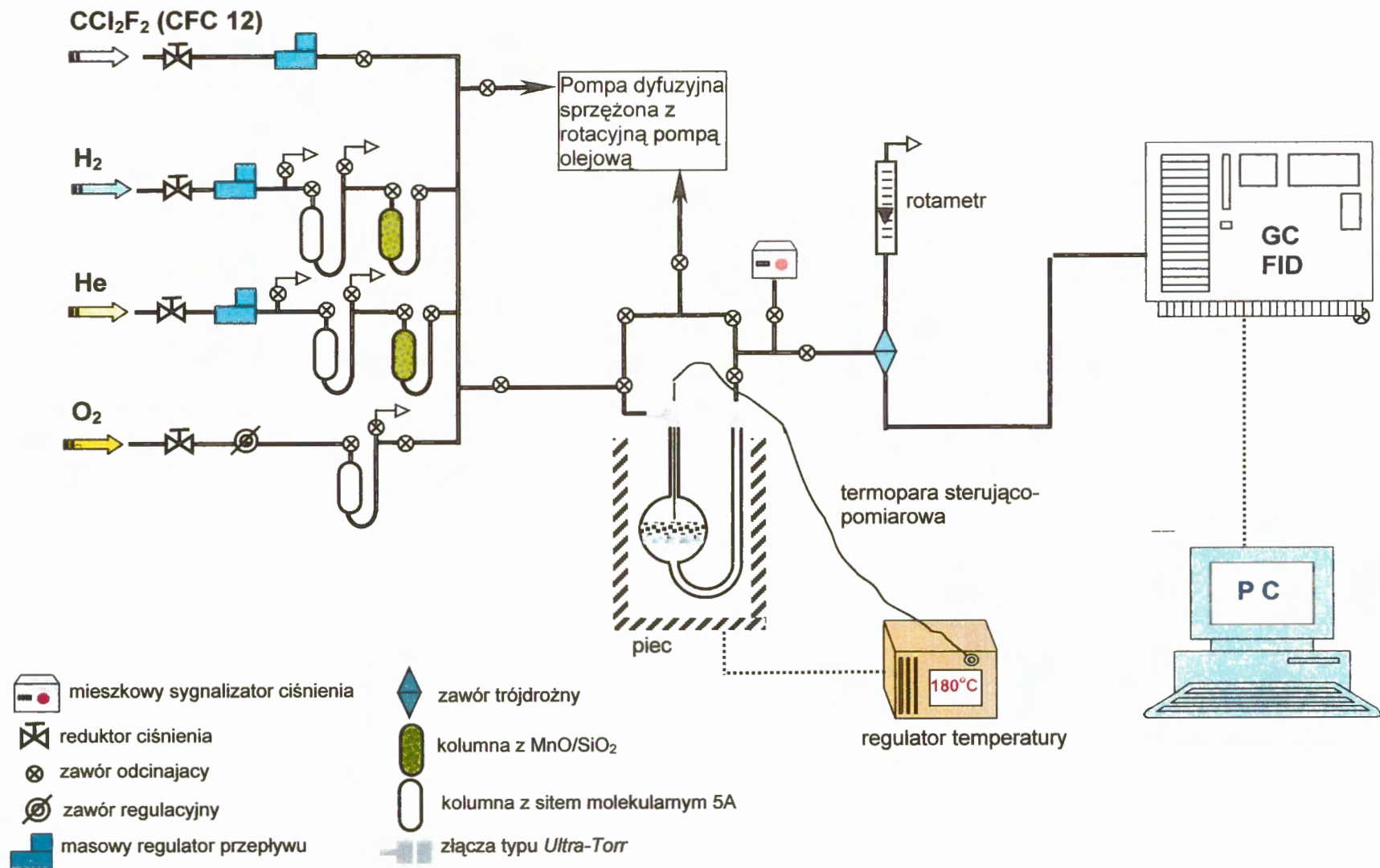
i – liczby atomów węgla w cząsteczce *i*-tego produktu

C_i – stężenia molowe *i*-tego produktu

4.3.2. Katalityczne hydroodchlorowanie dichlorodifluorometanu (freonu CFC-12)

4.3.2.1. Opis aparatury

Badania hydroodchlorowania freonu CFC-12 (CCl₂F₂) prowadzono w szklanej aparaturze przepływowej przedstawionej na rys. 25. Do głównej linii gazowej aparatury doprowadzone były oddzielne linie gazowe (dla tlenu, wodoru, helu i freonu), dające



Rys.25. Schemat aparatury przepływowej używanej do reakcji hydroadchlorowania dichlorodifluorometanu

możliwość wyboru gazu przepływającego przez reaktor oraz linia próżniowa (zawierająca pompę dyfuzyjną sprzężoną szeregowo z rotacyjną pompą olejową). Operowanie strumieniami gazów w aparaturze odbywało się za pomocą kranów bezsmarowych (*Young* lub *Rotaflo*, Anglia). Tlen do kalcynacji katalizatorów był oczyszczany w kolumnie wypełnionej sitami molekularnymi (typ 5A); przepływ był regulowany zaworem precyzyjnym (*Nupro*, USA). Przepływy helu, wodoru i freonu były kontrolowane za pomocą masowych regulatorów przepływów (*MKS Instruments*, Niemcy) o wyznaczonej charakterystyce. Hel i wodór były oczyszczane ze śladów wilgoci w kolumnach z sitami molekularnymi 5A, a następnie ze śladów tlenu w kolumnach wypełnionych 15 % wag. MnO/SiO₂. Kolumny z sitami molekularnymi 5A regenerowano przez wygrzewanie w temperaturze ~300°C przez około 2 godziny w przepływie odpowiedniego gazu. Kolumny z MnO/SiO₂ regenerowano w strumieniu wodoru w temperaturze ~400°C przez 3 godziny.

Freon CFC-12 (*GALCO S.A*, Belgia) o czystości 99.9 % znajdował się w butli w temperaturze pokojowej. Ponieważ ciśnienie pary nasyconej freonu CFC-12 w temperaturze 20°C wynosi 5.67 bar, zastosowano reduktor pozwalający regulować ciśnienie tego gazu przed wlotem do masowego regulatora przepływu. Linia doprowadzająca freon do regulatora przepływu była ogrzewana taśmą grzejną do temperatury 80°C.

W pomiarach używano dwóch rodzajów mikroreaktorów - w zależności od wielkości próbek katalizatorów: U-rurkowego lub U-rurkowego ze spiekami porowatymi²⁶⁸. Reaktor dołączano do aparatury dwoma króćcami o średnicy zewnętrznej ¼ cala za pomocą złączy Ultra-Torr (*Cajon*, USA), ze stali kwasoodpornej. Pomiar temperatury złoża odbywał się za pomocą termopary typu K (chromel-alumel) podłączonej do regulatora temperatury CN 2010 (*Omega*, USA). Układ zaworów w aparaturze umożliwiał kierowanie przepływu gazów (lub ich mieszanin) przez reaktor lub jego ominięcie. Analizy produktów reakcji dokonywano za pomocą chromatografu gazowego (*HP 5890 series II*, *Hewlett Packard*, USA) z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID). Chromatograf był wyposażony w 3-metrową kolumnę o średnicy ⅛ cala, z wypełnieniem 5 % Fluorcol/Carbopack B (*Supelco*, USA), utrzymywaną w temperaturze 80°C. Produkty reakcji kierowano stalową kapilarą (ogrzewaną do temperatury 80°C, aby zapobiec kondensacji produktów) do pętlicowego zaworu chromatograficznego (*Valco*, Szwajcaria).

Operowanie zaworem chromatograficznym odbywało się za pomocą siłownika pneumatycznego, sterowanego solenoidem. Obsługiwanie chromatografu, nabór danych i integracja chromatogramów odbywała się za pomocą programu analitycznego *ChemStation* (*Hewlett Packard*, USA), zainstalowanego na komputerze PC Pentium. Program ten

umożliwiał zautomatyzowane prowadzenie pomiaru, tzn. zawór z zaplanowaną częstotliwością pobierał próbki mieszaniny reakcyjnej, które następnie były analizowane chromatograficznie.

4.3.2.2. Opis pomiarów hydroodchlorowania freonu CFC-12

Odważone próbki badanych katalizatorów umieszczane były w reaktorze (U-rurkowym lub U-rurkowym ze spiekami porowatym). Wielkość próbki dobierano tak, aby pomiary hydroodchlorowania freonu CFC-12 były prowadzone dla stosunkowo niskich stopni przereagowania (ok. 2 ÷ 5 % dla najwyższej temperatury reakcji). Zapobiegało to zachodzeniu reakcji następczych, a także zapewniało względnie niskie, nie powodujące trawienia części szklanych aparatury, stężenie HF w gazach poreakcyjnych.

Katalizatory przed reakcją poddawane były wstępnemu traktowaniu (takiemu jak suszenie, kalcynacja, redukcja). Wybór procesów wstępnego traktowania i ich przebieg zależał od katalizatora i celu pomiaru. Szczegółowe warunki podane są w rozdziale 5 przy przedstawianiu wyników badań dla poszczególnych katalizatorów. Zazwyczaj pierwszym etapem traktowania katalizatorów było ich suszenie w przepływie helu, w celu usunięcia wilgoci i aby zapobiec spiekaniu się fazy metalicznej w czasie redukcji przed reakcją. W związku z tym przez 15 min przez reaktor przepływał hel ($22.5 \text{ cm}^3/\text{min}$) w temperaturze pokojowej, po czym w ciągu 30 minut podnoszono temperaturę do 120°C . Temperaturę 120°C i przepływ helu utrzymywano 30 minut, po czym studzono katalizator w przepływie helu do temperatury pokojowej, a następnie do strumienia helu dodawano wodór ($2.5 \text{ cm}^3/\text{min}$), otrzymując mieszaninę redukującą o stężeniu 10 % obj. H_2/He . Katalizator redukowano przy programowanym wzroście temperatury $8^\circ/\text{min}$ od temperatury pokojowej do 400°C . Temperaturę 400°C i przepływ mieszaniny 10 % H_2/He przez reaktor utrzymywano jeszcze 3 godziny, a następnie schładzano katalizator do temperatury prowadzenia reakcji (180°C). Zamykano krany wlotowy i wylotowy reaktora, jednocześnie otwierając krany jego bocznika i ustalano przepływ mieszaniny reakcyjnej: He ($78 \text{ cm}^3/\text{min}$), H_2 ($20 \text{ cm}^3/\text{min}$) i CCl_2F_2 ($2 \text{ cm}^3/\text{min}$). Przed rozpoczęciem reakcji wykonywano co najmniej dwukrotnie analizę substratów. Po ustabilizowaniu się temperatury w reaktorze (180°C) oraz przepływu gazów rozpoczynano reakcję: otwierano krany wlotowy i wylotowy reaktora, przy jednoczesnym zamknięciu kranów umożliwiających omińnięcie reaktora. Po 3 minutach trwania reakcji wykonywano pierwszą analizę gazów poreakcyjnych, a następną po kolejnych 15 minutach. Następnie uruchamiano taką opcję programu analitycznego *ChemStation*, która

umożliwiała automatyczne pobieranie zaworem chromatograficznym próbek gazów poreakcyjnych i komputerowy nabór wyników analiz. Standardowo analizy były pobierane przez około 18 godzin, z częstotliwością co 30 min. Taki sposób prowadzenia pomiaru pozwalał ocenić ewolucję aktywności i selektywności katalizatora w czasie reakcji oraz ustalić własności katalityczne w warunkach stacjonarnych. Uzyskiwane stany stacjonarne charakteryzowały się zmianami konwersji mniejszymi niż 0.1 % i zmianami selektywności do produktów mniejszymi niż 1 % (dla przedziałów czasowych reakcji wynoszących 300 min). W przypadku katalizatorów serii A i B stabilizacja w temperaturze 180°C trwała ok. 3 godzin.

Kolejnym etapem badań było obniżenie temperatury reakcji najpierw do 170°C, a potem do 160°C, wykonanie analiz dwukrotnie dla każdej z tych temperatur, a następnie podwyższenie temperatury reakcji z powrotem do 180°C i wykonanie dwóch analiz w tej temperaturze. Otrzymywano zadowalający powrót do wyjściowych stacjonarnych wartości konwersji i selektywności.

W przypadku katalizatora 1.1 % Pd/SiO₂ (A) zastosowano odmienny sposób traktowania wstępnego. Pierwszym etapem była kalcynacja w przepływie mieszaniny 4 % O₂/He, uzyskanej przez zmieszanie strumieni tlenu (1 cm³/min) i helu (24 cm³/min). Temperaturę podnoszono z programowaną szybkością 8°/min od 20°C do 400°C. Po osiągnięciu 400°C zamykano przepływ tlenu i przez 10 min utrzymywano przepływ helu przez reaktor w tej temperaturze.

Następnie prowadzono redukcję katalizatora w przepływie wodoru 25 cm³/min. Temperaturę złoża katalizatora podnoszono z szybkością 8°C/min od temperatury 400°C do 600°C. Przepływ wodoru i temperaturę 600°C utrzymywano przez 17 godzin. Następnie katalizator studzono w przepływie wodoru do temperatury reakcji, po czym zamykano kran wlotowy i wylotowy reaktora, jednocześnie otwierając krany bocznikujące reaktor i ustalano przepływ mieszaniny reakcyjnej. Dalsze etapy traktowania tego katalizatora oraz pozostałych katalizatorów z serii A i B były takie same jak dla pozostałych katalizatorów.

Działanie katalityczne trzech katalizatorów preparowanych na włoskim węglu aktywnym (wymienionych w tab. 5, rozdz. 4.1), było badane na próbkach, które uprzednio poddano badaniom chemisorpcyjnym opisanym w p. 4.2.3. Katalizatory te wymagały jedynie doredukowania w standardowej mieszaninie redukującej 10 % H₂/He. Warunki redukcji były następujące: programowany wzrost temperatury 8°/min od temperatury pokojowej do 200°C, utrzymywanie temperatury 200°C i przepływu mieszaniny redukującej przez 1 godzinę, a następnie schłodzenie katalizatora do temperatury prowadzenia reakcji (180°C). Dalej

postępowano analogicznie jak to opisano wcześniej: omijając reaktor ustalano przepływ mieszaniny reakcyjnej i rozpoczęto prowadzenie reakcji.

Konwersja i selektywność do poszczególnych produktów były liczone z następujących wzorów:

$$\alpha_{R12} = \frac{\sum_{j=1}^N A_j \cdot RF_j \cdot v_j}{A_{CFC-12} \cdot RF_{CFC-12} + \sum_{j=1}^N A_j \cdot RF_j \cdot v_j} \cdot 100\% \quad S_j = \frac{A_j \cdot RF_j \cdot v_j}{\sum_{j=1}^N A_j \cdot RF_j \cdot v_j} \cdot 100\%$$

gdzie: α_{CFC-12} - konwersja freonu CFC-12, % mol

N - liczba produktów

A_j - powierzchnia piku chromatograficznego j - tego produktu

RF_j - (ang. *retention factor*), współczynnik kalibracyjny dla j - tego produktu

v_j - liczba atomów węgla w j -tym produkcie (istotne jedynie w przypadkach, kiedy pojawiają się związki więcej niż jednowęglowe, np. etan)

A_{CFC-12} - powierzchnia piku chromatograficznego freonu CFC-12

RF_{CFC-12} - współczynnik kalibracyjny dla freonu CFC-12

S_j - selektywność do j -tego produktu, % mol; $\sum_{j=1}^N S_j = 100\%$

Znajomość wartości konwersji w różnych temperaturach umożliwiła sporządzenie wykresu Arrheniusa i określenie energii aktywacji E_a .

Aktywność katalityczną badanych katalizatorów wyrażaną jako TOF, czyli jako liczbę cząsteczek substratu reagujących w ciągu 1 sekundy na pojedynczym atomie powierzchniowym metalu (traktowanym jako centrum aktywne), obliczano ze wzoru:

$$TOF = \frac{M_M \cdot V_{CFC-12} \cdot \alpha_{CFC-12}}{m_k \cdot w_M \cdot D \cdot v \cdot 60 \cdot 100\%}$$

gdzie: M_M - masa molowa metalu w katalizatorze nośnikowym

V_{CFC-12} - przepływ objętościowy freonu CFC-12, cm^3/min

α_{CFC-12} - konwersja freonu CFC-12, % mol

m_k - masa próbki katalizatora, g

w_M - ułamek wagowy metalu w katalizatorze nośnikowym

D - dyspersja metalu

v - objętość molowa w warunkach standardowych, cm^3/mol

5. WYNIKI BADAŃ NOŚNIKOWYCH KATALIZATORÓW PALLADOWYCH I PALLADOWO-ZŁOTYCH

5.1. Charakteryzacja fizykochemiczna katalizatorów preparowanych na SiO₂

Tabela 7. Ogólna charakterystyka katalizatorów nośnikowych na SiO₂ (po preparatyce).

katalizator	nominalny skład fazy metalicznej			rzeczywista zaw. metalu, % wag.		wstępna ocena wizualna i XRD ^a
	% wag.	Pd % at.	Au % at.	Pd	Au	
A 1.1 % Pd/SiO ₂	1.1	100	-	1.10	-	ciemnoszare, jednolicie wyglądające ziarna; bardzo rozmyte refleksy palladowe w widmie XRD ^b
A-1 1.33 % Pd ₉₀ Au ₁₀ /SiO ₂	1.33	90	10	1.09	0.24	ciemnoszare, jednolicie wyglądające ziarna; szerokie refleksy palladowe w widmie XRD
A-2 1.46 % Pd ₈₀ Au ₂₀ /SiO ₂	1.60	80	20	1.00	0.46	ciemnoszare, jednolicie wyglądające ziarna; w widmie XRD ^c dwa rozmyte refleksy (odpowiadające dwóm wysokozdypergowanym fazom: bogatej w Pd oraz bogatej w Au)
B 2 % Pd/SiO ₂	2.00	100	-	2.00	-	katalizator niehomogeniczny: oprócz ciemnoszarych ziaren (takich jak w przypadku serii A) zawiera cząstki ciemniejsze i większe; z widma XRD ^d wynika bimodalny rozkład Pd
B-1 2.19 % Pd ₉₅ Au ₀₅ /SiO ₂	2.19	95	5	2.00	0.19	katalizator niehomogeniczny j.w.; XRD: ostry pik Pd pokrywający rozmyte refleksy dwóch faz: palladowej oraz zawierającej 37 % at. Au
B-2 2.22 % Pd ₈₀ Au ₂₀ /SiO ₂	2.90	80	20	1.53	0.69	katalizator niehomogeniczny j.w.; XRD ^e : ostry pik Pd pokrywający rozmyte refleksy dwóch faz: zawierającej prawie sam Pd oraz prawie samo Au; obecność pewnej ilości fazy 30-35% at. Au
B-3 2.70 % Pd ₆₀ Au ₄₀ /SiO ₂	4.36	60	40	1.20	1.50	j.w.

^a Profile XRD wszystkich preparowanych na krzemionce katalizatorów pokazane są na rys. 32

^b Profil XRD pokazany jest na rys. 33

^c Profil XRD pokazany jest na rys. 35a

^d Profil XRD pokazany jest na rys. 34

^e Profil XRD pokazany jest na rys. 36a

5.1.1. Temperaturowo - programowana redukcja

Na rys. 26 przedstawione zostały widma TPR katalizatorów serii A (katalizator 1.1 % wag. Pd/SiO₂ i preparowane na jego bazie katalizatory palladowo-złote) oraz serii B (katalizator 2 % wag. Pd/SiO₂ i preparowane na jego bazie katalizatory palladowo-złote).

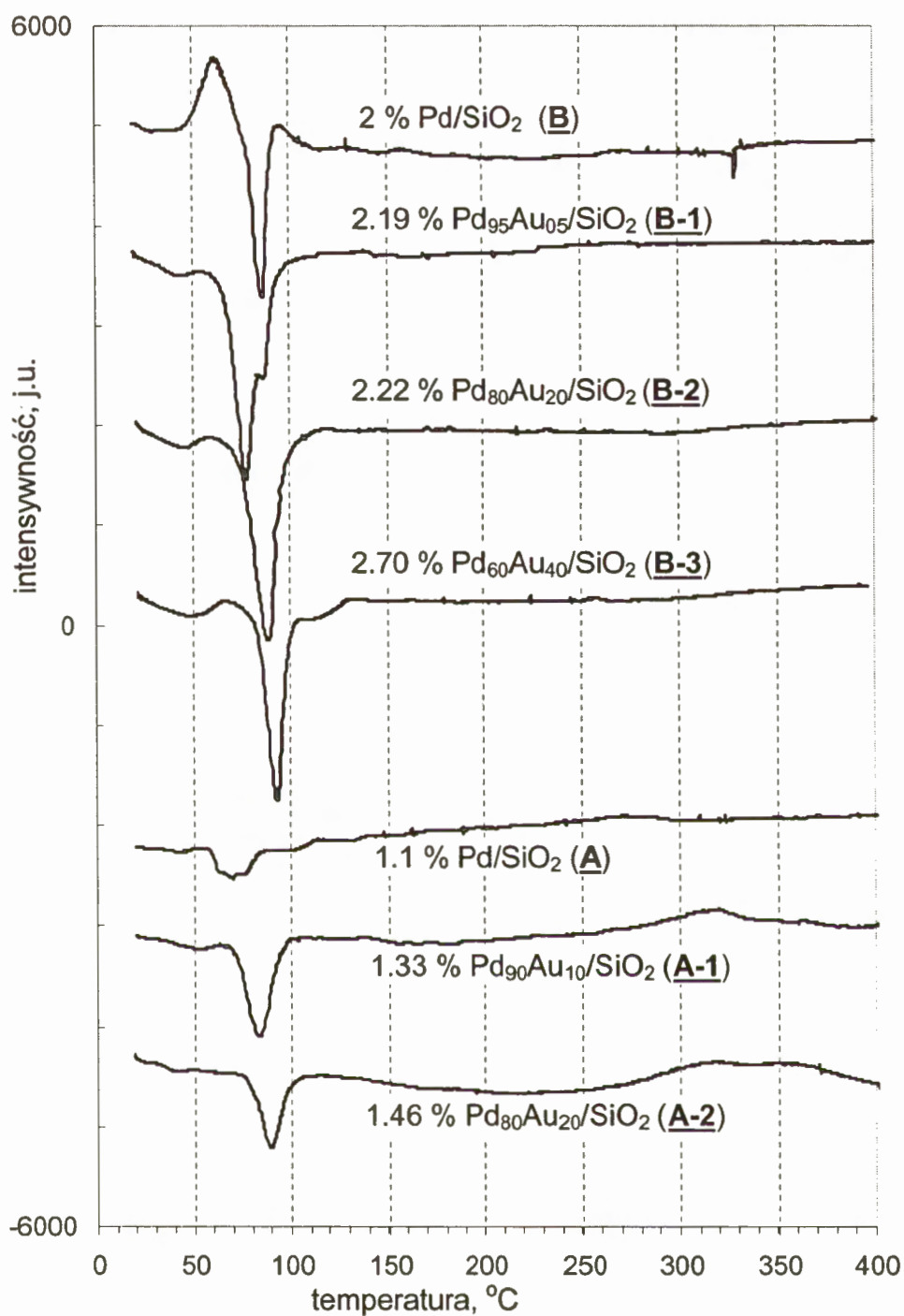
Widmo TPR katalizatora 2 % Pd/SiO₂ (**B**) zawiera pik (z maksimum przy 60°C), odpowiadający redukcji palladu. Pik ten jest zdeformowany przez pojawiający się w temperaturze ok. 80°C pik negatywny (z minimum przy 86.8°C), świadczący o wydzielaniu się wodoru pochodzącego z rozkładu fazy β-PdH. Podobny pik pochodzący z rozkładu fazy wodorkowej (wodorku palladu bądź wodorku fazy Pd-Au bogatej w pallad) pojawia się dla wszystkich układów bimetalicznych. W przypadku katalizatora 2.19 % Pd₉₅Au₀₅/SiO₂ (**B-1**) występuje szczególny, rozdwojony, kształt piku wodorkowego, sugerujący istnienie faz o różnej zawartości palladu. Brak piku konsumpcji wodoru w profilach TPR katalizatorów palladowo-złotych i katalizatora 1.1 % wag. Pd/SiO₂ wskazuje na to, że ich redukcja jest zakończona na początku eksperymentu, tzn. już w czasie przepływu mieszaniny redukującej H₂/Ar w temperaturze pokojowej.

Temperaturowo - programowaną redukcję pozostałych katalizatorów prowadzono bez kontroli katarometrycznej, ponieważ, w porównaniu z pomiarami temperaturowo-programowanego rozkładu fazy wodorkowej (rozdz. 5.1.3), doświadczenia TPR nie wnoszą nowych informacji dotyczących struktury katalizatorów bimetalicznych.

5.1.2. Chemisorpcja wodoru

Zgodnie ze schematem zamieszczonym w rozdz. 4.2, następnym po TPR etapem badań były badania chemisorpcyjne. Ich wyniki, dotyczące katalizatorów po standardowej redukcji (w mieszaninie 10 % H₂/Ar; 20°C ↗ 400°C, 3 godziny w 400°C) oraz po krótszej redukcji (w mieszaninie 10 % H₂/Ar; 20°C ↗ 400°C, 1 godzina w 400°C) zamieszczono w tab. 9, rozdz. 5.1.4.

Dyspersja, wyznaczona na podstawie adsorpcji wodoru na palladzie (impulsy H₂ w Ar w temperaturze 70°C), posłużyła do obliczania wielkości cząstek palladu d_{Pd} ze wzoru podanego przez Ichikawę i in.²⁶³, przy założeniu kulistości cząstek i braku adsorpcji na atomach Au. Obliczone w ten sposób wielkości cząstek porównano z wielkościami otrzymanymi na podstawie analizy widm rentgenowskich.



Rys. 26. Profile TPR katalizatorów serii A i B.

Katalizatory 1.1 % wag. Pd/SiO₂ (**A**) i 2 % wag. Pd/SiO₂ (**B**) były poddane dodatkowym traktowaniom (wg opisu poniżej), mającym na celu otrzymanie obiektów o zróżnicowanej dyspersji palladu.

Odważona próbka katalizatora **A** została umieszczona w reaktorze mocowanym w opisaney wcześniej aparaturze przepływowej (rys. 22) i po standardowej temperaturowo-programowanej redukcji w mieszaninie 10 % H₂ w Ar (400°C, 3 godziny) poddana obróbce według następującej procedury:

- kalcynacja w mieszaninie 1 % O₂/He, 600°C, 3 godziny; płukanie Ar 600°C, 5 min; redukcja w 10 % H₂/Ar, 400°C, 1 godzina;
- kalcynacja w O₂, 650°C, 2.5 godziny; płukanie Ar, 650°C, 5 min; redukcja w 10 % H₂/Ar, 400°C, 1 godzina;
- impregnacja katalizatora wodą; redukcja w 10 % H₂/Ar, 400°C, 1 godzina;
- ponowna impregnacja katalizatora wodą; redukcja w 10% H₂/Ar, 400°C, 1 godzina

Po każdym z wymienionych powyżej etapów, z próbki katalizatora usuwano wodór w przepływie Ar (25 cm³/min, 400 °C, 1 godzina), a następnie schładzano próbkę do 70°C. W tej temperaturze wykonywano pomiar dyspersji palladu metodą chemisorpcji impulsów H₂, a następnie przeprowadzano temperaturowo-programowany rozkład fazy wodorkowej. Wyniki tych badań są zawarte w tab. 8 oraz przedstawione graficznie na rys. 27.

W przypadku katalizatora **B** po standardowej redukcji (w mieszaninie 10 % H₂/Ar; 20°C ↗ 400°C, 400°C przez 3 godziny) została przeprowadzona dodatkowa redukcja w 10 % H₂/Ar, 400°C przez 11.5 godzin. Uzupełnieniem badań struktury katalizatora **B** były badania chemisorpcyjne i TPHD po redukcji wilgotnego katalizatora w mieszaninie 10 % H₂/Ar, 400°C przez 3 godziny (odważona próbka została zwilżona w reaktorze wodą redestylowaną i redukowana).

Otrzymane wyniki chemisorpcji H₂ i TPHD katalizatora **B** (patrz tab. 8 oraz rys. 28) porównano z wynikami uzyskanymi dla katalizatora 1.17 % Pt/SiO₂ oraz dla mieszaniny 1.91 % czerni Pd z SiO₂.

Tabela 8. Wyniki badań chemisorpcyjnych oraz TPDH katalizatorów monometalicznych preparowanych na SiO₂.

katalizator	chemisorpcja		TPDH	
	D _H - dyspersja palladu ^a	d _{Pd} - wielkość cząstek Pd ^b , nm	H/Pd ^c w fazie β-PdH	temperatura minimum pików wodorkowego
1.1 % Pd/SiO₂ (A)				
red. w 10% H ₂ /Ar, 400°C, 1 godz.	0.55	2.0	0.03	68.9°C
red. w 10% H ₂ /Ar, 400°C, 3 godz.	0.48	2.3	0.05	74.0°C
kalc. w 1% O ₂ /He, 600°C, 3 godz. red. w 10% H ₂ /Ar, 400°C, 1 godz.	0.27	4.1	0.19	70.5°C
kalc. w O ₂ , 650°C, 2.5 godz. red. w 10% H ₂ /Ar, 400°C, 1 godz.	0.22	5.1	0.27	70.6°C
impregnacja katalizatora wodą, red. w 10% H ₂ /Ar, 400°C, 1 godz.	0.05	20.7	0.39	73.8°C
powtórna impregnacja wodą, red. w 10% H ₂ /Ar, 400°C, 1 godz.	0.04	26.1	0.50	73.6°C
2 % Pd/SiO₂ (B)				
red. w 10% H ₂ /Ar, 400°C, 1 godz.	0.36	3.1	0.17	~70.0°C 85.3°C
red. w 10% H ₂ /Ar, 400°C, 3 godz.	0.35	3.2	0.16	75.5°C 87.5°C
red. w H ₂ , 400°C, 11.5 godz.	0.28	4.1	0.19	70.0°C 91.1°C
wilgotny katalizator red. w 10% H ₂ /Ar, 400°C, 3 godz.	0.03	34.0	0.48	80.8°C 90.5°C
1.17 % Pt/SiO₂	0.38 ^d	2.9	nie tworzy fazy wodorkowej	
mieszanka fizyczna 1.91 % czerni Pd i SiO₂	0.00 ₅	224	0.45	90.7°C

^a dyspersja palladu określona za pomocą chemisorpcji wodoru (H/Pd)

^b wielkość cząstek palladu z chemisorpcji wodoru, $d_{Pd} = 1.12/D_H^{263}$

^c ilość wodoru (w gramoatomach) wydzielona podczas rozkładu fazy β-PdH w przeliczeniu na 1 mol Pd

^d dyspersja platyny określona za pomocą chemisorpcji tlenku węgla (CO/Pd)

5.1.3. Temperaturowo – programowany rozkład wodorku palladu

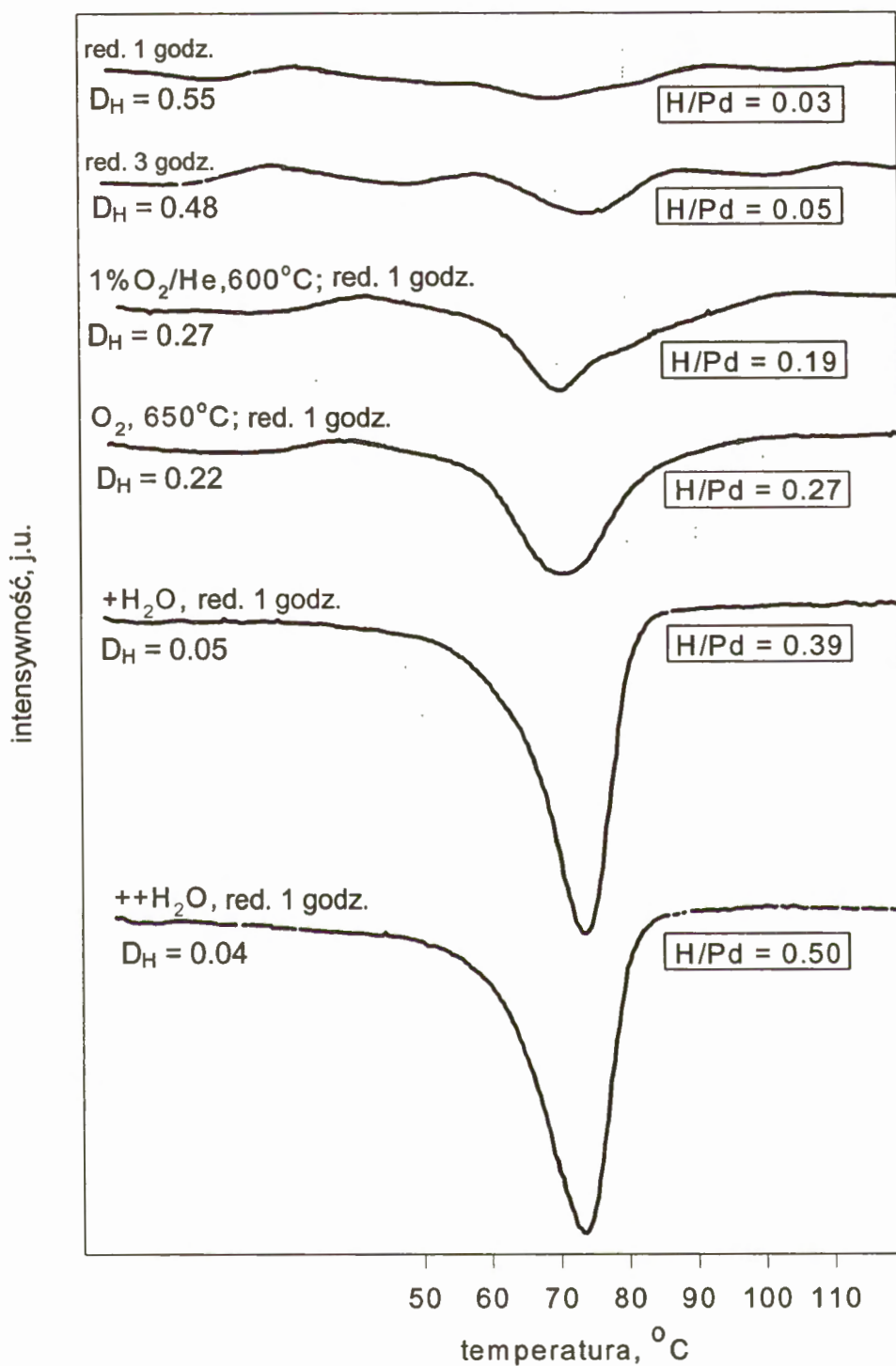
Na rys. 27 i 28 przedstawiono widma temperaturowo – programowanego rozkładu fazy wodorkowej monometalicznych katalizatorów palladowych (odpowiednio **A** i **B**) po standardowych redukcjach oraz po pretraktowaniach (patrz p. 5.1.2) mających na celu zmianę struktury fazy metalicznej tych katalizatorów.

Widmo TPHD katalizatora 1.1 % Pd/SiO₂ (**A**), zawierającego silnie zdyspergowany pallad ($D_H = 0.55$, $d_{Pd} = \text{ok. } 2 \text{ nm}$) wykazuje tylko niewielką ilość wodoru uwalnianą w temperaturze poniżej 100°C ($H/Pd = 0.03$). Stopniowe zastosowanie coraz bardziej drastycznych warunków pretraktowania katalizatora **A** prowadzi do zmniejszania dyspersji palladu i zwiększania ilości wodoru wydzielanego z rozkładu fazy β -PdH.

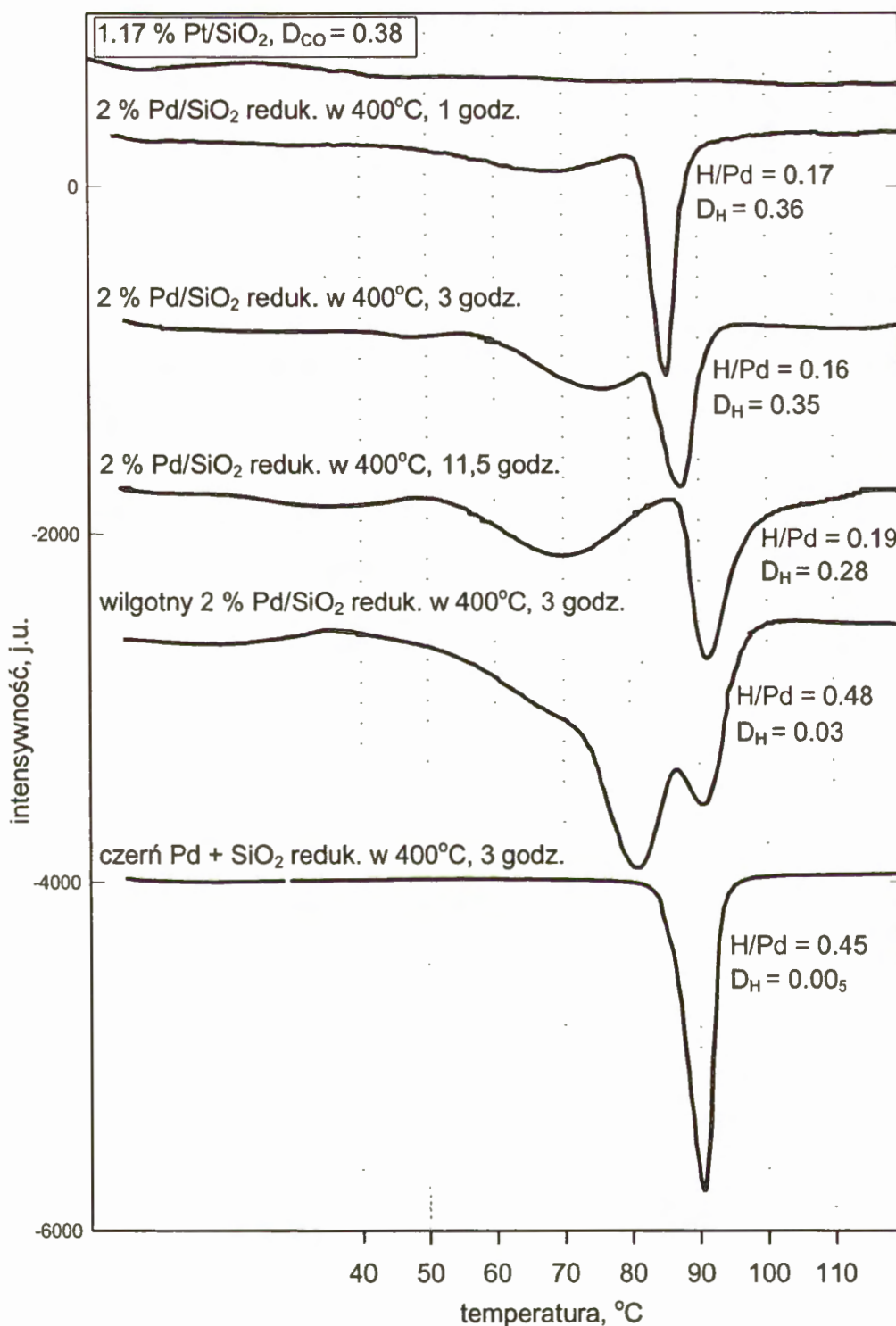
Profile TPHD katalizatora 2 % Pd/SiO₂ (**B**), przedstawione na rys. 28, różnią się zdecydowanie od profili uzyskanych dla katalizatora **A** i potwierdzają stwierdzoną wcześniej niehomogeniczność katalizatora **B**. Kształt widma TPHD tego katalizatora po redukcji jedno- i trzygodzinnej w mieszaninie redukującej 10 % H₂/Ar w temperaturze 400°C sugeruje istnienie dużych krystalitów Pd (bardzo wyraźny ujemny pik uwalniania wodoru z fazy β -PdH przy temperaturze 85 ÷ 90°C) obok pewnej ilości cząstek wysokozdyspergowanych (rozmyty ujemny pik, podobny jak w przypadku katalizatora **A**, przy 65 ÷ 75°C). W miarę stosowania coraz bardziej drastycznych warunków redukcji w widmach TPHD obserwowano zwiększanie się piku pojawiającego się przy temperaturze 65 ÷ 75°C.

Jak wynika z rys. 28, w widmie TPHD uzyskanym dla mieszaniny fizycznej czerni palladowej z krzemionką, przy temperaturze ok. 90°C występuje wyraźny, ostry ujemny pik, charakterystyczny dla rozkładu fazy wodorkowej tworzonej przez duże krystality palladu. Kształt tego piku i temperatura jego pojawienia się są podobne jak dla piku występującego przy temperaturze 85 ÷ 90°C w widmie TPHD katalizatora **B**.

Dla porównania na rys. 28 zamieszczono również widmo TPHD uzyskane dla katalizatora 1.17 % Pt/SiO₂ po takiej samej redukcji, jaką zastosowano dla katalizatorów **A** i **B** – nie występuje tu ujemny pik wydzielania wodoru, gdyż platyna nie tworzy fazy wodorkowej.

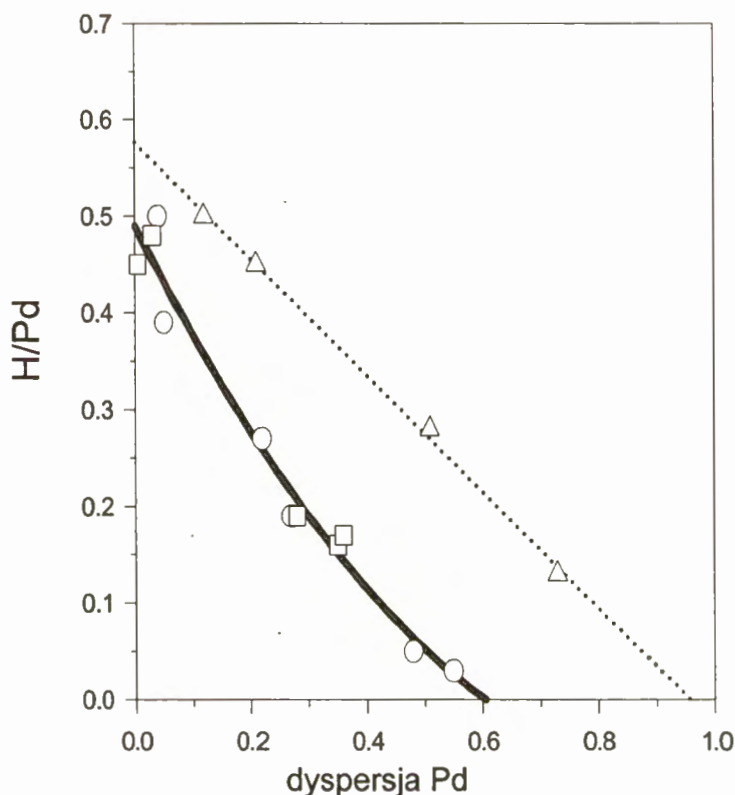


Rys. 27. Profile TPHD katalizatora 1.1 % Pd/SiO₂ (A) po różnych pretraktowaniach. Dyspersja metalu (wyrażona jako D_H) oraz stosunek wodoru pochodzącego z rozkładu fazy wodorkowej do palladu (wyrażony jako H/Pd) są zaznaczone przy odpowiednich profilach.



Rys. 28. Profile TPHD katalizatora 2 % Pd/SiO₂ (**B**) po różnych pretraktowaniach. Dyspersja metalu (wyrażona jako D_H) oraz stosunek wodoru pochodzącego z rozkładu fazy wodorkowej do palladu (wyrażony jako H/Pd) są zaznaczone przy odpowiednich profilach.

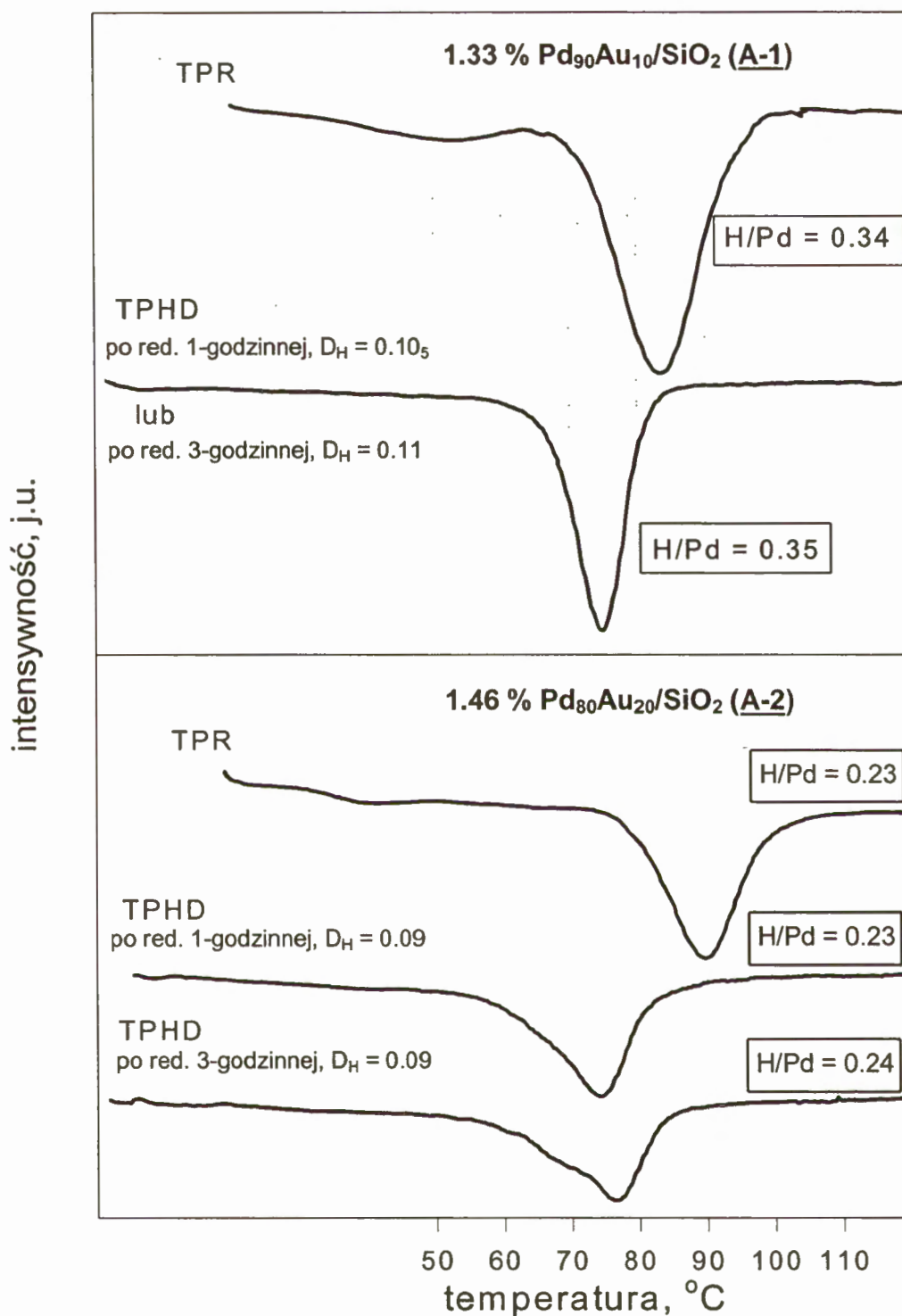
Na rys. 29 przedstawiono zależność stosunku H/Pd w fazie β -PdH (czyli moli wodoru wydzielonego podczas rozkładu fazy β -Pd w przeliczeniu na 1 mol Pd), jako funkcję dyspersji palladu.



Rys. 29. Zależność stosunku H/Pd od dyspersji metalu w eksperymentach TPHD dla katalizatorów palladowych po różnych pretraktowaniach. \circ katalizator 1.1 % Pd/SiO₂ (**A**), \square katalizator 2 % Pd/SiO₂ (**B**), \triangle stosunek H/Pd w katalizatorach Pd/SiO₂, oszacowany na podstawie rys. 6 odnośnika literaturowego¹⁵.

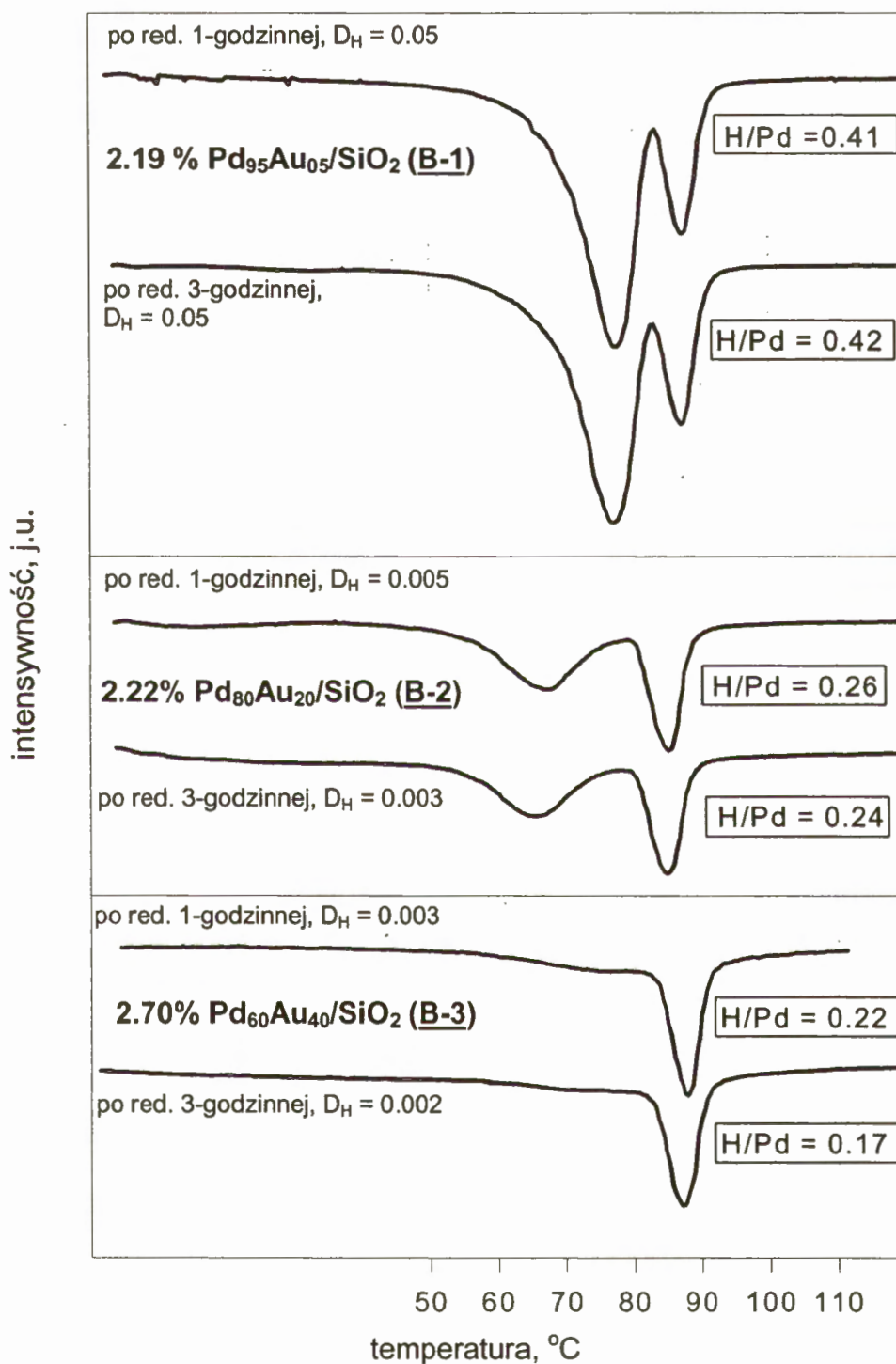
Na rys. 30 przedstawiono profile TPHD otrzymane dla katalizatorów bimetalicznych palladowo-złotych serii A (preparowanych na bazie katalizatora 1.1 % Pd/SiO₂). Dla porównania na rysunku zamieszczone są również profile TPR tych katalizatorów.

W profilach TPHD katalizatorów palladowo-złotych (**A-1** i **A-2**) obserwuje się jeden ujemny pik rozkładu fazy β -wodorkowej, przesunięty w stronę wyższych temperatur o ok. 10 ÷ 15°C, w porównaniu z pikiem obserwowanym dla profilu TPHD (rys. 27) wyjściowego katalizatora palladowego (**A**).



Rys. 30. Temperaturowo-programowane eksperymenty (TPR i TPHD) na katalizatorach bimetalicznych Pd-Au preparowanych na bazie katalizatora 1.1 % Pd/SiO₂ (A).

Na rys. 31 przedstawiono profile TPHD katalizatorów bimetalicznych Pd-Au serii **B**, preparowanych na bazie katalizatora 2 % Pd/SiO₂ (**B**) o bimodalnym rozkładzie cząstek palladu. Fakt, że wyjściowy katalizator **B** jest niehomogeniczny powoduje bardziej skomplikowany wygląd widm TPHD, na których widoczne są dwa wyraźne minima piku rozkładu fazy β -wodorkowej.



Rys. 31. Profile TPHD (po 1- i 3-godzinnej redukcji) katalizatorów bimetalicznych Pd-Au preparowanych na bazie katalizatora 2% Pd/SiO₂ (**B**).

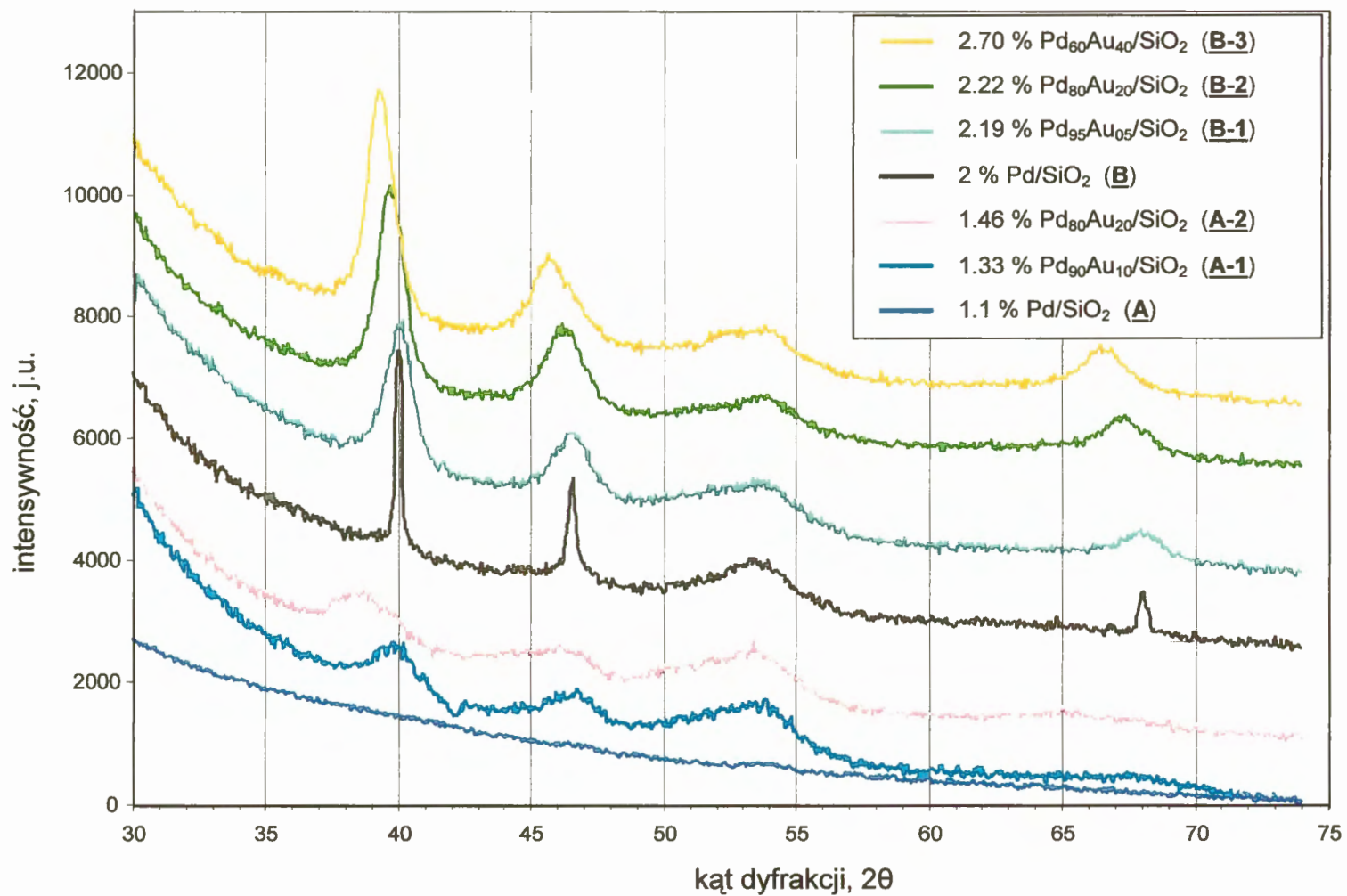
5.1.4. Rentgenowskie badania dyfrakcyjne

Przedstawione w niniejszym rozdziale rentgenowskie obrazy dyfrakcyjne, otrzymane dla badanych katalizatorów po różnych etapach ich traktowania, dostarczyły informacji dotyczących średniej wielkości krystalitów, składu stopu (lub stopów) Pd-Au oraz oceny stopnia nawęglania się w czasie katalizowanych reakcji.

Na rys. 32 przedstawiono profile dyfrakcyjne wszystkich katalizatorów palladowych i palladowo-złotych serii **A** i **B**. Jak widać z zamieszczonych dyfraktogramów, refleksy od faz metalicznych są nałożone na opadające tło pochodzące od krzemionki. Można też zaobserwować jak wpływa na skład fazy metalicznej dodawanie w czasie preparatyki coraz większych ilości złota do katalizatorów palladowych.

Jak wcześniej wspomiano (p. tab. 7), w przypadku katalizatorów 1.1 % Pd/SiO₂ (**A**) i 2 % Pd/SiO₂ (**B**) stwierdzono istotne różnice w ich wyglądzie. Pomiarzy TPHD (rozdz. 5.1.3.) również wskazywały na istnienie różnic w dyspersji palladu w tych katalizatorach. Z powyższych powodów na rys. 33 porównano widma rentgenowskie katalizatorów **A** i **B** oraz widmo katalizatora **A** po serii traktowań (opisanych w p. 5.1.2), mających na celu zmianę dyspersji zawartego w nim palladu. Na rys. 34 porównano obrazy dyfrakcyjne otrzymane dla katalizatorów **A** i **B** w obszarze występowania refleksu palladowego (111), tj. dla kątów dyfrakcji 2θ w zakresie $37^\circ \div 43^\circ$. Jak wynika z tych dyfraktogramów, katalizator **B** zawiera oprócz grubokrystalicznego palladu pewną ilość fazy wysokodyspergowanej. W przypadku katalizatora **A**, rozmyte, o bardzo małej intensywności, piki pochodzące od palladu świadczą o tym, że katalizator ten zawiera wyłącznie fazę drobnokrystaliczną, która dopiero po spieczeniu daje krystality o zdecydowanie niższej dyspersji (podobne do krystalitów zawartych w katalizatorze **B**).

W czasie preparatyki nośnikowych katalizatorów bimetalicznych metodą redoksowego osadzania złota na palladzie sprawdzono, jakie będą rezultaty tej metody w przypadku katalizatorów różniących się tak bardzo pod względem dyspersji palladu na nośniku, jak to ma miejsce w przypadku katalizatorów **A** i **B**.



Rys. 32. Profile dyfrakcyjne katalizatorów serii A i B po redukcji.
 Warunki redukcji: 3 godziny w temp. 400°C, w przepływie mieszaniny 10% H₂/Ar (25 cm³/min.)

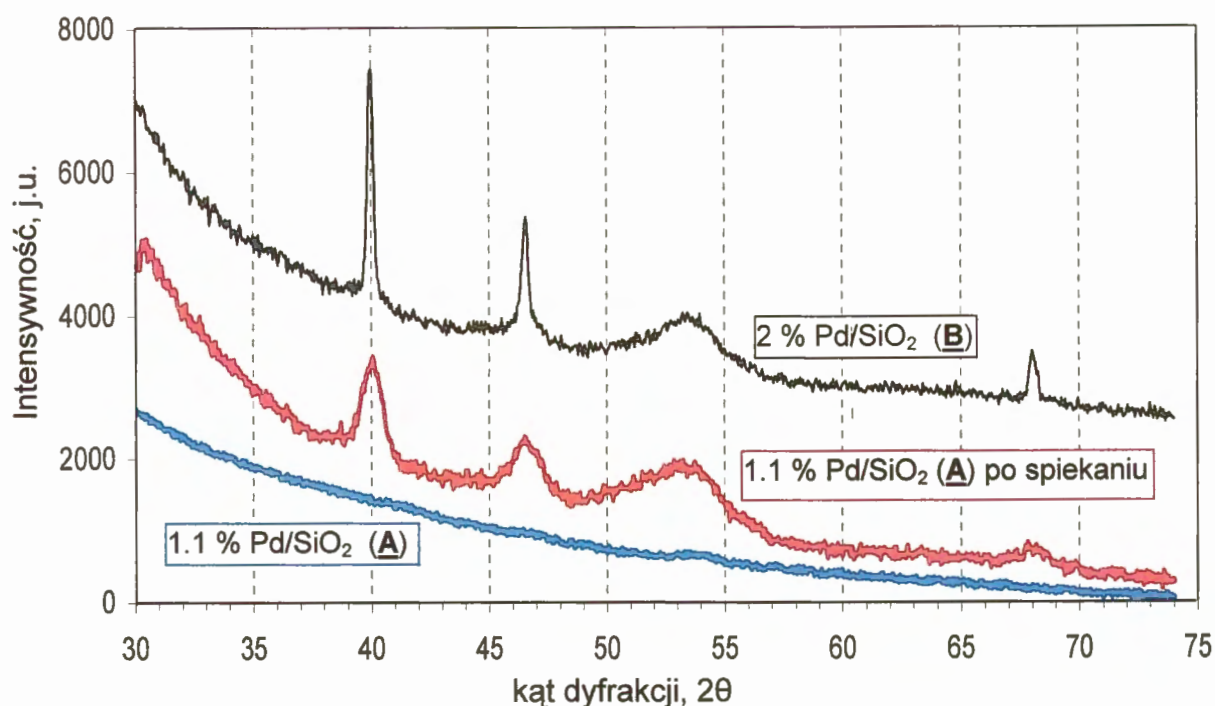
Tabela 9. Wyniki badań chemisorpcyjnych, dyfrakcyjnych oraz TPDH katalizatorów preparowanych na SiO₂.

katalizator	chemisorpcja		analiza XRD skład fazowy i wielkość krystalitów ^b	TPDH: H/Pd ^c w fazie β-Pd(Au)H
	D _H dyspersja palladu ^a	d _{Pd} wielkość cząstek Pd nm		
A 1.1 % Pd/SiO ₂				
redukcja 1 godz.	0.55	2.0	b. rozmyte refleksy palladowe, d _{Pd} < 2 nm	0.03
redukcja 3 godz.	0.48	2.3	j.w.	0.05
A-1 1.33 % Pd ₉₀ Au ₁₀ /SiO ₂				
redukcja 1 godz.	0.10 ₅	10.7	prawie czysta faza Pd + faza ~15 % at. Au;	0.35
redukcja 3 godz.	0.11	10.2	prawie czysta faza Pd + faza ~25% at. Au	0.35
A-2 1.46 % Pd ₈₀ Au ₂₀ /SiO ₂				
redukcja 1 godz.	0.09	12.3	prawie czysta faza Pd (~8 nm) + większa ilość fazy ~32% at. Au (~9 nm)	0.23
redukcja 3 godz.	0.09	13.0	prawie czysta faza Pd (~10 nm) + większa ilość fazy ~37 % at. Au (~15 nm)	0.24
B 2 % Pd/SiO ₂				
redukcja 1 godz.	0.36	3.1	duże krystality Pd (~100 nm) + materiał amorficzny	0.17
redukcja 3 godz.	0.11	3.2	j.w.	0.16
B-1 2.19 % Pd ₉₅ Au ₀₅ /SiO ₂				
redukcja 1 godz.	0.05	22.4	refleks pochodzący od dużych krystalitów Pd nałożony na rozmyty refleks od zdyspergowanej fazy 5 % at. Au	0.41
redukcja 3 godz.	0.05	22.4	j.w.	0.42
B-2 2.22 % Pd ₈₀ Au ₂₀ /SiO ₂				
redukcja 1 godz.	0.00 ₅	224.0	duże krystality prawie czystego Pd (~8 % at. Au) + faza ~60 % at. Au + faza ~37 % at. Au	0.26
redukcja 3 godz.	0.00 ₃	373.0	duże krystality prawie czystego Pd (~1.5 % at. Au) + bardziej rozproszona faza ~25 % at. Au	0.24
B-3 2.70 % Pd ₆₀ Au ₄₀ /SiO ₂				
redukcja 1 godz.	0.00 ₃	373.0	duże krystality prawie czystego Pd + dwie bardziej rozproszone fazy zawierające ~45 i ~55 % at. Au	0.22
redukcja 3 godz.	0.00 ₂	560.0	mała ilość dużych krystalitów prawie czystego Pd + dwie bardziej rozproszone fazy zawierające ~25 i ~50 % at. Au	0.17

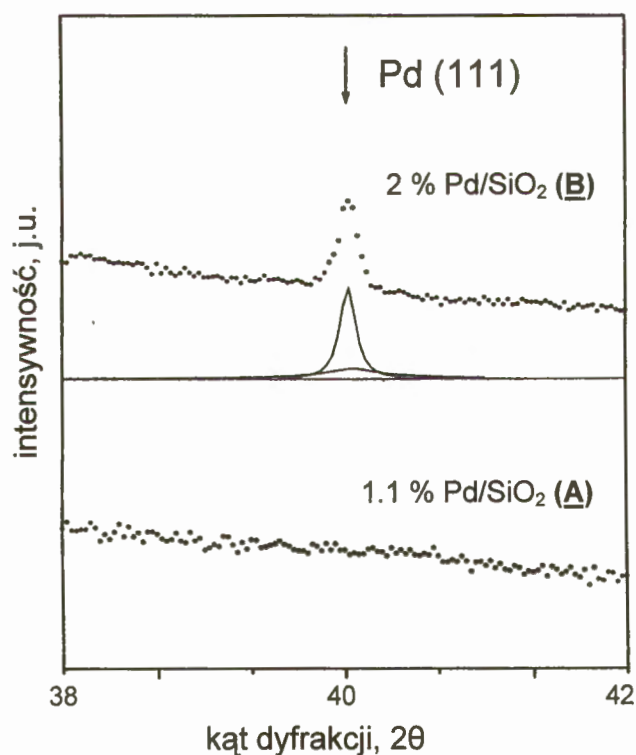
^a dyspersja palladu określona za pomocą chemisorpcji wodoru

^b wielkość krystalitów obliczano z poszerzenia linii dyfrakcyjnych (111), a skład stopu Pd-Au obliczano ze zmiany stałej sieciowej, przy założeniu stosowalności prawa Vegarda

^c ilość moli wodoru wydzielona podczas rozkładu fazy β-Pd lub β-(Pd+Au) w przeliczeniu na 1 mol Pd



Rys. 33. Widma rentgenowskie katalizatora A (po preparatyce i po obróbce spiekającej krystalizacji Pd) oraz katalizatora B (po preparatyce).



Rys. 34. Widma XRD katalizatorów 1.1% Pd/SiO₂ (A) i 2% Pd/SiO₂ (B).

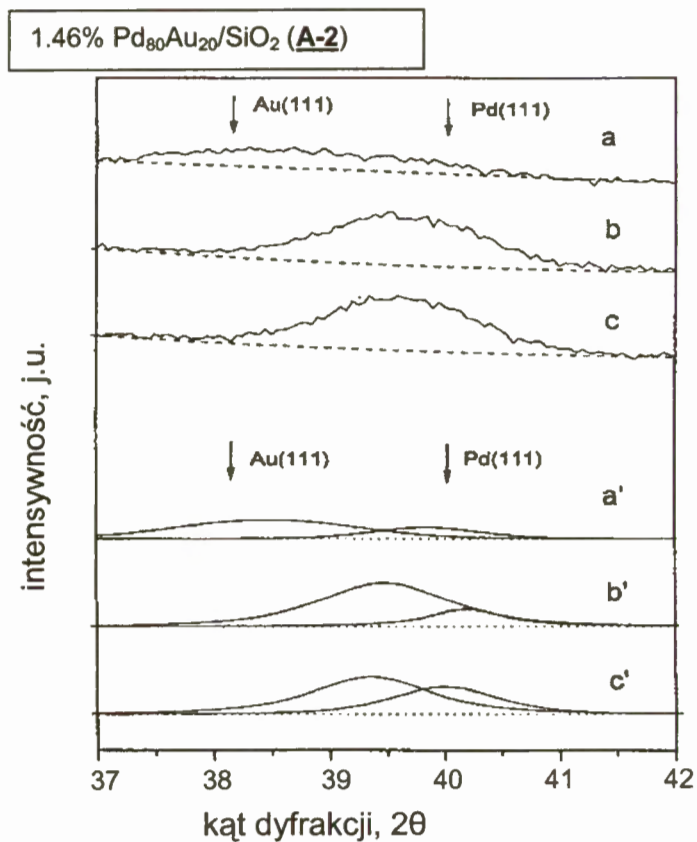
W przypadku 2% Pd/SiO₂ sekcja górna pokazuje dane eksperymentalne, a sekcja dolna rozkład profilu dyfrakcyjnego na dwa profile składowe, dzięki zastosowaniu funkcji analitycznej Pearson VII.

Następne dwa rysunki przedstawiają fragmenty profili dyfrakcyjnych w zakresie kątów dyfrakcji $2\theta = 37 \div 42$ (a więc w obszarze występowania refleksów (111) palladu i złota) katalizatorów 1.46 % Pd₈₀Au₂₀/SiO₂ (**A-2**) (rys. 35) i 2.22 % Pd₈₀Au₂₀/SiO₂ (**B-2**) (rys. 36). Na rysunkach tych obok danych eksperymentalnych z pomiarów XRD, pokazane są rozkłady profili rentgenowskich na sumę funkcji analitycznych typu Pearson VII, dopasowanych metodą najmniejszych kwadratów. Taki rozkład dyfraktogramów na kilka składowych okazał się użyteczną metodą oceniania składu fazowego. Pozwoliło to na wyciąganie wniosków dotyczących nie tylko obecności w fazie stopowej krystalitów o zróżnicowanej wielkości, ale też istnienia faz o różnej zawartości złota i palladu.

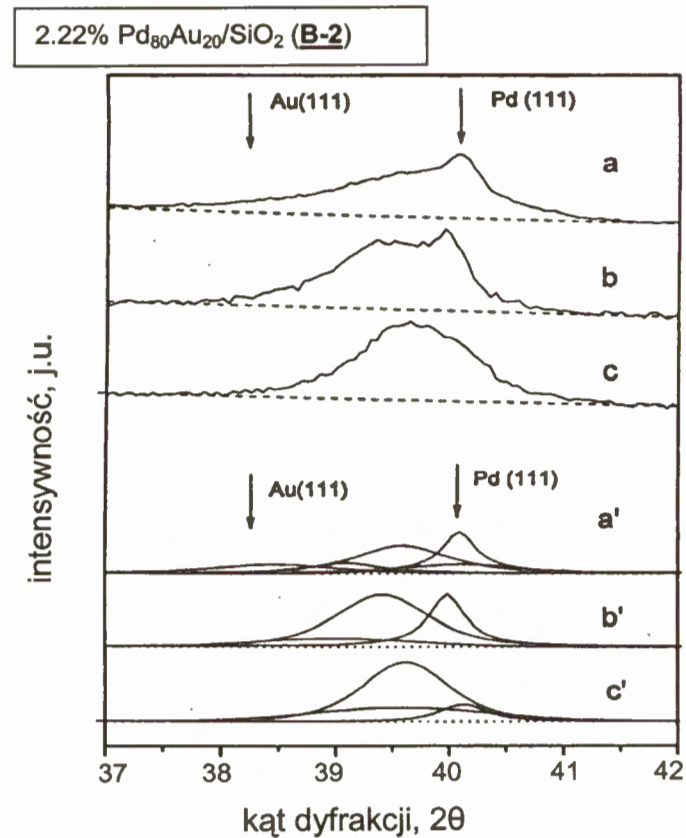
Jak wykazano we wcześniejszych pracach^{66,79,221,230}, w czasie reakcji hydroodchlorowania CCl₂F₂ na nośnikowych katalizatorach palladowych zachodzi zjawisko wbudowywania węgla w sieć krystaliczną palladu. Przedstawione na rys. 37 profile dyfrakcyjne katalizatora 1.46 % Pd₈₀Au₂₀/SiO₂ (**A-2**) po różnych etapach jego traktowania potwierdzają występowanie tego zjawiska także w przypadku bimetalicznych katalizatorów Pd-Au. Oznaczone na rysunku literami a, b, c i d profile odnoszą się do katalizatora po wymienionych poniżej, następujących po sobie etapach:

- a - po 3 godzinnej redukcji w mieszaninie 10 % H₂/He w temperaturze 400°C
- b - po 20 godzinnej reakcji hydroodchlorowania CCl₂F₂ w temperaturze 180°C
- c - po częściowej regeneracji wodorem (0.5 godziny, 200°C) katalizatora po reakcji
- d - po dodatkowej temperaturowo-programowanej (z szybkością 8°/min) redukcji katalizatora wodorem do 350°C.

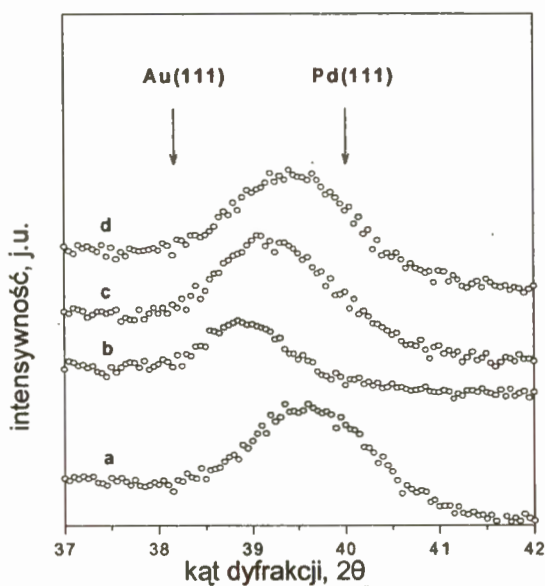
W przypadku zredukowanego katalizatora (profil a) położenie refleksu (111) jest charakterystyczne dla stopu Pd-Au (patrz wcześniejsza praca²⁷⁰). Reakcja hydroodchlorowania CCl₂F₂ powoduje nawęglanie fazy metalicznej katalizatora i przesunięcie tego refleksu w stronę niższych kątów (profil b). Następujące po sobie dwa etapy regeneracji użytego do reakcji katalizatora wodorem powodują stopniowy powrót (profile c i d) refleksu (111) do położenia charakterystycznego dla świeżo zredukowanego katalizatora. Wyniki badań dotyczące zjawiska wbudowywania się węgla w sieć krystaliczną palladu w czasie reakcji hydroodchlorowania CCl₂F₂ i tworzenia roztworu stałego palladu i węgla²⁷¹ będą przedstawione szerzej w p. 5.5.



Rys. 35. Sekcja górna - profile XRD katalizatora **A-2**: a - po preparatyce; b - po 1 godzinnej redukcji; c - po 3 godzinnej redukcji; sekcja dolna - a', b', c' - rozkłady profili a, b, c funkcją Pearson VII.



Rys. 36. Sekcja górna - profile XRD katalizatora **B-2**: a - po preparatyce; b - po 1 godzinnej redukcji; c - po 3 godzinnej redukcji; sekcja dolna - a', b', c' - rozkłady profili a, b, c funkcją Pearson VII.



Rys. 37. Profile XRD katalizatora 1.46 % $\text{Pd}_{80}\text{Au}_{20}/\text{SiO}_2$ (A-2): a - po redukcji w 400°C ; b - po reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 ; c - po regeneracji wodorem w 200°C katalizatora po reakcji; d - po dodatkowej regeneracji katalizatora wodorem (do 350°C).

5.1.5. Wyniki badań katalizatorów preparowanych na SiO_2 w reakcjach – sondach katalitycznych

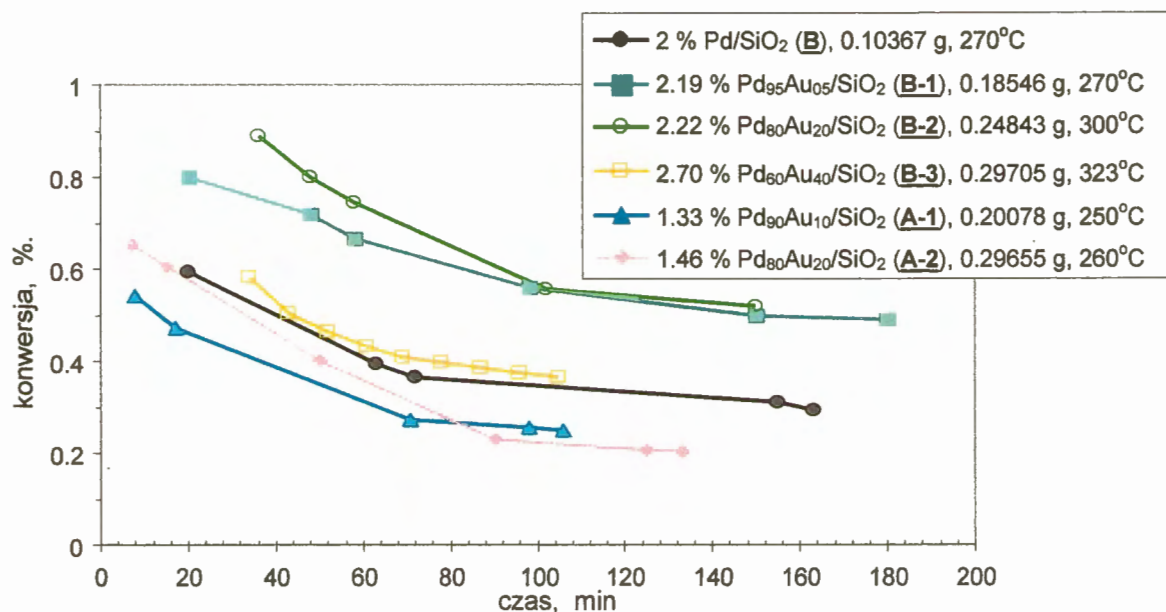
W tej części pracy zostaną przedstawione wyniki badań dwóch reakcji przeprowadzanych z udziałem katalizatorów palladowych i palladowo-złotych, osadzonych na krzemionce: katalitycznej konwersji 2,2-dimetylopropanu (neopentanu) oraz hydroodchlorowania dichlorodifluorometanu (freonu CFC-12).

5.1.5.1. Katalityczna konwersja neopentanu

We wcześniejszych pracach^{259, 272} stwierdzono, że w przypadku katalizatorów palladowych reakcja konwersji neopentanu jest stosunkowo mało wrażliwa strukturalnie, a więc jej przebieg nie zależy w istotny sposób od wielkości cząstek palladu. Badania⁸ katalitycznych właściwości serii katalizatorów 2 % $\text{Pd}_y\text{Au}_{100-y}/\text{SiO}_2$ pokazały, że zmieniały się one nieznacznie ze zmianą składu bimetalu Pd-Au. Okazało się, że zastosowana metoda preparatyki (koimpregnacja kapilarna) prowadzi do otrzymania stopów o niedostatecznym wymieszaniu składników. Z drugiej strony stwierdzono¹²⁸, że w przypadku dobrze zhomogenizowanych filmów Pd-Au dodatek złota powoduje efekt synergetyczny w reakcji izomeryzacji neopentanu (w przebiegu zależności aktywność katalityczna – skład stopu występuje wyraźne maksimum). W związku z powyższymi faktami doświadczalnymi

uzasadnione było przypuszczenie, że reakcja katalitycznej konwersji neopentanu może zostać użyta jako sonda chemiczna do oceny zestopowania fazy metalicznej katalizatorów bimetalicznych palladowo-złoty.

Na rys. 38 przedstawiono zmiany konwersji podczas stabilizacji katalizatorów w warunkach reakcji. Masy katalizatorów oraz temperaturę reakcji dobierano w ten sposób, aby dla katalizatorów o różnej aktywności uzyskiwać podobne i jednocześnie względnie niskie stopnie konwersji (na poziomie poniżej 1 %).



Rys. 38. Zmiany konwersji podczas reakcji neopentanu z wodorem na katalizatorach preparowanych na SiO₂. Warunki prowadzenia reakcji: neopentan / H₂ = 0.1, temperatury reakcji i masy katalizatorów podane w legendzie wykresu.

W tab. 10 przedstawiono wyniki konwersji neopentanu z wodorem. W tabeli tej zawarte są wyniki eksperymentalne uzyskane w trakcie obniżania temperatury po osiągnięciu stabilnej konwersji przy najwyższej temperaturze reakcji. Znajomość stopni konwersji dla różnych temperatur pozwoliła na wyznaczenie wartości energii aktywacji.

Zawarte w tab. 10 wartości $S_{C<5}$ oraz S_{izom} oznaczają odpowiednio sumaryczną selektywność do wszystkich produktów hydrogenolizy oraz selektywność w kierunku izomeryzacji neopentanu (suma selektywności do *izo-* i *n-*pentanu). Współczynnik fragmentacji ζ , charakteryzujący głębokość hydrogenolizy, został zdefiniowany w punkcie 4.3.1.2.

Tabela 10. Konwersja neopentanu na katalizatorach palladowych i palladowo-złotyach preparowanych na SiO₂.

katalizator czas redukcji ^a masa katalizatora	T _{reakcji} °C	konwersja (α) %	TOF, 1/s	selektywność %		współcz. fragmentacji ζ	E _A , kJ/mol
				S _{C<5}	S _{Izom}		
A-1 1.33 % Pd ₉₀ Au ₁₀ /SiO ₂ red. 1 godz. m _k = 0.20078 g	265	1.21	2.33*10 ⁻³	80.1	19.9	2.13	260 ± 8
	260	0.66	1.26*10 ⁻³	72.8	27.2	2.11	
	250	0.20	3.83*10 ⁻⁴	66.8	33.2	2.06	
A-1 1.33 % Pd ₉₀ Au ₁₀ /SiO ₂ red. 3 godz. m _k = 0.19920 g	261	0.79	1.44*10 ⁻³	76.1	23.9	2.11	258 ± 3
	250	0.25	4.66*10 ⁻⁴	69.2	30.8	2.06	
	240	0.08	1.42*10 ⁻⁴	69.5	30.5	2.00	
A-2 1.46 % Pd ₈₀ Au ₂₀ /SiO ₂ red. 1 godz. m _k = 0.29655 g	270	0.87	1.42*10 ⁻³	81.3	18.7	2.14	236 ± 11
	260	0.31	5.02*10 ⁻⁴	74.9	25.1	2.09	
	251	0.13	2.12*10 ⁻⁴	75.4	24.6	2.06	
A-2 1.46 % Pd ₈₀ Au ₂₀ /SiO ₂ red. 3 godz. m _k = 0.30165 g	275	0.70	1.19*10 ⁻³	75.5	24.5	2.19	199 ± 4
	270	0.47	8.02*10 ⁻⁴	72.1	27.9	2.15	
	260	0.20	3.47*10 ⁻⁴	69.5	30.5	2.10	
B 2 % Pd/SiO ₂ ^b red. 3 godz. m _k = 0.10367 g	283	0.67	4.34*10 ⁻³	65.0	35.0	2.06	321 ± 4
	276	0.26	1.71*10 ⁻³	61.2	38.8	2.05	
	271	0.14	9.26*10 ⁻⁴	61.0	39.0	2.01	
B-1 2.19 % Pd ₉₅ Au ₀₅ /SiO ₂ red. 1 godz. m _k = 0.18546 g	270	1.05	2.49*10 ⁻³	75.8	24.2	2.30	284 ± 2
	263	0.47	1.11*10 ⁻³	72.8	27.2	2.28	
	256	0.20	4.72*10 ⁻⁴	71.7	28.3	2.16	
B-1 2.19 % Pd ₉₅ Au ₀₅ /SiO ₂ red. 3 godz. m _k = 0.17928 g	280	1.69	4.17*10 ⁻³	74.4	25.6	2.08	287 ± 4
	270	0.52	1.27*10 ⁻³	64.7	35.3	2.06	
	260	0.17	4.21*10 ⁻⁴	63.8	36.2	2.03	
B-2 2.22 % Pd ₈₀ Au ₂₀ /SiO ₂ red. 1 godz. m _k = 0.24843 g	306	0.79	1.83*10 ⁻²	71.9	28.1	2.08	145 ± 10
	293	0.39	8.98*10 ⁻³	74.0	26.0	2.07	
	284	0.29	5.32*10 ⁻³	76.7	23.3	2.06	
B-2 2.22 % Pd ₈₀ Au ₂₀ /SiO ₂ red. 3 godz. m _k = 0.21107 g	300	1.13	5.15*10 ⁻²	65.1	34.9	2.09	173 ± 6
	290	0.62	2.85*10 ⁻²	63.7	36.3	2.08	
	280	0.37	1.66*10 ⁻²	67.0	33.0	2.06	
B-3 2.70 % Pd ₆₀ Au ₄₀ /SiO ₂ red. 1 godz. m _k = 0.29705 g	323	0.35	1.44*10 ⁻²	59.3	40.7	2.08	181 ± 3
	313	0.19	7.90*10 ⁻³	58.0	42.0	2.04	
	303	0.10	4.18*10 ⁻³	57.7	42.3	2.03	
B-3 2.70 % Pd ₆₀ Au ₄₀ /SiO ₂ red. 3 godz. m _k = 0.30300 g	340	0.47	2.82*10 ⁻²	58.6	41.4	2.15	166 ± 3
	330	0.29	1.74*10 ⁻²	54.0	46.0	2.11	
	320	0.16	9.92*10 ⁻³	51.5	48.5	2.08	

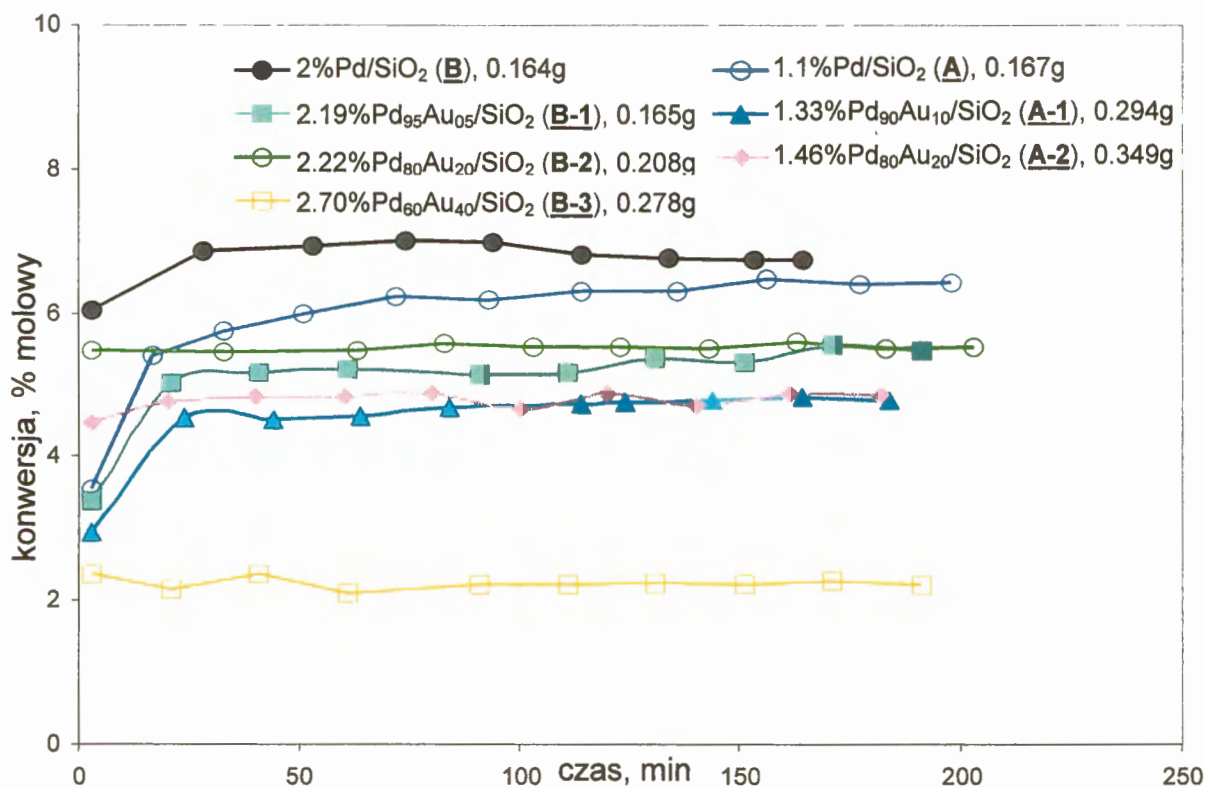
^a redukcja w przepływie mieszaniny 10 % H₂/Ar, 400°C, 25 cm³/min

^b wilgotny katalizator redukowany 3 godziny w przepływie mieszaniny 10 % H₂/Ar, 400°C, 25 cm³/min

5.1.5.2. Katalityczne hydroodchlorowanie freonu CFC-12

W tej części pracy zostaną przedstawione wyniki badań reakcji hydroodchlorowania freonu CFC-12 na katalizatorach Pd/SiO₂ i Pd-Au/SiO₂.

W tab. 11 i 12 przedstawiono wyniki pomiarów katalitycznych, otrzymane na podstawie analiz chromatograficznych składu gazów poreakcyjnych. Jak widać z danych zamieszczonych w tabelach oraz z rys. 39, stabilną konwersję uzyskiwano dla wszystkich katalizatorów osadzonych na krzemionce po stosunkowo krótkim czasie.



Rys. 39. Zmiany konwersji w czasie reakcji hydroodchlorowania CCl₂F₂ na katalizatorach serii A i B. Warunki prowadzenia reakcji: temperatura 180°C, CCl₂F₂/H₂ = 0.1.

Głównymi produktami reakcji były CH₂F₂ (pożądany produkt reakcji) oraz CH₄ – ich ilości stanowiły razem > 95 % produktów. W znacznie mniejszych ilościach (≤ 4 %) występował CHClF₂. Ilość wszystkich innych produktów reakcji (CHF₃, CClF₃, CHF₂CHF₂, C₂H₆) była obserwowana na poziomie 0.5%.

Z uwagi na fakt, że obecność złota w katalizatorach palladowo-złotychnie znacznie zaniża wyniki pomiaru dyspersji palladu metodą chemisorpcji wodoru (p. rozdz. 5.1.2), zdecydowano nie obliczać dla omawianej reakcji wartości TOF (bazującej na stosunku H/Pd). Podane w tab. 11 i 12 aktywności katalityczne obliczono jako mole przereagowanego CCl₂F₂ na gram palladu i sekundę, przy czym przedstawiono jedynie wartości aktywności katalizatorów po stabilizacji ich własności katalitycznych w temperaturze 180°C.

Tabela 11. Hydroodchlorowanie freonu CFC-12 na katalizatorach serii A: selektywność do produktów, konwersja, aktywność i pozorna energia aktywacji.

czas reakcji (min)	temp. reakcji (°C)	selektywność (%)							konwersja, %	aktywność katalityczna (mol _{CCl₂F₂} ·g ⁻¹ ·s ⁻¹)	E _A , (kJ/mol)
		CH ₄	CHF ₃	CH ₂ F ₂	C ₂ H ₆	CClF ₃	CHClF ₂	C ₂ H ₃ F ₃			
1.1 % Pd/SiO₂ (A), m_k = 0.167 g											
3	180	37.7	0.6	59.0	0.2	0.2	1.5	0.4	3.56		
17	180	44.5	0.5	52.9	0.1	0.2	1.5	0.3	5.41		
33	180	47.7	0.5	50.0	0.1	0.2	1.5	0.2	5.74		
51	180	50.2	0.5	47.3	0.1	0.2	1.5	0.3	6.00		
72	180	51.5	0.5	46.0	0.1	0.1	1.5	0.3	6.24		
93	180	52.0	0.5	45.4	0.1	0.1	1.5	0.3	6.18		
114	180	52.2	0.5	45.1	0.1	0.1	1.5	0.3	6.29		
136	180	51.8	0.5	45.4	0.1	0.2	1.5	0.3	6.30		
156	180	51.8	0.5	45.4	0.1	0.2	1.5	0.3	6.48		
177	180	51.3	0.5	45.8	0.1	0.2	1.5	0.4	6.39		
198	180	51.5	0.5	45.6	0.1	0.2	1.5	0.3	6.42		
	180	51.8	0.5	45.8	0.1	0.1	1.5	0.3	6.38	2.29*10 ⁻³	
	170	48.4	0.2	49.9	0.1	0.2	1.6	0.2	4.56	1.61*10 ⁻³	56.2 ± 1.3
	160	45.0	0.1	52.9	0.1	0.2	1.7	0.1	3.20	1.13*10 ⁻³	
1.33 % Pd₉₀Au₁₀/SiO₂ (A-1); m_k = 0.294 g											
3	180	7.4	0.4	84.8	0.2	0.3	6.9	0.0	2.95		
24	180	296	0.3	67.1	0.4	0.2	2.5	0.0	4.53		
44	180	31.8	0.3	64.2	0.5	0.6	2.4	0.1	4.51		
64	180	33.0	0.3	64.0	0.5	0.0	2.1	0.1	4.56		
84	180	32.4	0.3	62.6	0.6	0.1	2.8	0.1	4.69		
114	180	33.6	0.3	63.1	0.5	0.0	2.3	0.1	4.73		
124	180	33.6	0.3	63.2	0.5	0.0	2.2	0.1	4.76		
144	180	33.7	0.3	62.8	0.5	0.1	2.4	0.1	4.78		
164	180	33.8	0.3	63.0	0.5	0.0	2.3	0.1	4.83		
184	180	33.8	0.3	63.0	0.5	0.1	2.3	0.1	4.78		
	180	33.8	0.3	62.9	0.5	0.1	2.3	0.1	4.78	1.23*10 ⁻³	
	170	31.0	0.3	65.8	0.4	0.0	2.6	0.0	3.45	8.81*10 ⁻⁴	57.2 ± 0.6
	160	27.8	0.4	68.7	0.3	0.0	2.7	0.0	2.37	6.07*10 ⁻⁴	
1.46 % Pd₈₀Au₂₀/SiO₂ (A-2); m_k = 0.349 g											
3	180	4.7	0.5	91.4	0.2	0.3	3.0	0.0	4.47		
20	180	9.8	0.4	87.7	0.2	0.3	1.6	0.0	4.75		
40	180	11.0	0.4	86.7	0.2	0.2	1.5	0.0	4.84		
60	180	11.9	0.4	85.9	0.2	0.2	1.5	0.0	4.82		
80	180	12.8	0.4	84.9	0.2	0.2	1.5	0.0	4.87		
100	180	13.1	0.4	84.5	0.2	0.2	1.5	0.0	4.66		
120	180	13.4	0.4	83.2	0.4	0.7	2.0	0.0	4.88		
140	180	13.9	0.4	83.1	0.3	0.8	1.5	0.0	4.70		
161	180	14.2	0.4	82.3	0.4	1.0	1.8	0.0	4.89		
182	180	14.1	0.4	82.5	0.4	1.0	1.6	0.0	4.86		
	180	14.1	0.4	82.6	0.3	0.9	1.7	0.0	4.80	1.04*10 ⁻³	
	170	13.5	0.4	83.7	0.3	0.8	1.5	0.0	3.35	7.21*10 ⁻⁴	60.5 ± 1.0
	160	12.4	0.4	85.3	0.2	0.3	1.4	0.0	2.29	4.96*10 ⁻⁴	

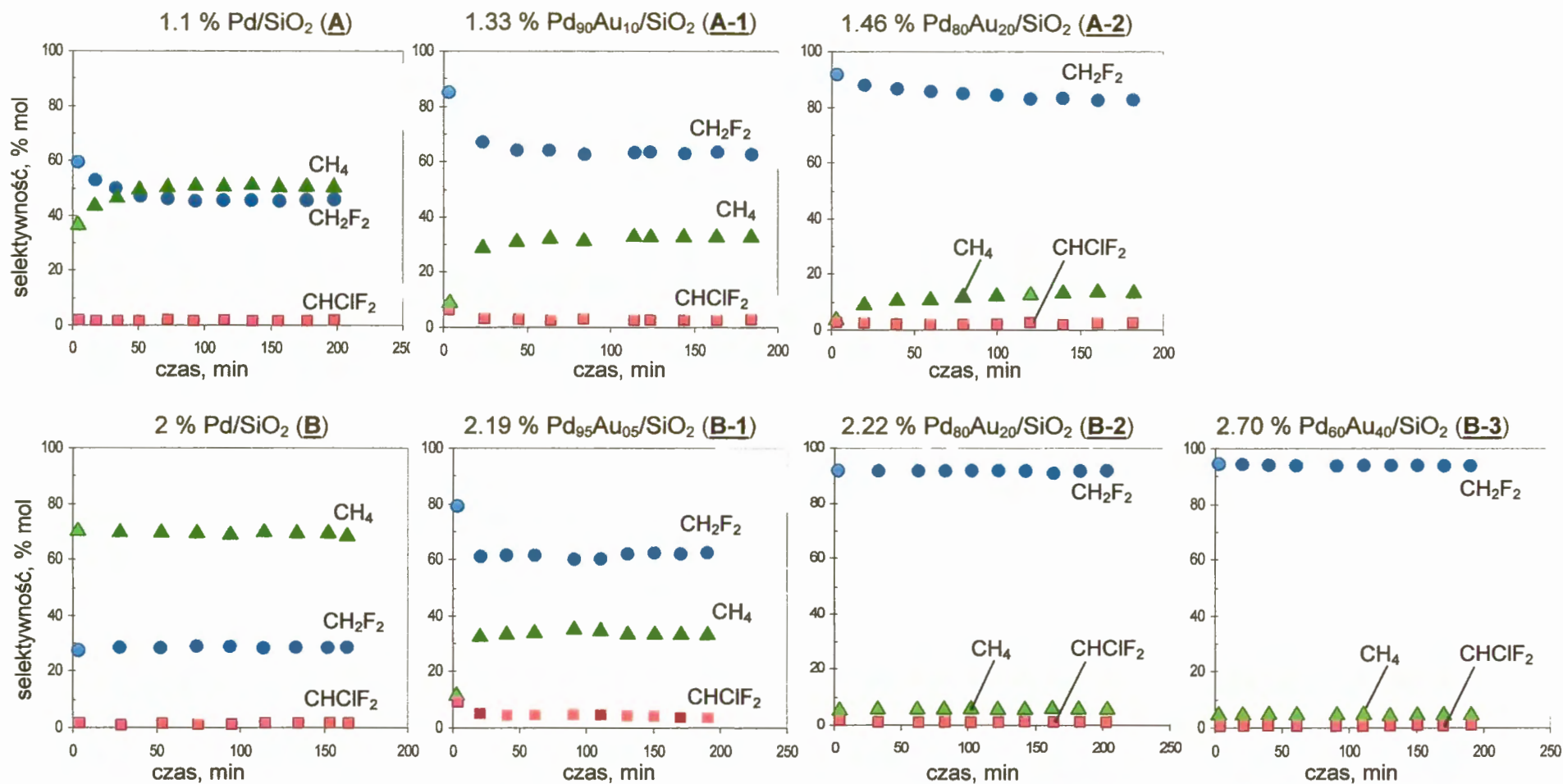
Tabela 12. Hydroodchlorowanie freonu CFC-12 na katalizatorach serii B: selektywność do produktów, konwersja, aktywność i pozorna energia aktywacji.

czas reakcji (min)	temp. reakcji (°C)	selektywność (%)							konwersja, %	aktywność katalityczna ($\text{mol}_{\text{CCl}_2\text{F}_2} \cdot \text{g}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	E_A (kJ/mol)
		CH ₄	CHF ₃	CH ₂ F ₂	C ₂ H ₆	CClF ₃	CHClF ₂	C ₂ H ₃ F ₃			
2 % Pd/SiO₂ (B); m_k = 0.164 g											
3	180	70.7	0.1	27.3	0.8	0.2	0.8	0.0	6.04		
28	180	70.4	0.2	28.1	0.6	0.1	0.6	0.0	6.85		
53	180	70.3	0.1	28.4	0.6	0.0	0.7	0.0	6.93		
74	180	70.1	0.1	28.7	0.6	0.0	0.5	0.0	7.00		
94	180	69.7	0.1	28.5	0.6	0.5	0.7	0.0	6.97		
114	180	70.3	0.1	28.4	0.6	0.1	0.7	0.0	6.82		
134	180	70.0	0.0	28.3	0.6	0.2	0.9	0.0	6.76		
153	180	69.9	0.1	28.4	0.6	0.2	0.9	0.0	6.74		
164	180	69.2	0.0	28.2	0.7	0.4	1.0	0.0	6.75		
	180	69.8	0.1	28.4	0.6	0.4	0.8	0.0	6.84	1.71*10 ⁻³	54.9 ± 1.1
	170	66.9	0.0	30.8	0.5	0.3	1.2	0.0	5.01	1.26*10 ⁻³	
	160	63.9	0.0	34.2	0.3	0.3	1.3	0.0	3.49	8.79*10 ⁻⁴	
2.19 % Pd₉₅Au₀₅/SiO₂ (B-1); m_k = 0.165 g											
3	180	12.1	0.3	78.8	0.0	0.5	8.5	0.0	3.39		
21	179	33.1	0.2	60.9	0.2	1.1	4.5	0.0	5.03		
41	180	34.2	0.2	61.2	0.2	0.2	4.1	0.0	5.17		
61	180	34.4	0.2	61.3	0.2	0.0	4.0	0.0	5.21		
91	180	35.8	0.2	60.1	0.2	0.0	3.8	0.0	5.15		
111	180	35.6	0.2	60.2	0.2	0.0	3.8	0.0	5.18		
131	180	34.2	0.2	62.0	0.2	0.0	3.4	0.0	5.36		
151	180	34.0	0.2	62.2	0.2	0.0	3.4	0.0	5.31		
171	180	34.0	0.2	62.1	0.2	0.1	3.4	0.0	5.55		
191	180	34.2	0.2	62.4	0.2	0.0	3.0	0.0	5.49		
	180	34.6	0.2	61.5	0.2	0.0	3.5	0.0	5.44	1.36*10 ⁻³	57.4 ± 1.1
	170	30.9	0.2	65.4	0.1	0.1	3.3	0.0	3.89	9.80*10 ⁻⁴	
	160	27.7	0.2	68.5	0.1	0.0	3.4	0.0	2.67	6.74*10 ⁻⁴	

c.d. Tab. 12 Hydroodchlorowanie freonu CFC-12 na katalizatorach serii B: selektywność do produktów, konwersja, aktywność i pozorna energia aktywacji

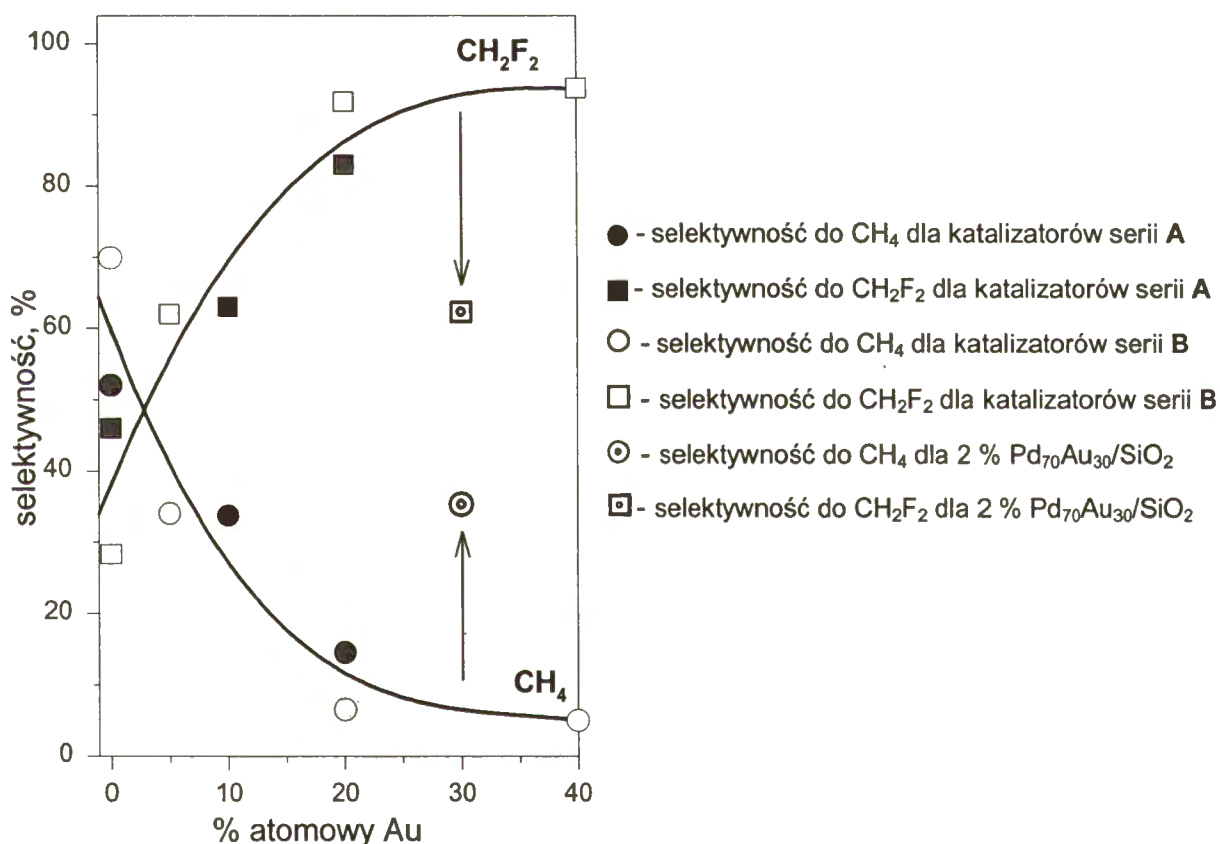
czas reakcji (min)	temp. reakcji (°C)	selektywność (%)							konwersja, %	aktywność katalityczna ($\text{mol}_{\text{CCl}_2\text{F}_2} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	E_A , (kJ/mol)
		CH ₄	CHF ₃	CH ₂ F ₂	C ₂ H ₆	CClF ₃	CHClF ₂	C ₂ H ₃ F ₃			
2.22 % Pd₈₀Au₂₀/SiO₂ (B-2); m_k = 0.208 g											
3	180	6.0	0.5	91.7	0.1	0.2	1.5	0.0	5.48		
33	180	6.3	0.5	92.1	0.2	0.1	0.8	0.0	5.46		
63	180	6.3	0.5	92.1	0.2	0.1	0.8	0.0	5.49		
83	181	6.3	0.5	92.1	0.2	0.1	0.8	0.0	5.57		
103	180	6.4	0.5	92.0	0.2	0.1	0.8	0.0	5.52		
123	180	6.4	0.5	92.0	0.2	0.1	0.8	0.0	5.53		
143	180	6.4	0.5	92.0	0.2	0.1	0.8	0.0	5.51		
163	180	6.6	0.5	91.1	0.3	0.2	0.9	0.0	5.61		
183	180	6.5	0.5	91.9	0.2	0.2	0.8	0.0	5.51		
203	180	6.5	0.5	91.9	0.2	0.2	0.7	0.0	5.54		
	180	6.5	0.5	91.8	0.2	0.2	0.8	0.0	5.54	1.47*10 ⁻³	
	170	5.8	0.5	92.7	0.2	0.2	0.7	0.0	3.87	1.02*10 ⁻⁴	
	160	5.2	0.5	93.3	0.2	0.1	0.7	0.0	2.68	7.10*10 ⁻⁴	59.3 ± 0.8
2.70 % Pd₆₀Au₄₀/SiO₂ (B-3); m_k = 0.278 g											
3	180	5.2	0.1	94.3	0.2	0.2	0.1	0.0	2.36		
21	179	5.4	0.2	94.2	0.2	0.0	0.0	0.0	2.14		
41	181	5.5	0.3	93.8	0.3	0.1	0.1	0.0	2.37		
61	180	5.4	0.5	93.6	0.3	0.1	0.1	0.0	2.09		
91	180	5.3	0.6	93.6	0.3	0.2	0.1	0.0	2.22		
111	180	5.2	0.5	93.5	0.3	0.4	0.2	0.0	2.23		
131	180	5.1	0.5	93.5	0.3	0.4	0.1	0.0	2.25		
151	180	5.2	0.5	93.6	0.3	0.1	0.4	0.0	2.23		
171	180	5.2	0.5	93.6	0.3	0.4	0.1	0.0	2.28		
191	180	5.2	0.5	93.6	0.3	0.1	0.3	0.0	2.23		
	180	5.2	0.5	93.6	0.3	0.3	0.2	0.0	2.24	5.45*10 ⁻⁴	
	170	4.6	0.5	94.7	0.2	0.2	0.2	0.2	1.55	3.84*10 ⁻⁴	
	160	4.3	0.5	95.2	0.1	0.0	0.0	0.0	1.03	2.56*10 ⁻⁴	63.2 ± 1.1

Na rys. 40 przedstawiono zmiany w selektywności do głównych produktów w czasie reakcji hydroodchlorowania CCl₂F₂ na wszystkich katalizatorach palladowych i palladowo-złoty serii A i B. Jak widać z przedstawionych wykresów selektywności te stabilizują się po stosunkowo krótkim czasie (ok. 1 godziny).



Rys. 40. Zmiany selektywności do głównych produktów w czasie reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 na katalizatorach palladowych i palladowo-złoty serii A i B. Warunki prowadzenia reakcji: temperatura 180° , $\text{CCl}_2\text{F}_2 / \text{H}_2 = 0.1$.

Wpływ dodawania złota na właściwości katalityczne wszystkich katalizatorów serii A i B został przedstawiony sumarycznie na rys. 41, na którym skorelowano selektywności do CH_2F_2 (pożądanego produktu reakcji) i do CH_4 (niepożądanego produktu reakcji) z zawartością złota w fazie metalicznej katalizatora. Dla porównania na rysunku uwzględniono selektywności do wymienionych produktów otrzymane dla katalizatora 2% $\text{Pd}_{70}\text{Au}_{30}/\text{SiO}_2^*$, charakteryzującego się niskim stopniem zestopowania fazy metalicznej. Strzałki na rys. 41 obrazują odstępstwa wartości otrzymanych dla tego ostatniego katalizatora od zależności uzyskanych dla katalizatorów obydwu serii A i B, charakteryzujących się dobrym stopniem wymieszania fazy metalicznej. Jak wynika z rys. 41 katalizator 2% $\text{Pd}_{70}\text{Au}_{30}/\text{SiO}_2$ wykazuje własności zbliżone do własności monometalicznych katalizatorów palladowych A i B.

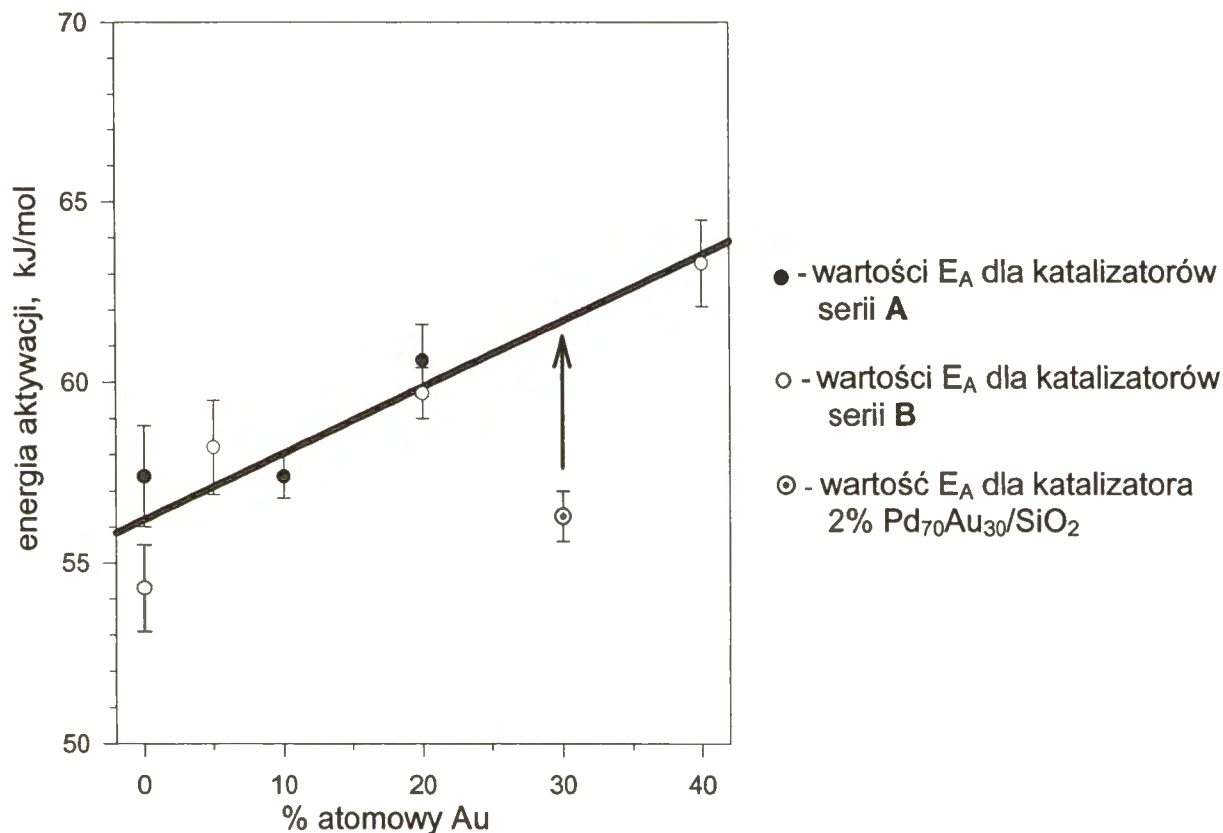


Rys. 41. Wpływ składu nominalnego stopów Pd-Au na selektywność do głównych produktów reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 na katalizatorach palladowych i palladowo-złotych serii A i B.

Warunki prowadzenia reakcji: temperatura 180°C , $\text{CCl}_2\text{F}_2 / \text{H}_2 = 0.1$.

* katalizator opisany w pracy doktorskiej²⁵⁴

Na rys. 42 przedstawiono wpływ składu fazy stopowej Pd-Au w katalizatorach serii A i B na energię aktywacji reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 . Na rysunku tym uwzględniono, w celach porównawczych, wartość energii aktywacji otrzymaną dla katalizatora 2% $\text{Pd}_{70}\text{Au}_{30}/\text{SiO}_2$. Odbiega ona wyraźnie od linii będącej obrazem zależności uzyskanej dla katalizatorów obydwu serii A i B.



Rys. 42. Wpływ składu nominalnego stopów Pd-Au na pozorną energię aktywacji reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 na katalizatorach palladowych i palladowo-złotych serii A i B.

Warunki prowadzenia reakcji: temperatura 180°C , $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{H}_2 = 0.1$.

5.2. Charakteryzacja fizykochemiczna katalizatorów preparowanych na węglu aktywnym *Norit*

5.2.1. Chemisorpcja wodoru i tlenu węgla

Przed pomiarami chemisorpcyjnymi próbki katalizatorów były poddawane standardowej redukcji (przebiegającej wg schematu: 20°C ↗ 400°C, 3 godziny w 400°C) w mieszaninie 10 % H₂/Ar.

Dyspersję palladu (D_H) wyznaczano na podstawie chemisorpcji impulsów H₂ w argonie, w temperaturze 70°C. Dodatkowo dla kilku katalizatorów wykonano pomiary dyspersji metodą chemisorpcji impulsów CO w helu, w temperaturze 20°C (D_{CO}).

Dyspersję palladu obliczano przy założeniu stechiometrii adsorpcji H_{ad} : Pd_s = 1 : 1 oraz CO_{ad} : Pd_s = 1 : 1, gdzie Pd_s jest atomem powierzchniowym palladu. Wyniki pomiarów chemisorpcyjnych są zawarte w tab. 13.

5.2.2. Temperaturowo – programowany rozkład wodorku palladu

Po chemisorpcji wodoru w temp. 70°C, próbki katalizatorów były schładzane w przepływie mieszaniny 10 % H₂/Ar do ok. 20°C, w celu wytworzenia fazy β-Pd(Au)H. Na rys. 43 i 44 przedstawiono widma TPHD katalizatorów palladowych i palladowo-złoty preparowanych różnymi metodami na węglu aktywnym *Norit*. Analiza wykresów pokazanych na tych rysunkach pozwala na wyciągnięcie ilościowych wniosków dotyczących składu i stopnia zestopowania fazy bimetalicznej, a następnie na porównanie wyników z danymi otrzymanymi w trakcie badań rentgenowskich (rozdz. 5.2.3.).

Na rys. 44, dla porównania, zamieszczono również profile TPHD katalizatorów 2 % Pd/MgF₂ i 3.5 % Pd₇₀Au₃₀/MgF₂ (opisanych w pracy doktorskiej²³⁰).

W tabeli 13 podano temperatury rozkładu fazy β-wodorkowej, ilości uwalnianego w czasie tego procesu wodoru w przeliczeniu na 1 atom Pd oraz wnioski dotyczące składu fazy aktywnej katalizatorów wynikające z badań XRD.

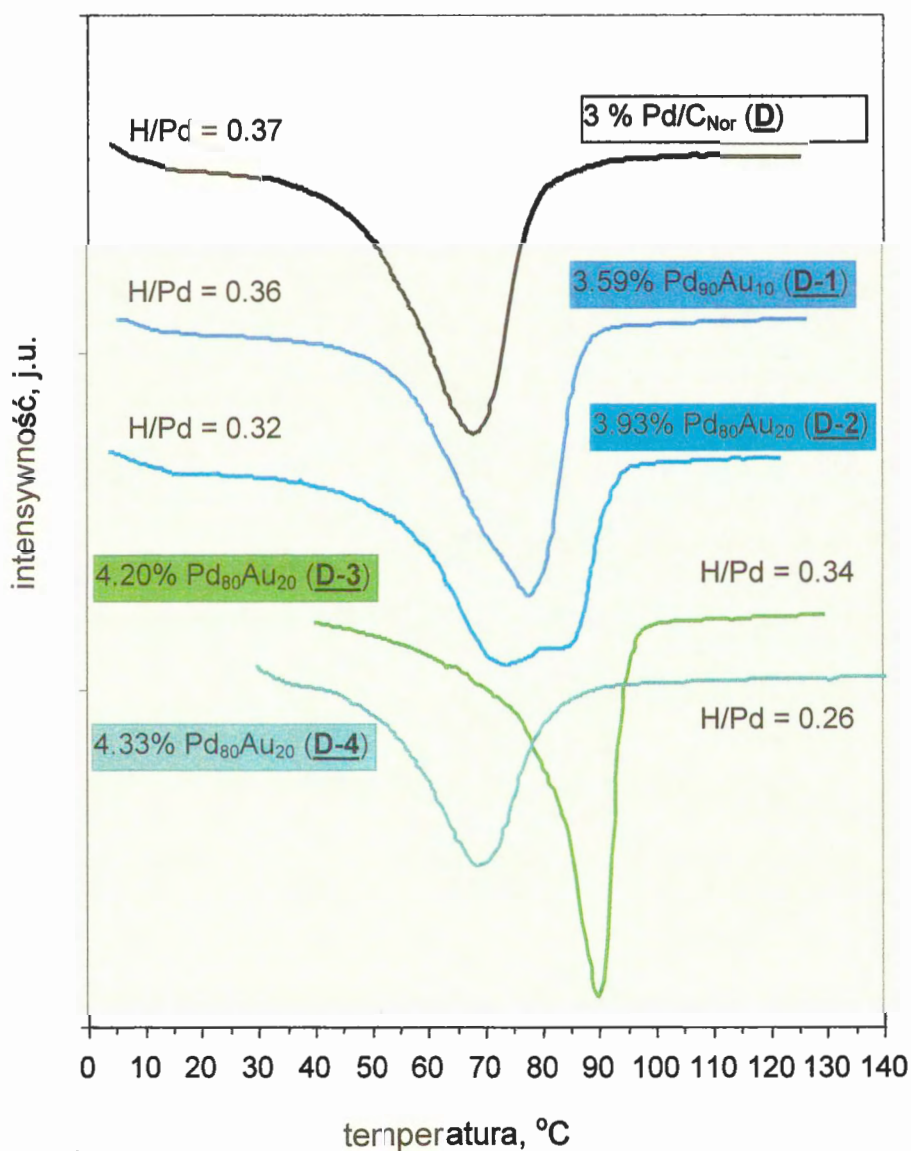
Tabela 13. Wyniki badań chemisorpcyjnych, TPDH i XRD katalizatorów preparowanych na węglu aktywnym Norit.

katalizator	nominalny skład fazy metalicznej			rzeczywista zaw. metalu		pomiar chemisorpcyjne			pomiar TPDH		analiza XRD fazy metalicznej ^c
	% wag.	Pd % at.	Au % at.	Pd % wag.	Au % wag.	D _H	D _{CO}	d _{Pd} ^a nm	t _{min} , °C	H/Pd ^b	
C 2 % Au/C _{Nor}	2.00	0	100	0.00	2.00	brak adsorpcji H ₂ i CO			nie tworzy fazy wodorkowej		duże krystality Au (ok. 28 nm)
C-1 2.30 % Au ₅₀ Pd ₅₀ /C _{Nor}	3.05	50	50	0.50	1.80	adsorpcja H ₂ i CO na zaniechwalnym poziomie			66.8	0.06	Au (21 nm) + Pd (6 nm) + nieznaczna ilość fazy Pd-Au
D 3 % Pd/C _{Nor}	3.00	100	0	3.00	0.00	0.21	0.21	5.2	68.3	0.37	krystality Pd (~3 nm)
D-1 3.59 % Pd ₉₀ Au ₁₀ /C _{Nor}	3.59	90	10	2.98	0.61	0.09	0.11	10.3	78.8	0.36	Pd _{0.90} -Au _{0.10} (~12 nm) + Pd _{0.28} -Au _{0.72}
D-2 3.93 % Pd ₈₀ Au ₂₀ /C _{Nor}	4.33	80	20	2.70	1.23	0.08	0.10	11.2	74.3 81.3	0.32	Pd _{0.54} -Au _{0.46} (~28 nm) + mała ilość Pd _{0.88} -Au _{0.12}
D-3 4.20 % Pd ₈₀ Au ₂₀ /C _{No}	4.33	80	20	2.83	1.37	0.04	-	28.0	90.2	0.34	Pd _{0.40} -Au _{0.60} (~10nm) + krystality Pd (21 nm)
D-4 4.33 % Pd ₈₀ Au ₂₀ /C _{Nor}	4.33	80	20	2.96	1.37	0.19	-	5.9	69.9	0.26	Au (24 nm) + Pd _{0.90} -Au _{0.10} (8 nm)
D-5 4.33% Pd ₈₀ Au ₂₀ /C _{Nor}	4.33	80	20	2.96	1.37	nie badano				Au (19 nm) + Pd _{0.92} -Au _{0.08} (11 nm)	
E 2.58 % Pd ₅₀ Au ₅₀ /C _{Nor}	5.00	50	50	0.88	1.70	adsorpcja H ₂ i CO na zaniechwalnym poziomie			67.6	0.01	Au (17 nm) + drobnokrystaliczna faza Pd-Au
F 5 % Pd ₅₀ Au ₅₀ /C _{Nor}	5.00	50	50	1.75	3.25	adsorpcja H ₂ i CO na zaniechwalnym poziomie			79.4	0.26	Au (21 nm) + Pd (12 nm)

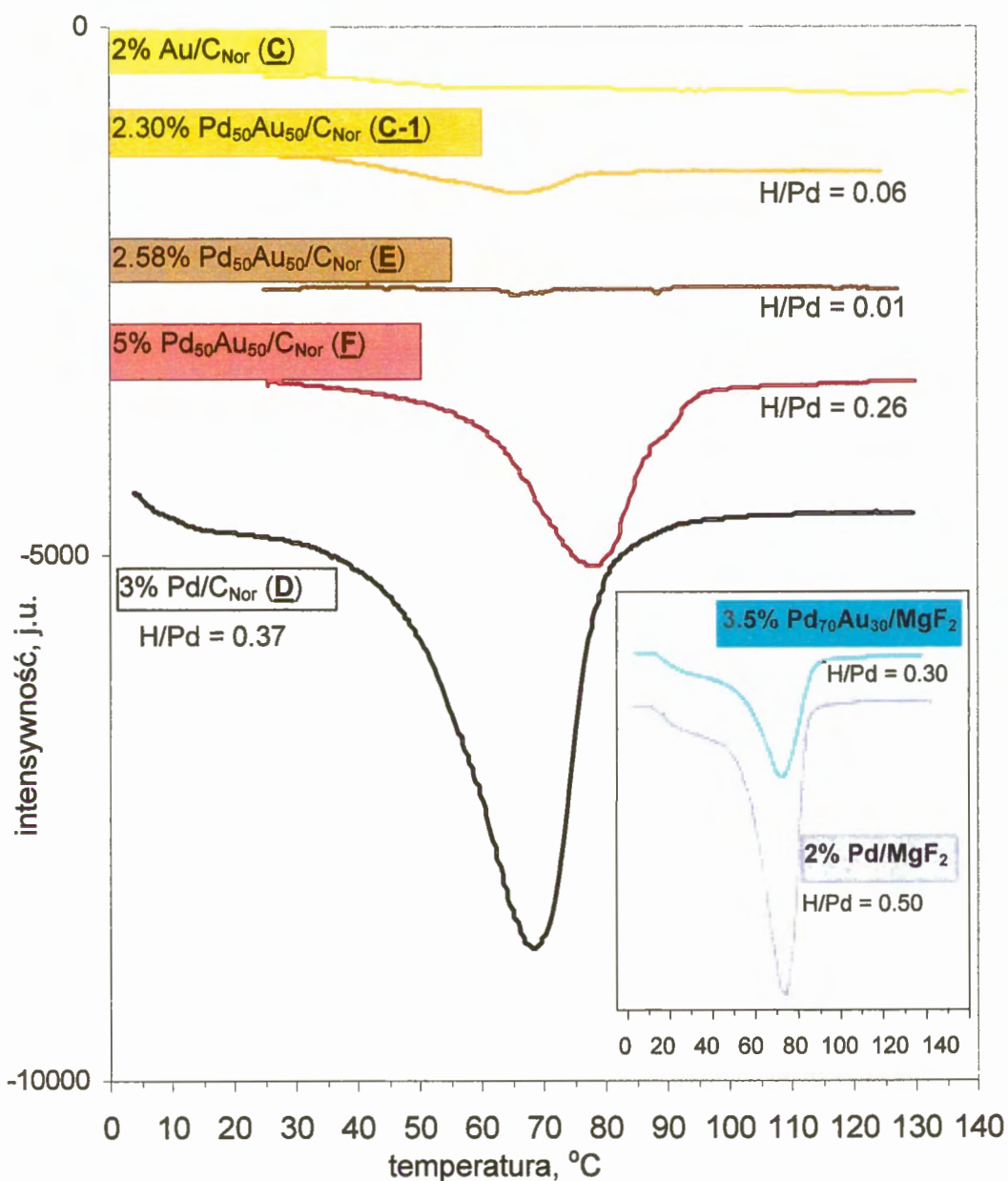
^a wielkości cząstek palladu z chemisorpcji wodoru, $d_{Pd} = 1.12/D_H^{263}$,

^b ilość wodoru wydzielona podczas rozkładu fazy β -Pd(Au)H w przeliczeniu na 1 atom Pd

^c skład atomowy fazy Pd_x-Au_{1-x} obliczany z położenia refleksu (111) fazy fcc metalu



Rys. 43. Profile TPHD katalizatorów Pd-Au/C_{Nor} preparowanych metodą bezpośredniej reakcji redoks (D-1, D-2) i metodą pośredniej reakcji redoks (D-3, D-4) oraz wyjściowego katalizatora 3 % Pd/C_{Nor} (D).

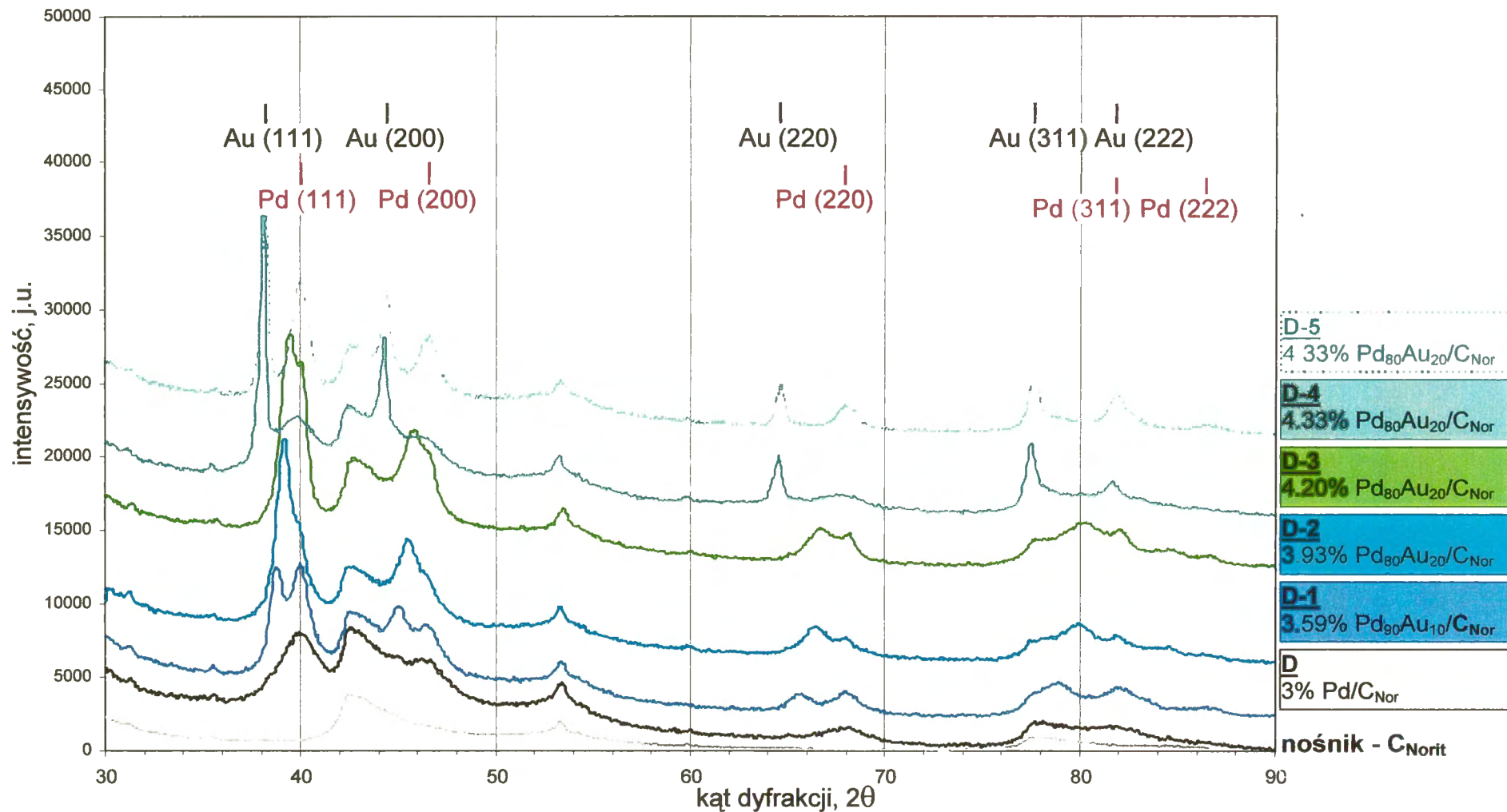


Rys. 44. Porównanie profili TPHD katalizatorów monometalicznych 3 % Pd/C_{Nor} (D) i 2 % Au/C_{Nor} (C) z profilami TPHD katalizatorów bimetalicznych Pd-Au/C_{Nor}. C-1 preparowany metodą bezpośredniej reakcji redoks na bazie katalizatora C, E preparowany metodą koimpregnacji mokrej, F preparowany metodą koimpregnacji kapilarnej. H/Pd oznacza ilość wodoru pochodzącego z rozkładu fazy wodorkowej przypadającą na 1 atom palladu. Wstawka: profile TPHD katalizatorów preparowanych na MgF₂.

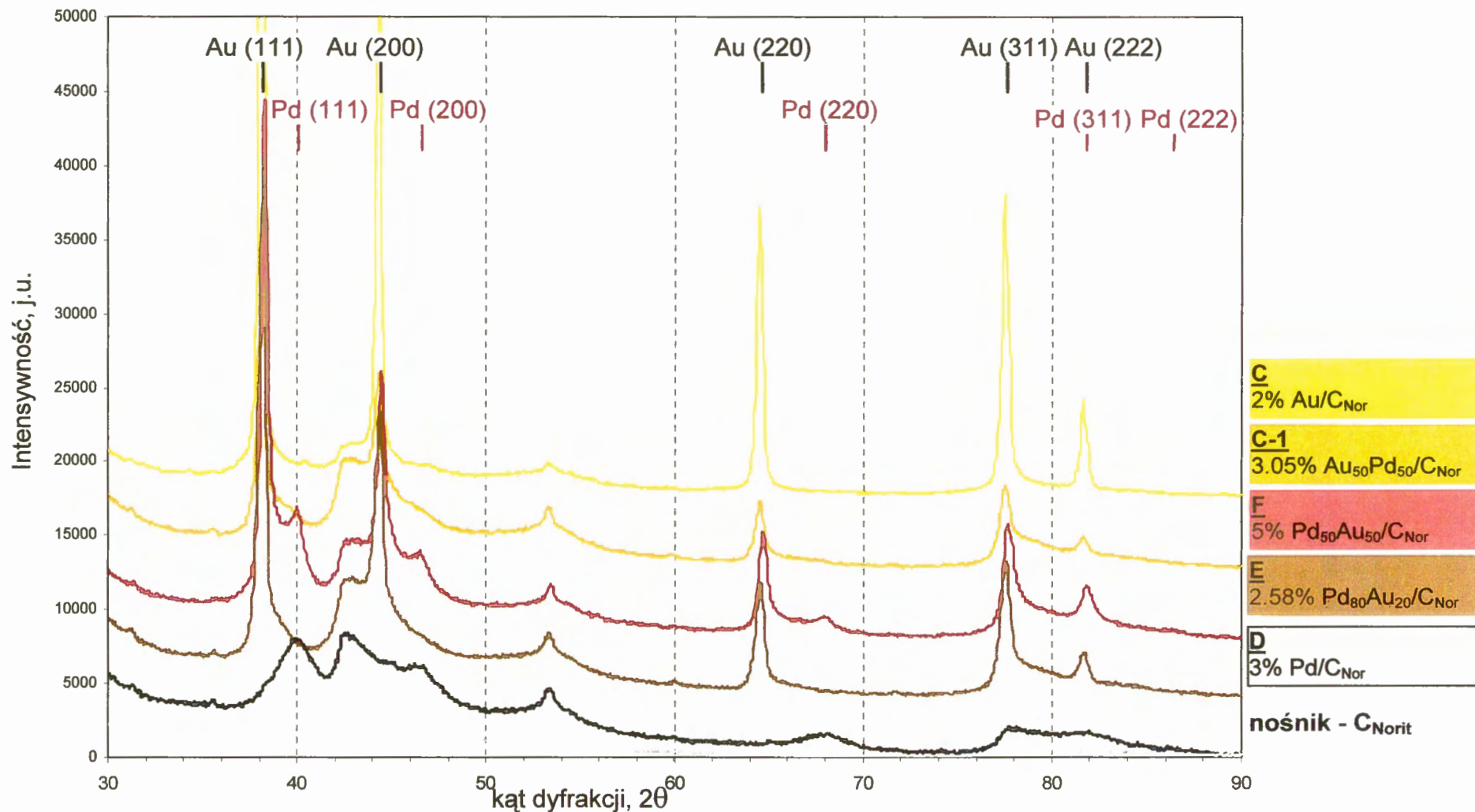
5.2.3. Rentgenowskie badania dyfrakcyjne

Rys. 45 i 46 przedstawiają profile XRD (w zakresie kątów dyfrakcji $2\theta = 30 \div 90^\circ$) nośnika węglowego *Norit* oraz wszystkich preparowanych z jego użyciem, różnymi metodami, katalizatorów Pd/C_{Nor} i Pd-Au/C_{Nor}. Przedstawione na tych rysunkach profile dyfrakcyjne zostały zarejestrowane dla katalizatorów po redukcji w mieszaninie 10 % H₂/Ar w 400°C.

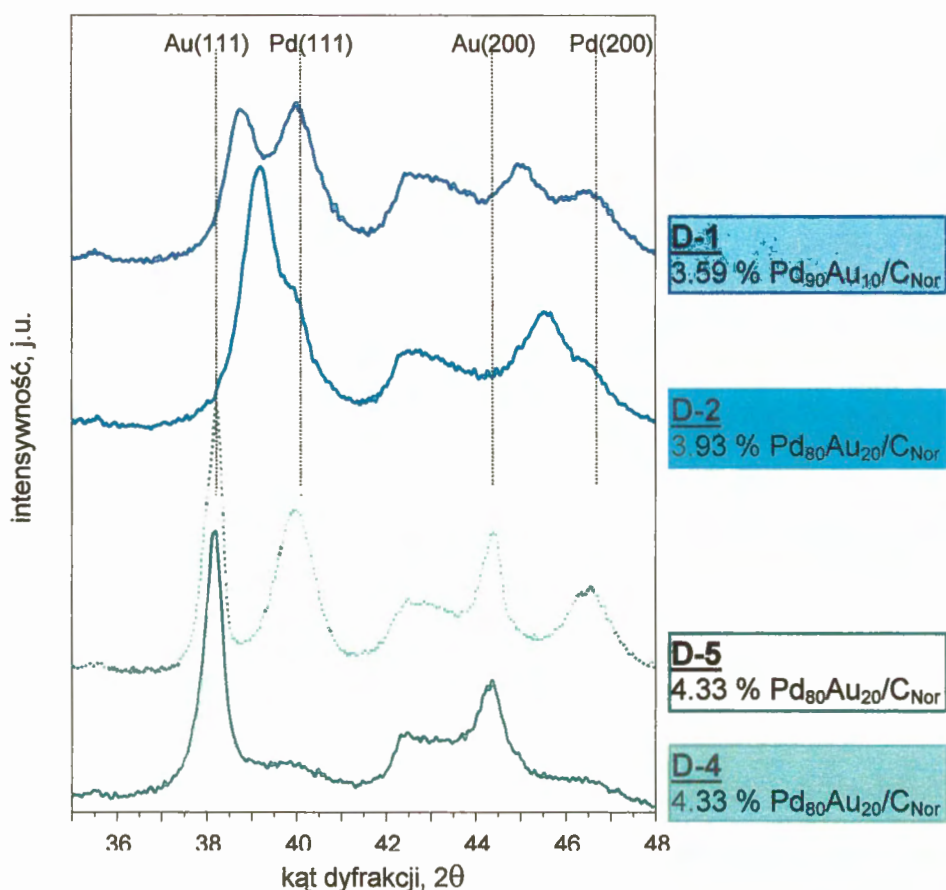
Obliczone z poszerzenia refleksów (111) wielkości krystalitów palladu (ostatnia kolumna w tab. 13) nie są w pełni zgodne z dyspersją obliczoną na podstawie pomiarów chemisorpcyjnych wodoru i tlenku węgla. Może to być spowodowane oddziaływaniem Pd-C. Podobne wyniki zostały otrzymane przez innych badaczy²⁷³. Profile XRD są jednakże bardzo ważnym źródłem informacji dotyczących składu fazy (lub faz) bimetalicznej Pd-Au, znajdującej się na nośniku węglowym. Analizując zamieszczone w tym rozdziale rentgenowskie obrazy dyfrakcyjne możemy ocenić, jak metoda preparatyki katalizatorów wpływa na budowę fazy Pd-Au i na poziom zestopowania obydwu metali, mający kluczowe znaczenie dla właściwości katalitycznych. Szczególnie przydatne dla wyciągnięcia wniosków dotyczących interesującej nas fazy bimetalicznej katalizatorów, były profile XRD w zakresie występowania refleksów (111) i (220). Na rys. 47 porównano dyfraktogramy w zakresie kątów $2\theta = 35 \div 48$ katalizatorów bimetalicznych **D-1** i **D-2** (otrzymanych metodą bezpośredniej reakcji redoks) z dyfraktogramem katalizatora **D-4** (otrzymanego metodą pośredniej reakcji redoks). Na tym samym rysunku zamieszczono również profil dyfrakcyjny katalizatora **D-5**, otrzymanego przez spiekanie w drastycznych warunkach termicznych (N₂, 500°C, 24godziny) katalizatora **D-4**. Wyraźnie widać, że takie traktowanie katalizatora **D-4** nie spowodowało poprawy zestopowania Pd i Au, natomiast spowodowało spiekanie palladu i większe rozseparowanie obydwu metalu, co w konsekwencji znalazło swoje odzwierciedlenie w gorszych własnościach katalizatora w czasie reakcji hydroodchlorowania freonu CFC-12.



Rys. 45. Profile XRD katalizatorów Pd-Au/C_{Nor} preparowanych na bazie katalizatora 3 % Pd/C_{Nor} (**D**). **D-1** i **D-2** - katalizatory preparowane metodą bezpośredniej reakcji redoks, **D-3** i **D-4** - preparowane metodą pośredniej reakcji redoks, **D-5** - katalizator otrzymany przez spiekanie (N₂, 500°C, 24 godz.) katalizatora **D-4**.
Wszystkie profile rejestrowane dla katalizatorów po 3-godzinnej redukcji w 400°C, w mieszaninie 10 % H₂/Ar.



Rys. 46. Profile XRD katalizatorów monometalicznych 3%Pd/C_{Nor} (**D**) i 2%Au/C_{Nor} (**C**) oraz Pd-Au/C_{Nor} preparowanych metodami impregnacyjnymi (**E** - koimpregnacja mokra i **F** - koimpregnacja kapilarna). **C-1** - katalizator otrzymany metodą pośredniej reakcji redoks z katalizatora **C**. Wszystkie profile rejestrowane dla katalizatorów po 3-godzinnej redukcji w 400°C, w mieszaninie 10 % H₂/Ar.



Rys. 47. Porównanie profili XRD katalizatorów preparowanych metodą bezpośredniej reakcji redoks (**D-1**, **D-2**) i katalizatora preparowanego metodą pośredniej reakcji redoks (**D-4**). **D-5** - katalizator otrzymany po spiekaniu katalizatora **D-4** (N_2 , $500^\circ C$, 24 godz.). Wszystkie profile zarejestrowane dla katalizatorów po 3-godzinnej redukcji w $400^\circ C$, w mieszaninie 10 % H_2/Ar .

5.2.4. Wyniki badań katalizatorów preparowanych na węglu aktywnym Norit w reakcji katalitycznego hydroodchlorowania freonu CFC-12

Katalizatory bezpośrednio przed ich zastosowaniem w reakcji katalitycznego hydroodchlorowania CCl_2F_2 były poddawane standardowej redukcji, przebiegającej wg schematu: $20^\circ C \rightarrow 400^\circ C$, 3 godz. $400^\circ C$, w przepływie mieszaniny 10 % H_2/He . Taka sama procedura była stosowana przed pomiarami chemisorpcyjnymi opisanymi w rozdziale 5.2.1.

W tab. 14 przedstawiono wartości selektywności do podstawowych obserwowanych produktów reakcji i stopnie konwersji w czasie stabilizacji katalizatorów w temperaturze $180^\circ C$. Tabela ta zawiera również wartości selektywności i stopnie konwersji uzyskane w warunkach stacjonarnych pracy katalizatorów dla temperatur 180, 170, 160 i $150^\circ C$, a także obliczone z równania Arrheniusa pozorne energie aktywacji (E_a) oraz aktywności

katalityczne, wyrażone jako TOF. Ponieważ po ok. 2 godzinach reakcji wszystkie katalizatory preparowane na węglu aktywnym *Norit* wykazywały stabilne właściwości i w ciągu następnych kilkunastu godzin obserwowano jedynie bardzo nieznaczne zmiany, w tab. 14 zamieszczono dane dotyczące tylko początkowych godzin trwania reakcji oraz dane dotyczące stanu stacjonarnego pracy katalizatorów.

Powtarzalność wyników sprawdzono prowadząc pomiary katalityczne na kilku próbkach katalizatora 3 % Pd/C_{Norit} i uzyskano dobrą ($\pm 1\%$ w przypadku selektywności do CH₂F₂ i CH₄) lub zadowalającą ($\pm 15\%$ w przypadku aktywności) zgodność wyników eksperymentalnych. Pomiary katalityczne prowadzone były z coraz bardziej rozdrobnionymi próbkami katalizatora 3 % Pd/C_{Norit}. Badania wykazały bardzo nieznaczny wpływ wielkości ziaren katalizatora na poziom konwersji i selektywności, co sugeruje brak występowania procesu dyfuzji wewnętrznej.

Na rys. 48 przedstawiono przebieg zmian stopnia konwersji w czasie trwania reakcji w temperaturze 180°C dla wszystkich katalizatorów preparowanych na węglu aktywnym *Norit*.

Na rys. 49 i 50 przedstawiono przebieg zmian selektywności do głównych produktów hydroodchlorowania CCl₂F₂, tzn. do CH₂F₂ (produktu pożądanego), CH₄ (produktu niepożądanego) oraz do CHClF₂ (produktu częściowego odchlorowania) w czasie trwania reakcji. Dla przejrzystości przedstawionych wykresów nie pokazano zmian selektywności dla innych produktów (tzn. C₂H₆, CClF₃, CHF₃, CH₃Cl i C₂H₃F₃), występujących w znacznie mniejszych ilościach. Sumaryczna selektywność do wymienionych produktów zazwyczaj była < 1%. Analiza rys. 49 i 50 pozwala na prześledzenie wpływu promotowania złotem katalizatorów Pd/C_{Nor} na ich właściwości katalityczne, przy czym istotna jest metoda wprowadzania złota do tych katalizatorów. Jeżeli preparatyka prowadziła do otrzymania katalizatorów, w których aktywna faza bimetaliczna Pd-Au charakteryzowała się wyższym poziomem zestopowania, to katalizatory te charakteryzowały się wyższą selektywnością do CH₂F₂ niż katalizatory palladowe. Korelacja selektywności do CH₂F₂ ze stopniem zestopowania fazy aktywnej Pd-Au została przedstawiona na rys. 51. Na rysunku tym zaprezentowano również selektywności do CH₂F₂, otrzymane dla omawianej reakcji na serii katalizatorów Pd-Au/SiO₂ (seria B katalizatorów, rozdz. 5.1.5.2) - dzięki dotowaniu złotem katalizatora paladowego selektywność do difluorometanu może być zwiększona z ~30% (dla Pd/SiO₂) do nawet ~95% (dla Pd₆₀Au₄₀/SiO₂).

Tab. 14 Hydroodchlorowanie CCl_2F_2 na katalizatorach mono- i bimetalicznych preparowanych na węglu aktywnym Norit: selektywności do produktów reakcji, konwersja, aktywność katalityczna (wyrażona jako TOF) oraz pozorna energia aktywacji

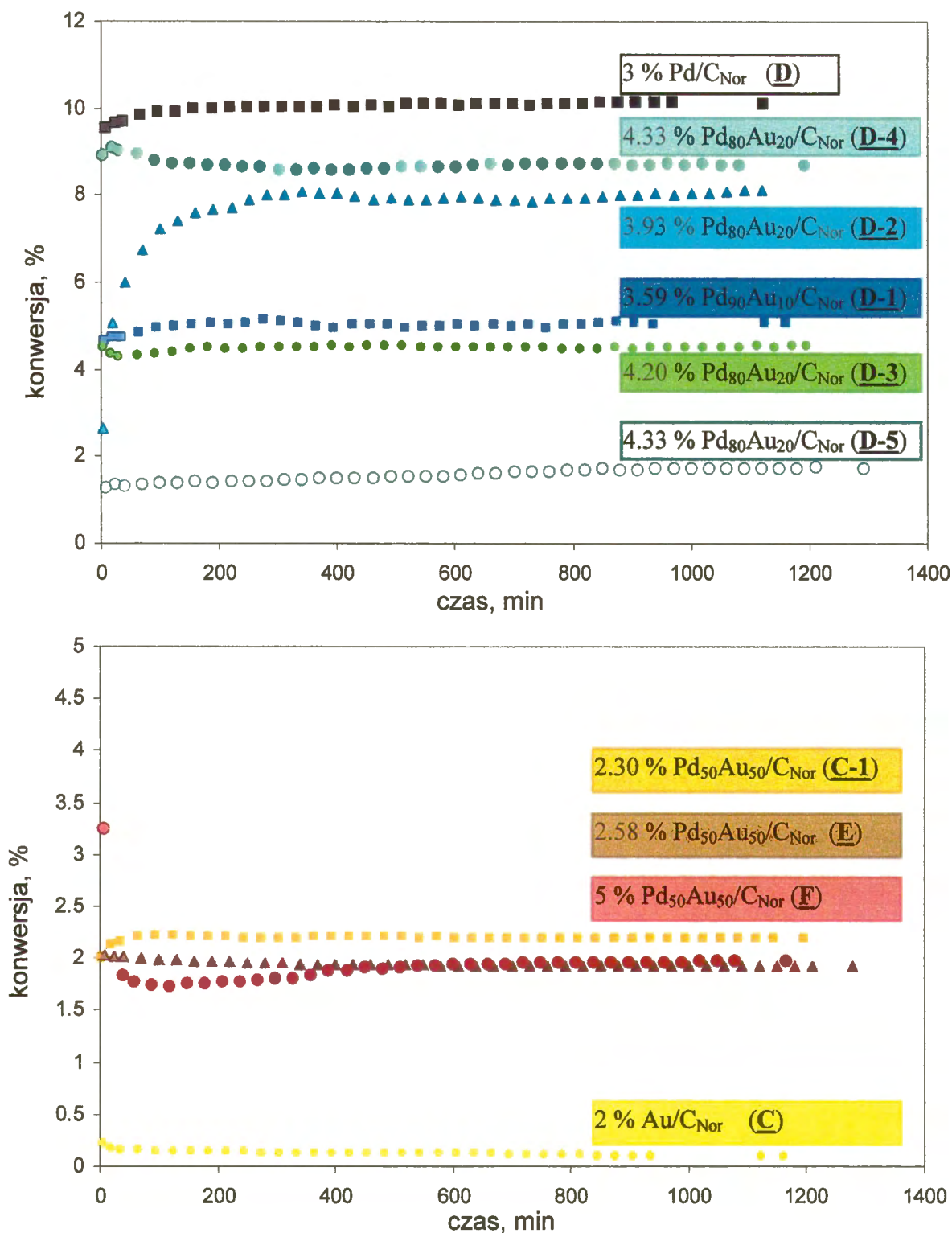
czas reakcji (min)	temp. reakcji ($^{\circ}\text{C}$)	selektywność (%)						konwersja (%)	TOF (s^{-1})	E_A (kJ/mol)
		CH_4	CH_2F_2	C_2H_6	CClF_3	CH_3Cl	CHClF_2			
2 % Au/C_{Nor} (C); $m_{\text{kat}} = 0.20533 \text{ g}$										
konwersja na bardzo niskim poziomie (~0.1% w temperaturze 180 $^{\circ}\text{C}$) główne produkty: $\text{CH}_4 \approx \text{CHClF}_2 > \text{CHF}_3 > \text{CClF}_3 \approx \text{CH}_2\text{F}_2$										
1.90 % Pd₅₀Au₅₀/C_{Nor} (C-1); $m_{\text{kat}} = 0.19598 \text{ g}$										
3	180	9.2	89.7	0.8	0.0	0.1	0.0	2.00		
18	180	11.5	87.0	0.9	0.2	0.1	0.0	2.13		
34	180	11.6	85.8	0.8	0.6	0.1	0.9	2.17		
64	180	11.6	84.7	0.8	0.9	0.1	1.7	2.21		
94	180	11.5	84.4	0.8	1.0	0.1	1.8	2.22		
124	180	11.4	84.4	0.8	1.1	0.1	1.9	2.22		
154	180	11.4	84.6	0.8	1.0	0.1	1.8	2.21		
184	180	11.4	84.7	0.8	0.9	0.1	1.8	2.20		
(...)										
1197	180	11.5	84.4	0.8	0.9	0.1	1.8	2.19	0.0160	59.4 ± 0.8
	170	10.6	85.9	0.6	0.6	0.0	2.2	1.52	0.0111	
	160	9.8	86.5	0.6	0.0	0.0	2.8	1.06	0.0077	
3 % Pd/C_{Nor} (D); $m_{\text{kat}} = 0.02261 \text{ g}$										
5	180	26.25	66.7	1.3	0.2	0.1	0.8	9.58		
21	180	26.7	68.2	1.2	0.2	0.1	0.8	9.67		
35	180	27.1	69.7	1.2	0.2	0.1	0.8	9.74		
65	180	26.9	70.6	1.2	0.2	0.1	0.9	9.86		
95	180	26.8	70.8	1.1	0.3	0.1	0.9	9.94		
125	180	26.8	70.8	1.1	0.3	0.1	0.9	9.95		
155	180	26.6	70.9	1.1	0.3	0.1	0.9	10.04		
185	180	26.6	71.0	1.1	0.3	0.1	0.9	10.03		
(...)										
1144	180	26.0	71.7	1.0	0.2	0.0	0.9	10.15	0.1016	56.3 ± 2.1
	165	22.1	75.9	0.5	0.3	0.0	1.1	6.40	0.0588	
	150	18.5	79.6	0.3	0.3	0.0	1.2	3.84	0.0352	
3.59 % Pd₉₀Au₁₀/C_{Nor} (D-1); $m_{\text{kat}} = 0.04468 \text{ g}$										
5	180	11.7	84.3	0.3	0.6	0.1	3.0	4.66		
20	180	14.3	82.7	0.3	0.6	0.1	2.7	4.75		
35	180	14.1	82.4	0.2	0.7	0.1	2.5	4.75		
65	180	14.4	82.4	0.2	0.6	0.1	2.4	4.84		
95	180	14.5	82.3	0.2	0.5	0.1	2.4	4.96		
125	180	14.7	82.1	0.2	0.5	0.1	2.4	5.01		
155	180	14.7	81.8	0.2	0.6	0.1	2.5	5.03		
185	180	14.6	81.5	0.2	0.8	0.1	2.8	5.07		
(...)										
1160	180	14.9	81.1	0.2	0.7	0.1	2.8	5.05	0.0578	56.9 ± 0.7
	170	12.9	82.6	0.2	0.9	0.1	3.2	3.62	0.0415	
	160	11.2	84.1	0.1	1.1	0.1	3.5	2.56	0.0293	
	150	9.6	85.3	0.0	1.1	0.2	3.8	1.73	0.0198	

c.d. Tab. 14

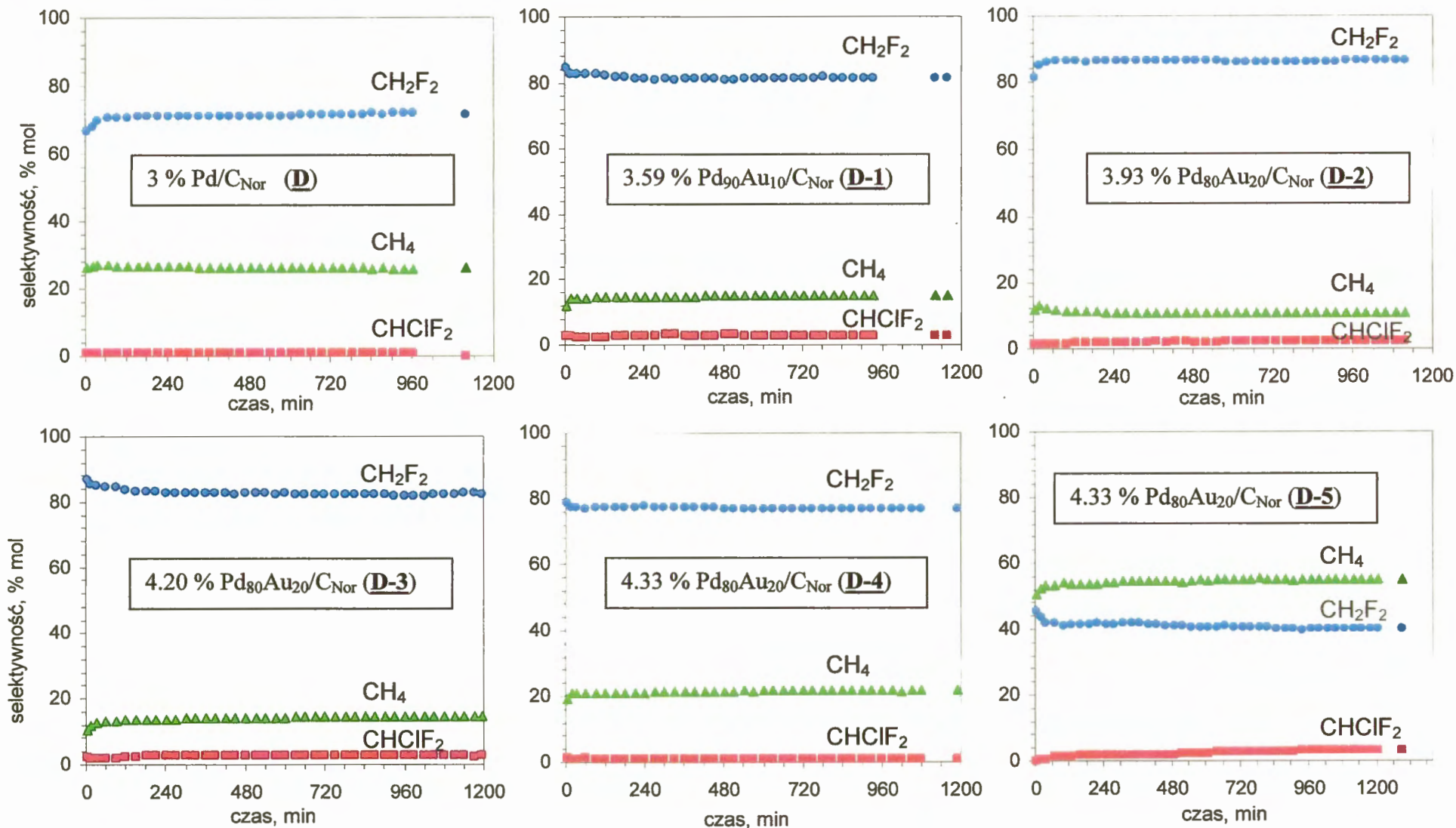
czas reakcji (min)	temp. reakcji (°C)	selektywność (%)						konwersja (%)	TOF (s ⁻¹)	E _A (kJ/mol)
		CH ₄	CH ₂ F ₂	C ₂ H ₆	CClF ₃	CH ₃ Cl	CHClF ₂			
3.93 % Pd₈₀Au₂₀/C_{sib} (D-2); m_{kat} = 0.06356 g										
3	180	11.9	86.0	0.4	0.3	0.0	1.4	2.65		
20	180	13.1	85.0	0.3	0.2	0.0	1.3	5.07		
40	180	12.3	85.8	0.3	0.3	0.0	1.3	5.98		
70	180	11.7	86.2	0.2	0.3	0.0	1.4	6.75		
100	180	11.4	86.4	0.2	0.3	0.0	1.6	7.25		
130	180	11.3	86.3	0.2	0.4	0.0	1.8	7.40		
160	180	11.2	86.1	0.2	0.5	0.0	1.9	7.61		
190	180	11.1	86.2	0.2	0.5	0.0	1.9	7.69		
(...)										
1198	180	10.9	86.4	0.2	0.4	0.0	2.1	8.16	0.0832	54.2± 1.1
	170	9.5	87.5	0.1	0.5	0.0	2.4	5.90	0.0601	
	160	8.2	88.4	0.0	0.6	0.0	2.8	4.19	0.0427	
	150	7.2	89.2	0.0	0.5	0.0	3.1	2.94	0.0300	
4.22 % Pd₈₀Au₂₀/C_{Nor} (D-3); m_{kat} = 0.06373 g										
3	180	10.5	86.8	0.3	0.1	0.0	2.1	4.50		
16	180	12.1	85.5	0.3	0.2	0.1	1.8	4.37		
31	180	12.7	85.0	0.3	0.2	0.1	1.7	4.28		
61	180	13.1	84.7	0.3	0.2	0.0	1.8	4.31		
91	180	13.4	84.3	0.3	0.2	0.0	1.9	4.35		
121	180	13.5	83.5	0.3	0.3	0.0	2.3	4.41		
151	180	13.6	83.1	0.3	0.4	0.1	2.5	4.47		
181	180	13.6	83.0	0.3	0.4	0.0	2.6	4.50		
(...)										
1194	180	14.5	82.1	0.3	0.4	0.0	2.6	4.52	0.0970	57.1± 2.2
	170	12.6	84.1	0.2	0.3	0.0	2.7	3.22	0.0691	
	160	11.3	85.6	0.2	0.2	0.0	2.7	2.26	0.0484	
4.33% Pd₈₀Au₂₀/C_{Nor} (D-4); m_{kat} = 0.04804g										
3	180	19.1	78.8	0.5	0.3	0.0	1.3	8.90		
18	180	20.8	77.2	0.5	0.4	0.1	0.9	9.08		
31	180	20.8	77.3	0.5	0.4	0.0	0.9	9.02		
61	180	20.7	77.0	0.5	0.4	0.1	1.2	8.94		
91	180	20.9	77.2	0.5	0.2	0.1	1.1	8.79		
121	180	20.9	77.3	0.5	0.0	0.1	1.1	8.72		
151	180	20.9	77.4	0.5	0.0	0.1	1.1	8.70		
181	180	21.0	77.4	0.5	0.0	0.1	1.0	8.67		
(...)										
1192	180	21.7	76.8	0.5	0.0	0.1	0.9	8.70	0.0457	54.3± 0.7
	170	19.5	79.2	0.4	0.0	0.0	0.9	6.35	0.0334	
	160	17.3	81.4	0.3	0.0	0.0	1.0	4.27	0.0224	
	150	15.5	83.2	0.2	0.0	0.0	1.0	3.19	0.0168	

c.d. Tab. 14

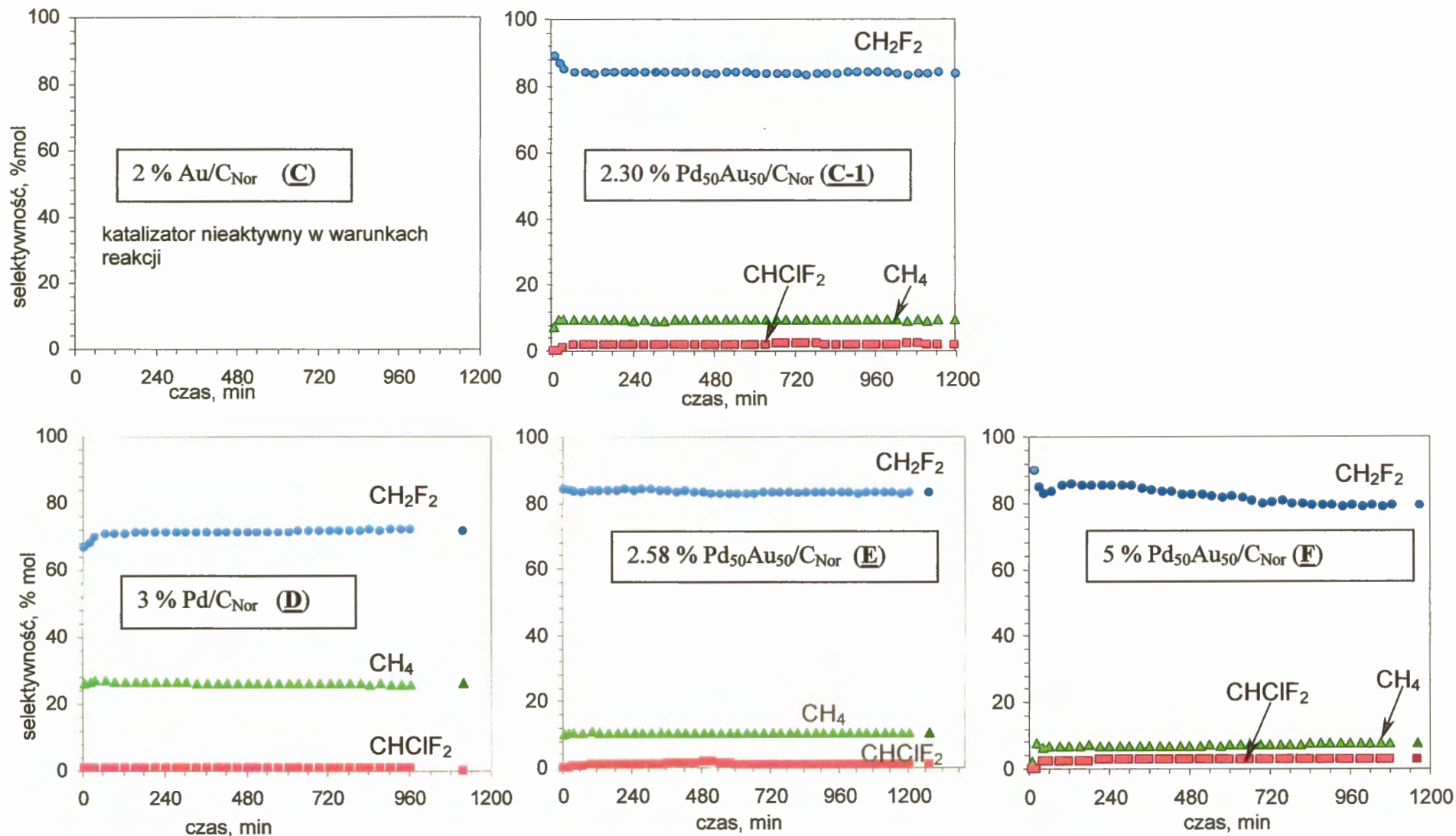
czas reakcji (min)	temp. reakcji (°C)	selektywność (%)						konwersja (%)	TOF (s ⁻¹)	E _A (kJ/mol)
		CH ₄	CH ₂ F ₂	C ₂ H ₆	CClF ₃	CH ₃ Cl	CHClF ₂			
4.33% Pd₈₀Au₂₀/C_{Nor} (D-5); m_{kat} = 0.03916 g										
3	180	50.5	45.6	2.9	0.6	0.2	0.0	1.28		
20	180	51.3	43.8	3.6	0.8	0.2	0.3	1.33		
40	180	51.5	42.0	4.3	1.3	0.4	0.4	1.32		
70	180	53.0	41.7	2.5	1.2	0.2	1.3	1.35		
100	180	53.9	41.1	2.8	0.5	0.2	1.4	1.36		
130	180	53.7	41.5	2.3	0.3	0.1	1.5	1.39		
160	180	53.3	41.6	2.5	0.6	0.2	1.7	1.41		
190	180	53.2	41.5	2.3	0.9	0.2	1.7	1.39		
(...)										
1293	180	54.8	40.0	1.2	0.7	0.1	3.1	1.71	0.0212	66.7± 4.6
	170	52.6	44.1	1.7	0.0	0.0	1.5	1.10	0.0135	
	160	51.1	45.4	1.9	0.0	0.0	0.6	0.76	0.0093	
2.58% Pd₅₀Au₅₀/C_{Nor} (E); m_{kat} = 0.02135 g										
8	180	11.0	86.2	2.1	0.3	0.2	0.0	2.03		
24	180	11.7	85.8	2.1	0.0	0.2	0.0	2.02		
40	180	11.7	85.0	2.2	0.1	0.2	0.6	2.02		
70	180	11.7	85.2	2.1	0.1	0.2	0.7	2.01		
100	180	11.8	84.7	2.1	0.1	0.2	0.8	1.99		
130	180	11.7	84.8	2.1	0.1	0.2	0.8	1.99		
160	180	11.7	84.8	2.1	0.1	0.2	0.8	1.97		
190	180	11.7	84.8	2.1	0.1	0.2	0.9	1.98		
(...)										
1278	180	11.5	85.1	2.0	0.1	0.1	0.8	1.92	0.0073	60.9± 1.1
	170	10.5	86.0	1.9	0.0	0.2	1.1	1.35	0.0051	
	160	9.6	86.9	1.8	0.0	0.3	1.3	0.91	0.0035	
5% Pd₅₀Au₅₀/C_{Nor} (E); m_{kat} = 0.08545 g										
8	180	2.2	95.1	2.4	0.3	0.0	0.0	3.25		
24	180	7.5	89.9	2.4	0.0	0.0	0.0	2.90		
40	180	6.5	88.3	2.2	0.1	0.0	2.2	1.84		
60	180	6.8	88.8	2.2	0.0	0.0	2.1	1.78		
90	180	6.9	88.7	2.2	0.0	0.0	2.2	1.75		
120	180	6.9	88.6	2.1	0.0	0.0	2.3	1.73		
150	180	7.0	88.8	2.2	0.0	0.0	2.4	1.75		
180	180	7.1	87.6	2.3	0.0	0.0	2.5	1.76		
(...)										
1165	180	8.7	85.6	2.4	0.0	0.0	2.8	1.97	0.0189	57.9± 3.4
	170	7.4	87.3	2.3	0.0	0.0	2.3	1.36	0.0130	
	160	7.2	88.2	2.2	0.0	0.0	1.6	0.97	0.0093	



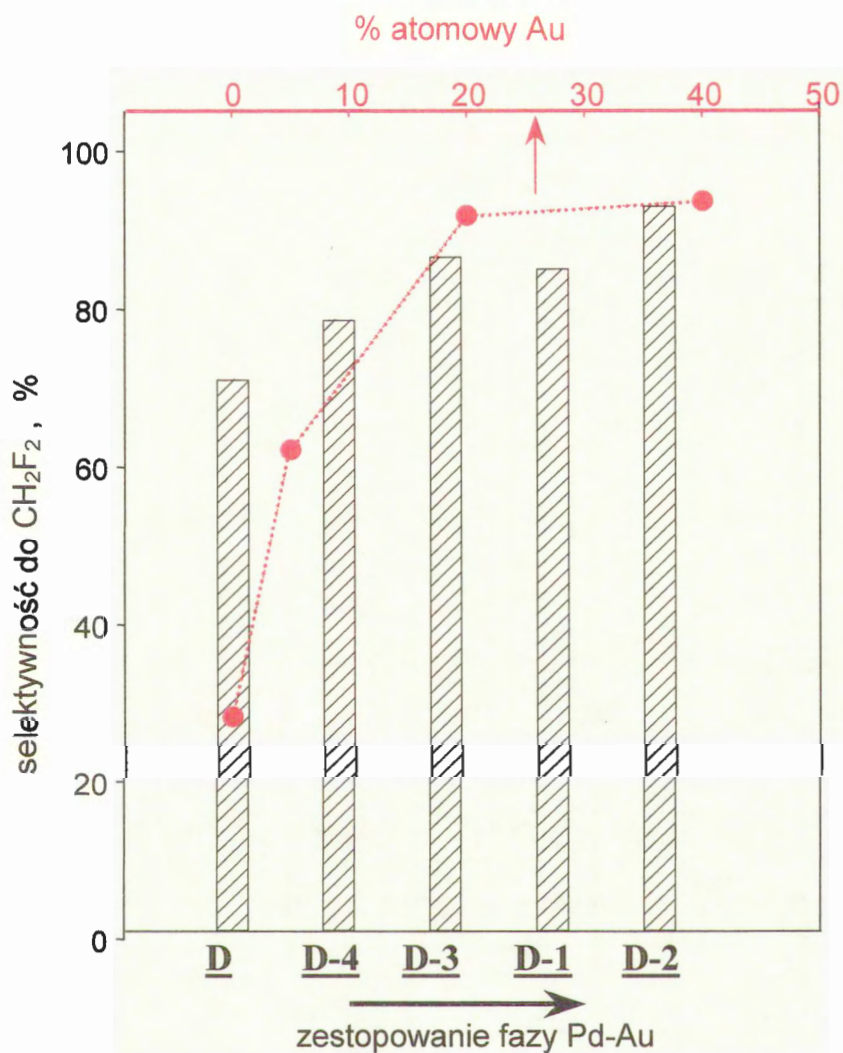
Rys. 48. Zmiany konwersji w czasie reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 na katalizatorach monometalicznych 3 % Pd/C_{Nor} i 2 % Au/C_{Nor} oraz na preparowanych różnymi metodami katalizatorach bimetalicznych Pd-Au/C_{Nor}.
Warunki prowadzenia reakcji: temperatura 180°C, $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{H}_2 = 0.1$.



Rys. 49. Zmiany selektywności do głównych produktów w czasie reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 na katalizatorach Pd-Au/C_{Nor} preparowanych na bazie katalizatora **D** metodą bezpośredniej reakcji redoks (**D-1** i **D-2**) i metodą pośredniej reakcji redoks (**D-3** i **D-4**). Katalizator **D-5** otrzymany przez spiekanie katalizatora **D-4** w atmosferze N_2 . Warunki prowadzenia reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 : temperatura 180°C , $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{H}_2 = 0.1$.



Rys. 50. Zmiany selektywności do głównych produktów w czasie reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 na katalizatorach mono- i bimetalicznych preparowanych różnymi metodami na węglu aktywnym Norit: **C-1** otrzymany metodą pośredniej reakcji redoks z katalizatora **C**, **E** i **F** otrzymane odpowiednio metodami koimpregnacji mokrej i kapilarnej. Warunki prowadzenia reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 : temperatura 180°C , $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{H}_2 = 0.1$.



Rys. 51. Wpływ zestopowania fazy aktywnej Pd-Au na selektywność do CH₂F₂ w czasie reakcji hydroodchlorowania CCl₂F₂ w temperaturze 180°C. Kolumny - katalizatory preparowane na węglu aktywnym Norit, czerwone kółka - katalizatory serii B preparowane na SiO₂.

5.3. Charakteryzacja fizykochemiczna katalizatorów preparowanych na węglu aktywnym *Sibunit*

5.3.1. Chemisorpcja wodoru

Przed pomiarami chemisorpcyjnymi próbki katalizatorów były podawane standardowej redukcji w mieszaninie 10 % H₂/Ar; 20°C ↗ 400°C, 3 godziny w 400°C. Identyczne traktowanie katalizatorów stosowano przed testowaniem ich własności w reakcji hydroodchlorowania freonu CFC-12 (p. rozdz. 5.3.4.).

Dyspersję palladu (D_H) wyznaczano na podstawie chemisorpcji impulsów H₂ w argonie, w temperaturze 70°C. Wyniki tych pomiarów są zawarte w tab. 15.

5.3.2. Temperaturowo – programowany rozkład wodorku palladu

Po badaniach chemisorpcyjnych, opisanych w poprzednim punkcie, próbki katalizatorów były schładzane w przepływie mieszaniny 10 % H₂/Ar do ok. 20°C, w celu wytworzenia fazy wodorkowej β -Pd(Au)H. Na rys. 52 i 53 przedstawiono widma temperaturowo – programowanego rozkładu fazy β -wodorkowej katalizatorów palladowych i palladowo-złoty preparowanych różnymi metodami na węglu aktywnym *Sibunit*. Porównanie tych widm pozwala prześledzić, jak sposób dodawania złota do katalizatorów Pd/C_{Sib} wpływa na skład fazy bimetalicznej katalizatorów i na stabilność fazy wodorkowej.

W tab. 15 podano temperatury rozkładu fazy β -wodorkowej oraz ilości wodoru uwalnianego w czasie tego procesu w przeliczeniu na 1 atom Pd, natomiast w tab. 16 porównano wyniki badań XRD i TPDH.

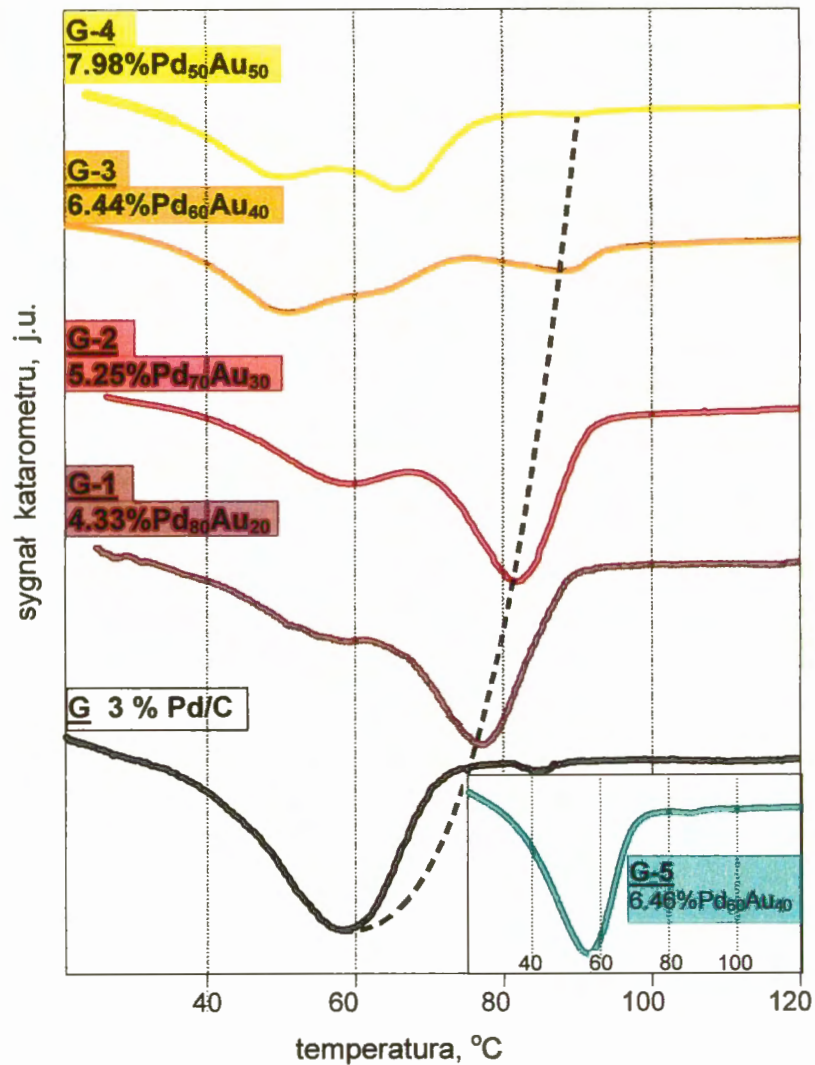
Tabela 15. Wyniki badań chemisorpcyjnych i TPDH katalizatorów preparowanych na węglu aktywnym Sibunit

katalizator	nominalny skład fazy metalicznej			rzeczywista zaw. metalu, % wag.		pomiarы chemisorpcyjne		pomiarы TPDH	
	sumaryczne stężenie Pd i Au, % wag	Pd, % at.	Au, % at.	Pd	Au	D_H^a	d_{Pd}^b - wielkość cząstek Pd, nm	t_{min} , °C	H/Pd ^c
3 % Pd/C _{Sib} (G)	3.00	100	-	3.00	-	0.14	8.3	58.5	0.45
4.33 % Pd ₈₀ Au ₂₀ /C _{Sib} (G-1)	4.33	80	20	2.95	1.38	0.05	24.3	77.2	0.38
5.25 % Pd ₇₀ Au ₃₀ /C _{Sib} (G-2)	5.25	70	30	2.93	2.32	0.03	33.0	81.9	0.34
6.44 % Pd ₆₀ Au ₄₀ /C _{Sib} (G-3)	6.46	60	40	3.57	2.87	0.04	25.3	61.3	0.23
7.98 % Pd ₅₀ Au ₅₀ /C _{Sib} (G-4)	8.10	50	50	2.72	5.26	0.06	18.4	66.0	0.25
6.46 % Pd ₆₀ Au ₄₀ /C _{Sib} (G-5)	6.46	60	40	3.57	2.89	0.08	14.7	56.3	0.24
1.5 % Pd/C _{Sib} (H)	1.50	100	-	1.50	-	0.08	14.7	64.9	0.38
2.66 % Pd ₇₀ Au ₃₀ /C _{Sib} (H-1)	2.66	70	30	1.48	1.18	0.03	36.0	75.7	0.29
2.17 % Pd ₈₀ Au ₂₀ /C _{Sib} (J)	2.17	80	20	1.48	0.69	0.06	17.5	66.3	0.32
3.23 % Pd ₆₀ Au ₄₀ /C _{Sib} (K)	3.23	60	40	1.44	1.79	0.06	18.4	65.5	0.31

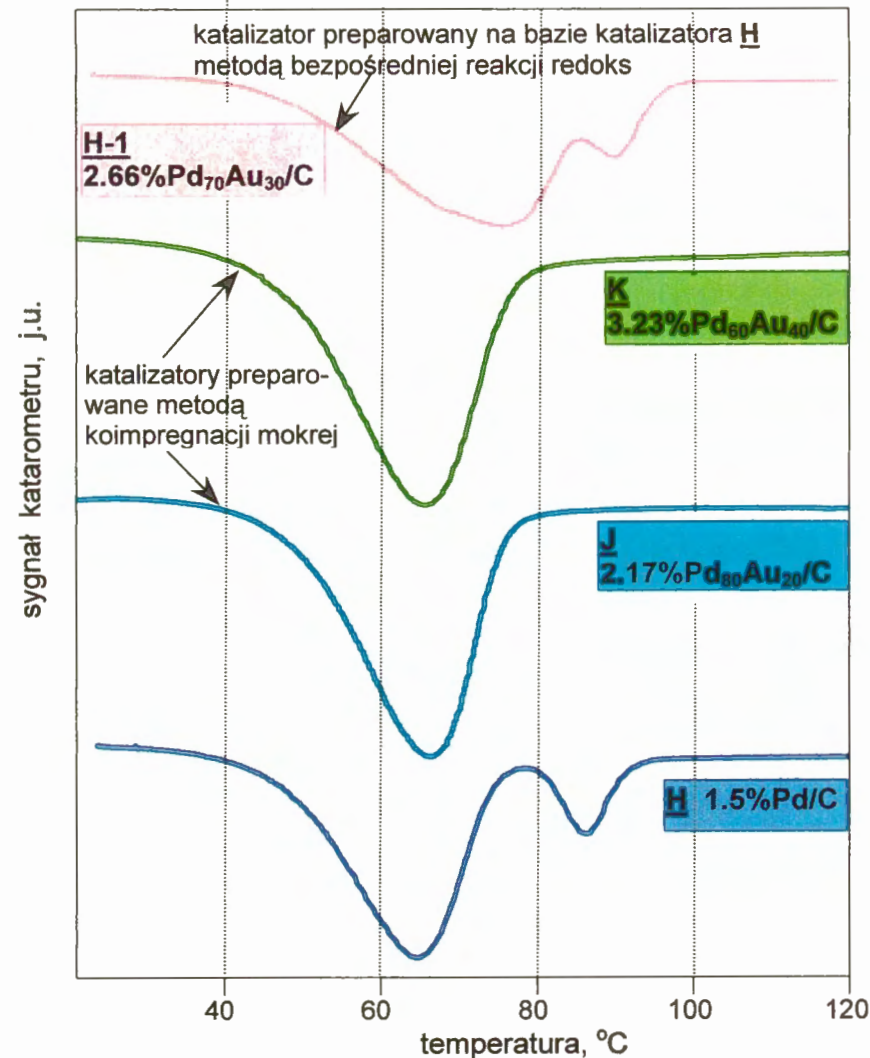
^a dyspersja palladu określona za pomocą chemisorpcji wodoru

^b wielkości cząstek palladu z chemisorpcji wodoru $d_{Pd} = 1.12/D_H^{263}$

^c ilość wodoru wydzielona podczas rozkładu fazy β -Pd(Au)H w przeliczeniu na 1 atom Pd



Rys.52. Profile TPHD katalizatorów **G-1** ÷ **G-4** preparowanych metodą bezpośredniej reakcji redoks na bazie katalizatora **G**.
Wstawka: katalizator **G-5** preparowany metodą impregnacji kapilarnej katalizatora **G** roztworem soli złota.



Rys.53. Profile TPHD katalizatora palladowego **H** oraz katalizatorów **J** i **K** (preparowanych metodą koimpregnacji mokrej) i **H-1** (preparowanego metodą bezpośredniej reakcji redoks na bazie katalizatora **H**).

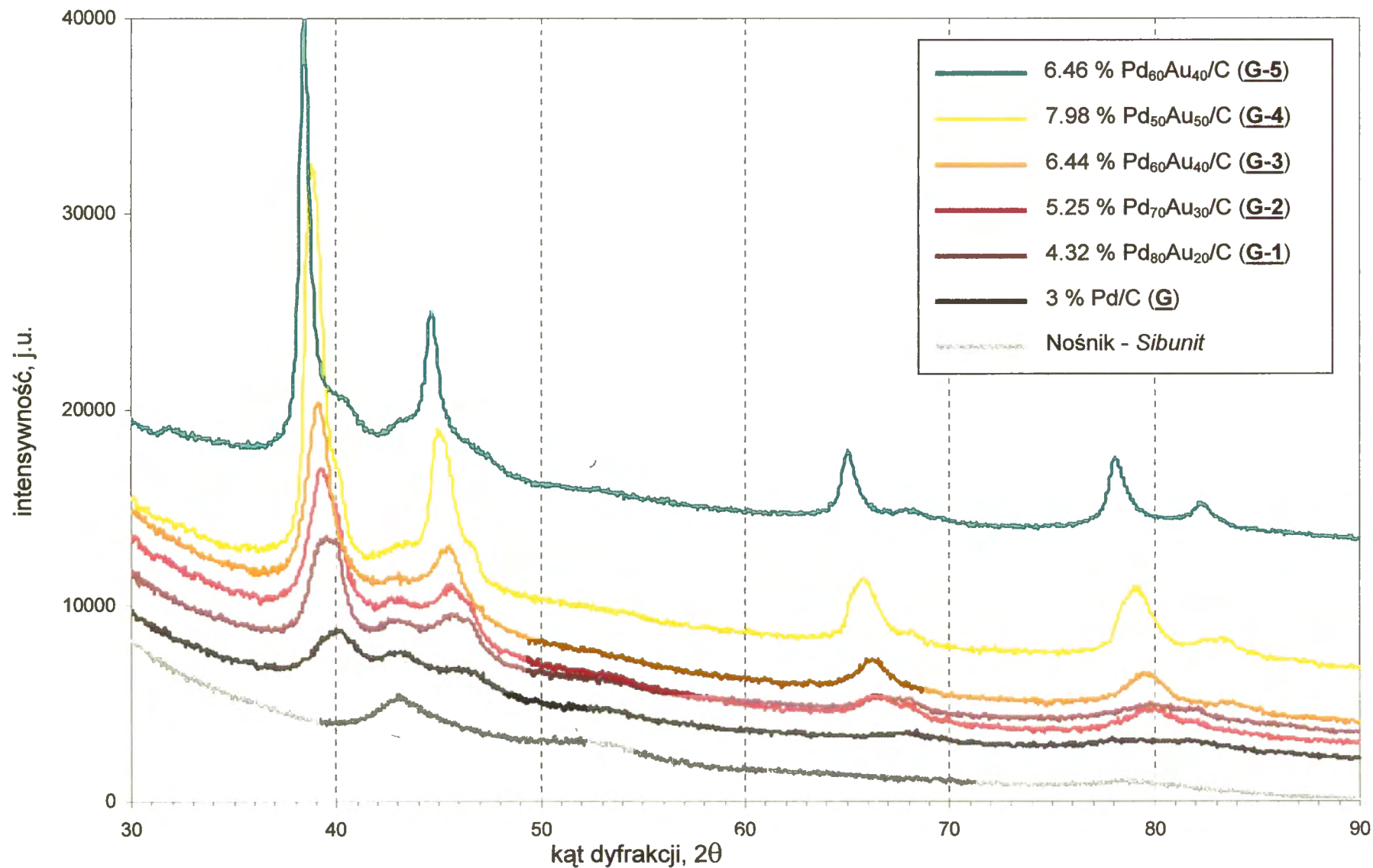
5.3.3. Rentgenowskie badania dyfrakcyjne

Rys. 54 i 55 przedstawiają profile XRD (w zakresie kątów dyfrakcji $2\theta = 30 \div 90^\circ$) nośnika węglowego *Sibunit* oraz wszystkich preparowanych na nim, różnymi metodami, świeżo zredukowanych katalizatorów Pd/C_{Sib} i Pd-Au/C_{Sib}.

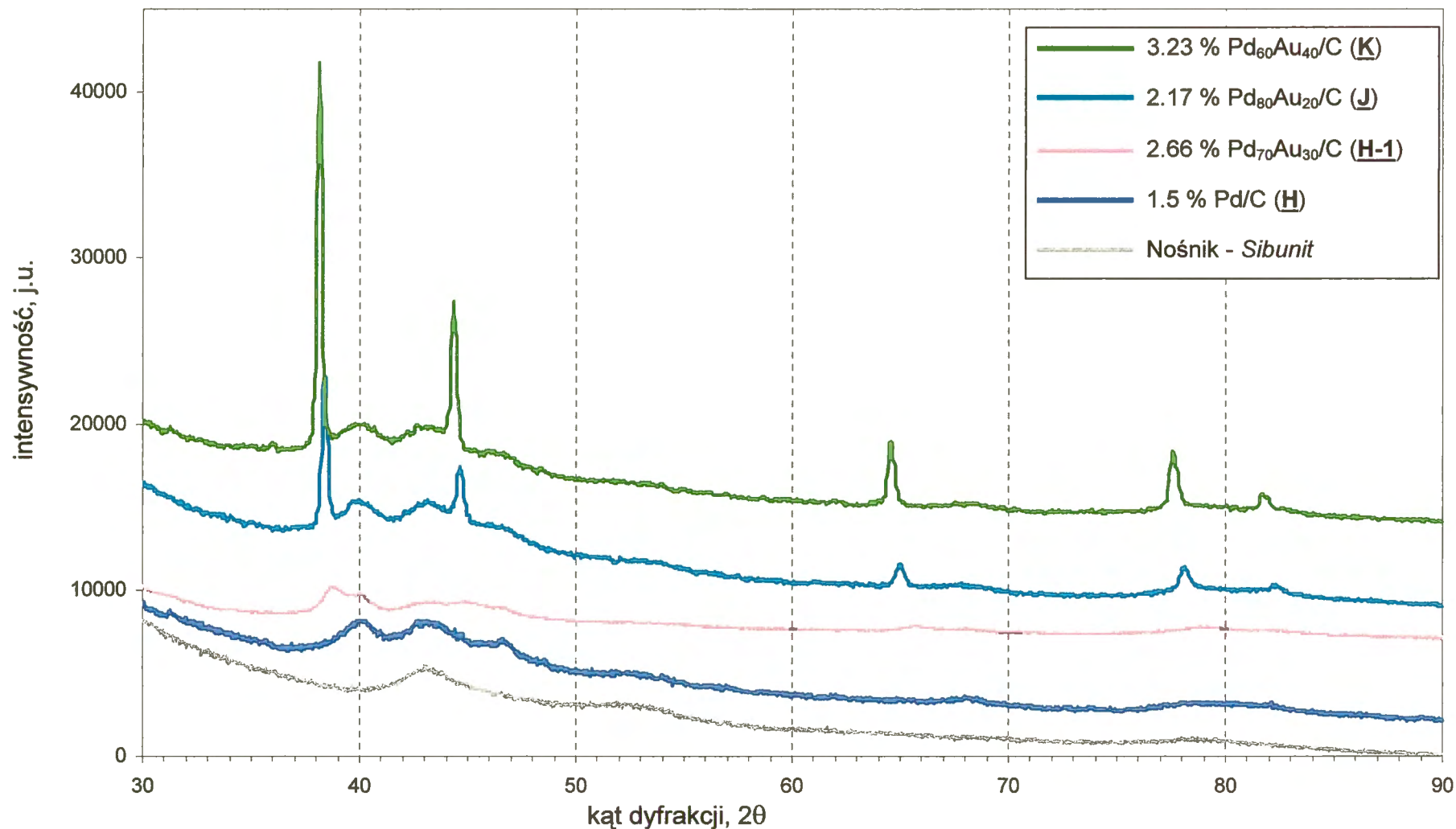
Profile XRD katalizatorów Pd-Au/C_{Sib} w zakresie występowania refleksu (111) fazy fcc (rys. 56 i 57) pokazują wyraźny wpływ metody preparatyki katalizatorów na budowę fazy Pd-Au. Ważnym aspektem oceny poszczególnych refleksów jest ich symetryczność. Jak widać na rys. 56, dla katalizatorów Pd-Au/C występuje mniejsza lub większa asymetria refleksów (111) fazy Pd-Au: prawa strona wszystkich refleksów jest znacznie zniekształcona przez obecność fazy bogatej w Pd. Analityczny rozkład refleksów (111) za pomocą funkcji typu Pearson VII pozwolił stwierdzić istnienie w katalizatorach kilku faz o różnej zawartości Pd i Au. Obliczone z poszerzenia refleksów (111) wielkości cząstek oraz wyznaczone składy faz bimetalicznych są zawarte w tab. 16. Wielkość krystalitów palladu dla katalizatora 3 % Pd/C_{Sib} (**G**), obliczona z poszerzenia refleksu (111), jest mniejsza od wielkości otrzymanej z chemisorpcji wodoru (tab. 15). Różnica ta wynika prawdopodobnie z oddziaływań między palladem a nośnikiem węglowym, w wyniku których następuje częściowe zablokowanie powierzchni krystalitów metalu węglem²⁷³.

Badania XRD były również przeprowadzone dla katalizatorów wcześniej użytych w reakcji hydroodchlorowania CCl₂F₂. Nawęglanie się katalizatorów palladowych podczas reakcji przebiegających z udziałem substratów organicznych i powstawanie roztworu stałego pallad – węgiel jest zjawiskiem znanym i opisanym w literaturze^{6,66,72,79,221,229,274-276}. Badania XRD wykazały, że skład tego roztworu można przedstawić jako PdC_{0.13}^{271,277}. Wysiunęto przypuszczenie, że w przypadku dobrze wymieszanych stopów Pd-Au ilość węgla wbudowanego w sieć krystaliczną będzie mniejsza, niż dla samego Pd (analogicznie jak to jest w przypadku inkorporacji wodoru). Profile XRD katalizatorów po reakcji hydroodchlorowania CCl₂F₂ mogą zatem dostarczyć informacji dotyczących homogeniczności metalicznej fazy aktywnej katalizatorów Pd-Au/C.

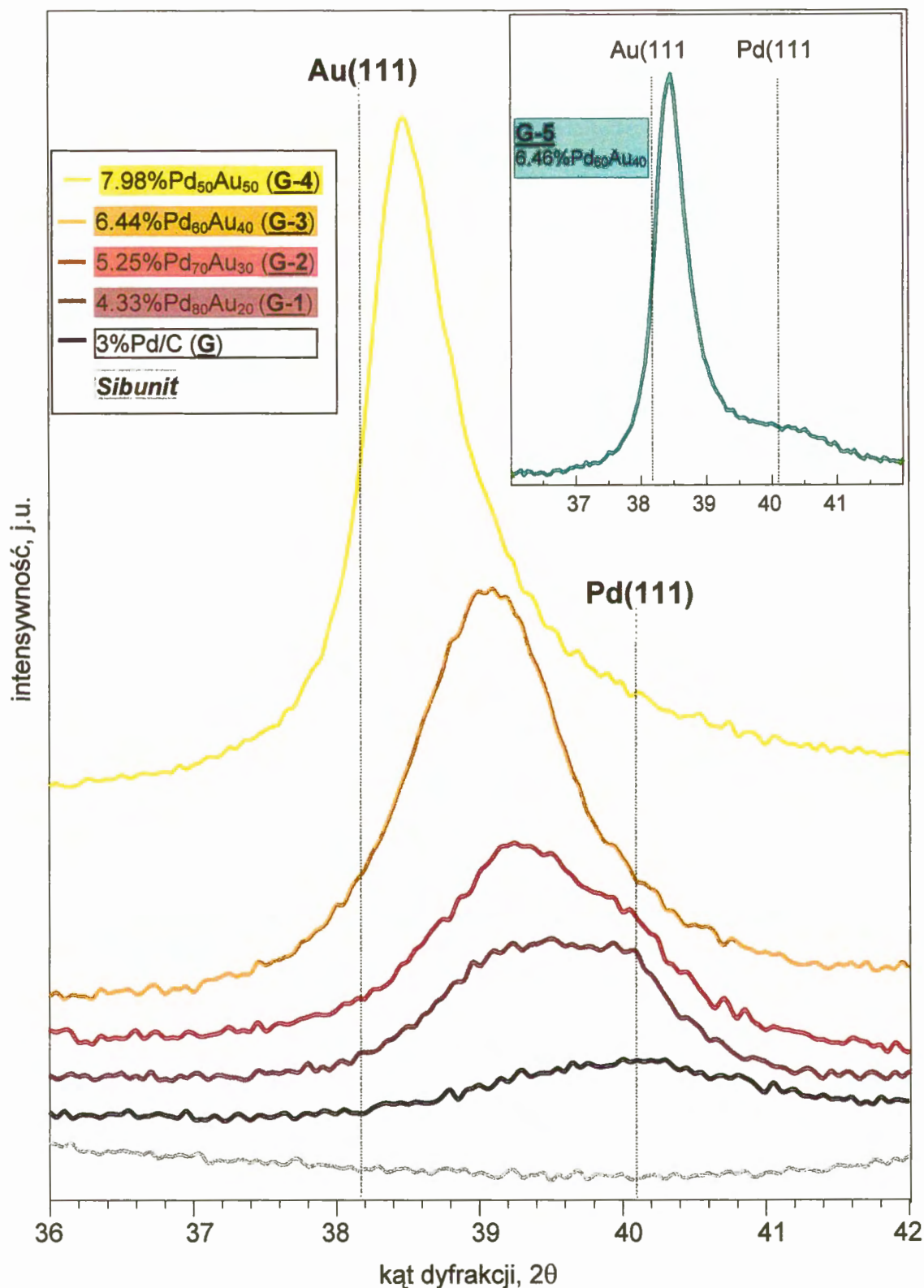
Na kolejnych rysunkach (rys. 58 i 59) przedstawiono profile rentgenowskie (w zakresie występowania refleksów (111) fazy fcc palladu i złota) katalizatorów po redukcji i po ok. 20-godzinnej reakcji hydroodchlorowania CCl₂F₂.



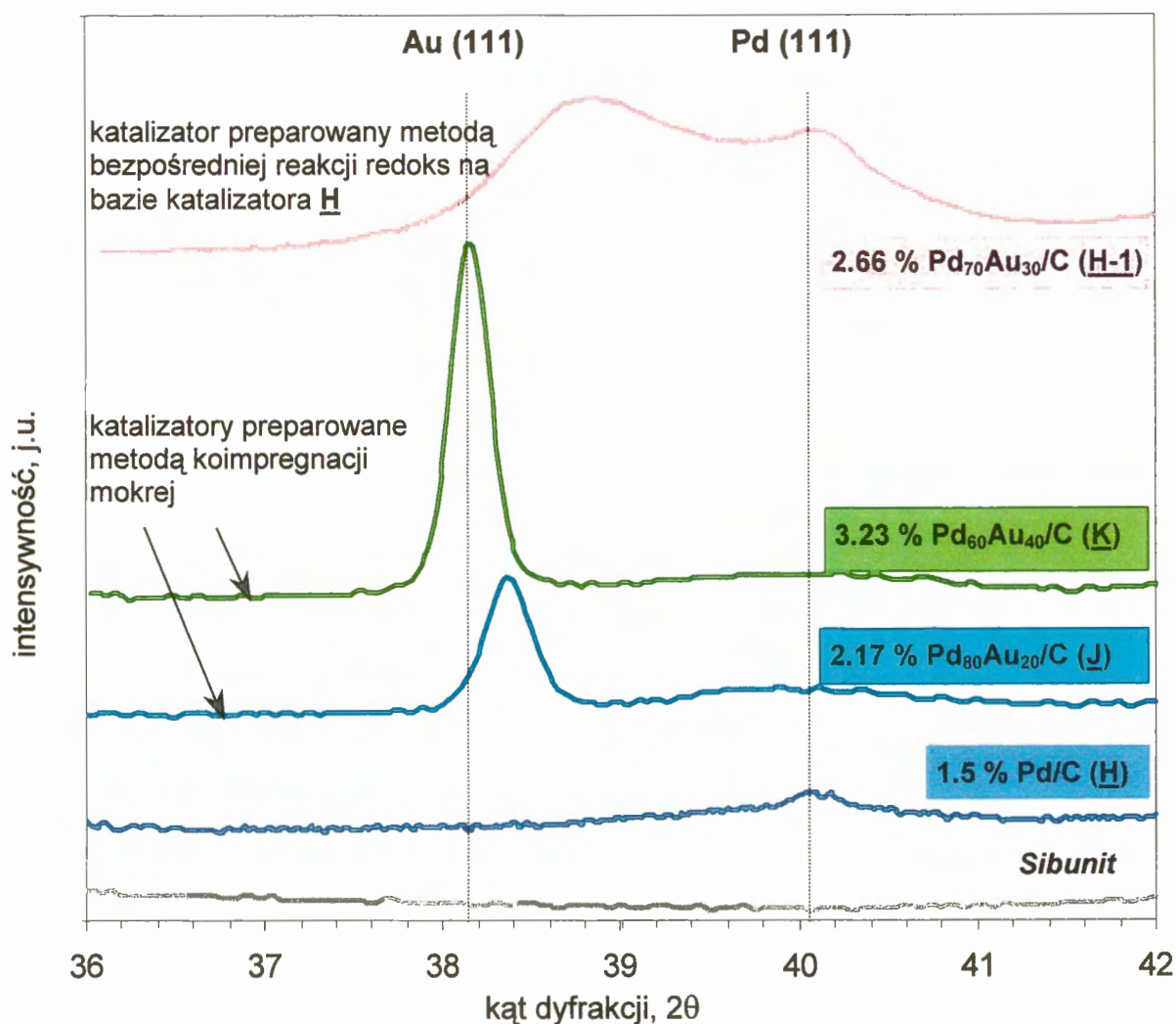
Rys.54. Profile XRD katalizatorów **G-1** ÷ **G-4** preparowanych metodą bezpośredniej reakcji redoks na bazie katalizatora **G** oraz katalizatora **G-5** otrzymanego z katalizatora **G** metodą impregnacji kapilarnej roztworem soli złota. Wszystkie profile rejestrowane były dla katalizatorów po 3-godzinnej redukcji w 400°C, w mieszaninie 10 % H₂/Ar.



Rys. 55. Profile XRD katalizatora palladowego **H** oraz katalizatorów **J** i **K** (preparowanych metodą koimpregnacji mokrej) i **H-1** (preparowanego metodą bezpośredniej reakcji redoks na bazie katalizatora **H**). Wszystkie profile rejestrowane były dla katalizatorów po 3-godzinnej redukcji w 400°C, w mieszaninie 10 % H₂/Ar.



Rys. 56. Profile XRD katalizatorów **G-1** + **G-4** preparowanych metodą bezpośredniej reakcji redoks na bazie katalizatora **G**. Wstawka: katalizator **G-5** preparowany metodą impregnacji kapilarnej katalizatora **G** roztworem soli złota. Wszystkie profile rejestrowane były dla katalizatorów po 3-godzinnej redukcji w 400°C, w mieszaninie 10 % H₂/Ar.



Rys. 57. Profile XRD katalizatora H i preparowanego na jego bazie katalizatora H-1 oraz katalizatorów J i K preparowanych metodą koimpregnacji mokrej. Wszystkie profile rejestrowane były dla katalizatorów po 3-godzinnej redukcji w 400°C, w mieszaninie 10 % H₂/Ar.

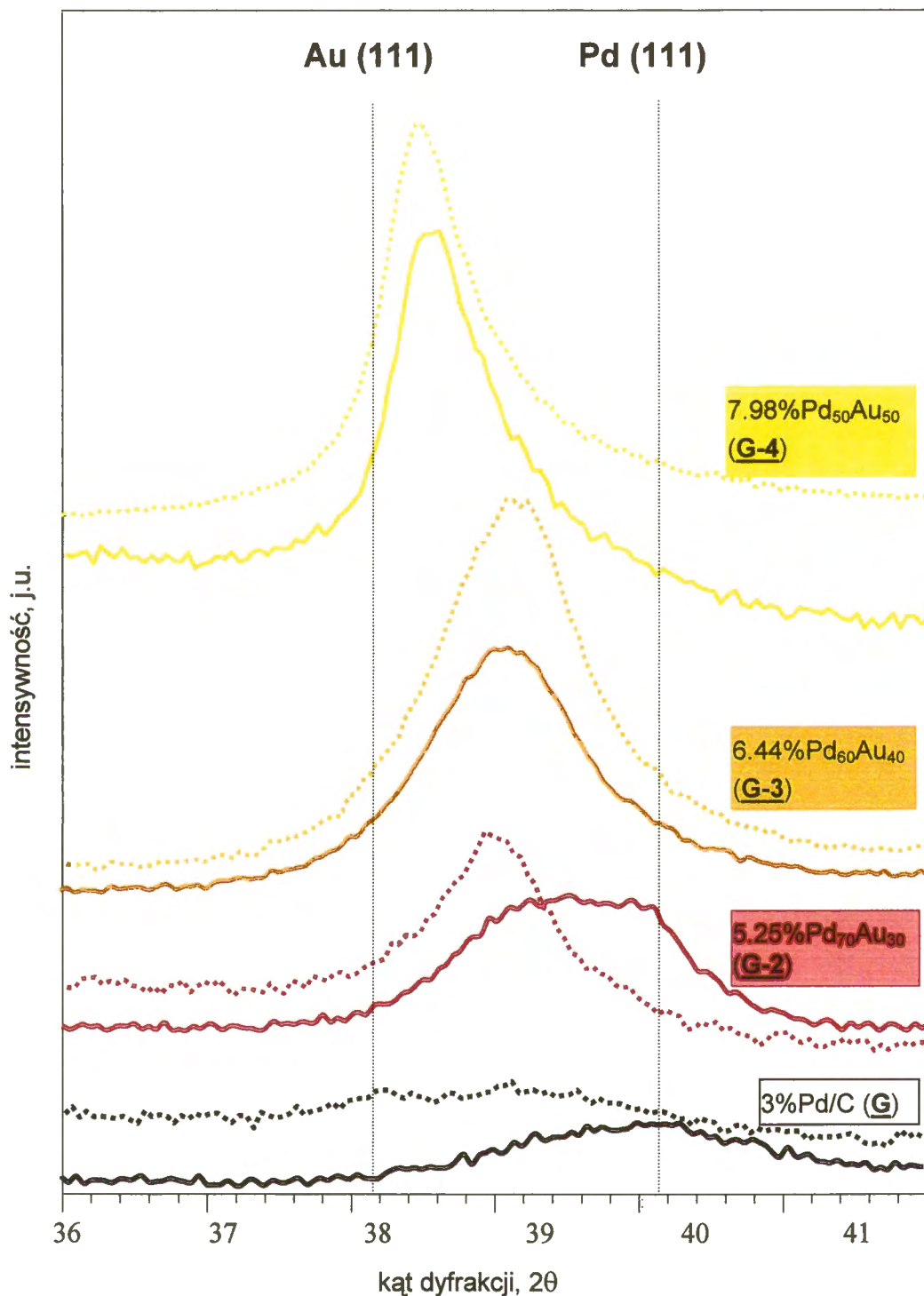
Tabela 16. Skład fazy metalicznej katalizatorów Pd i Pd-Au preparowanych na węglu aktywnym Sibunit - porównanie wyników badań XRD i TPDH

katalizator	skład fazy Pd-Au	
	badania XRD ^a	badania TPDH
G 3% Pd/C _{Sib}	Pd, krystality ~4 nm	możliwość występowania rozkładu bimodalnego Pd (frakcja o mniejszej dyspersji bardzo słabo widoczna)
G-1 4.33% Pd ₈₀ Au ₂₀ /C _{Sib}	Pd ₅₄ Au ₄₆ , <u>Pd₉₄Au₆</u> ^b	faza Pd + faza bimetaliczna Pd-Au
G-2 5.25% Pd ₇₀ Au ₃₀ /C _{Sib}	<u>Pd₅₅Au₄₅</u> , Pd ₉₆ Au ₄	faza Pd + faza bimetaliczna Pd-Au
G-3 6.44% Pd ₆₀ Au ₄₀ /C _{Sib}	Pd ₃₄ Au ₆₆ , <u>Pd₅₆Au₄₄</u> , Pd	faza Pd + dwie fazy bimetaliczne Pd-Au: bogatsza i uboższa w Au
G-4 7.98% Pd ₅₀ Au ₅₀ /C _{Sib}	<u>Pd₁₅Au₈₅</u> , Pd ₃₄ Au ₆₆ , Pd ₉₄ Au ₆	faza Pd + faza bimetaliczna Pd-Au
G-5 6.46% Pd ₆₀ Au ₄₀ /C _{Sib}	<u>Pd₁₃Au₈₇</u> , Pd	faza Pd ^c
H 1.5% Pd/C _{Sib}	dwie frakcje krystalitów Pd: ~4 nm (w przewodzie) i ~20 nm	wyraźne występowanie rozkładu bimodalnego Pd; stosunek masy frakcji o małej dyspersji do masy frakcji o dużej dyspersji ~1 : 4
H-1 2.66% Pd ₇₀ Au ₃₀ /C _{Sib}	Pd ₃₄ Au ₆₆ , Pd	rozkład krystalitów Pd podobny jak w kat. H + jedna faza bimetaliczna Pd-Au
J 2.17% Pd ₈₀ Au ₂₀ /C _{Sib}	<u>Pd₈Au₉₂</u> , wysokodyspergowany Pd	faza Pd ^c
K 3.23% Pd ₆₀ Au ₄₀ /C _{Sib}	<u>faza Au</u> , wysokodyspergowany Pd	faza Pd ^c

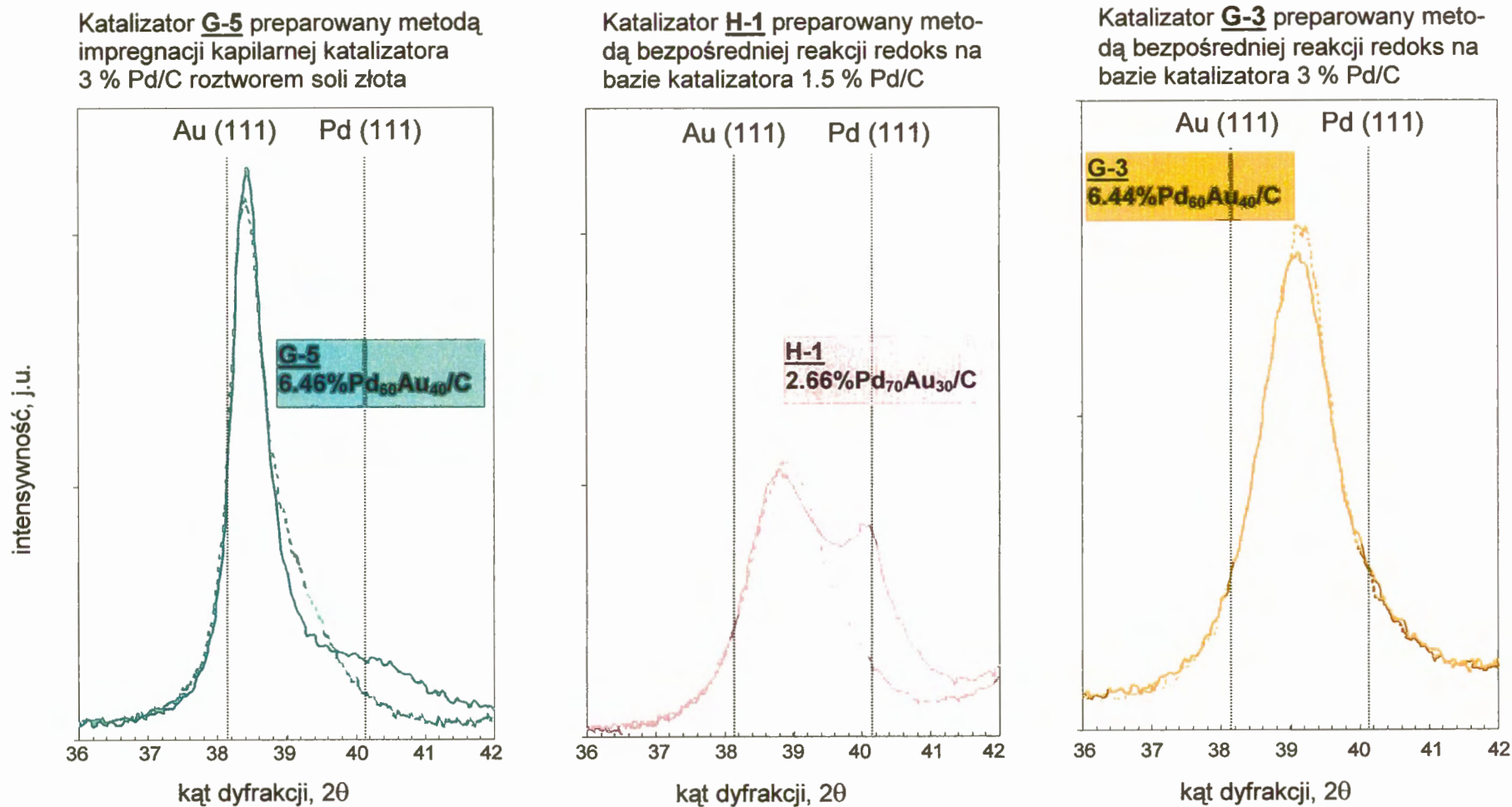
^a podkreślenie oznacza dominującą fazę

^b w zapisie PdXAuY, X i Y oznaczają procenty atomowe odpowiednio palladu i złota

^c fazy o dużej zawartości złota są niewidzialne, ponieważ nie tworzą one fazy wodorkowej



Rys. 58. Porównanie profili XRD katalizatorów Pd-Au/C_{Sib} (preparowanych metodą bezpośredniej reakcji redoks) po 3-godzinnej redukcji w 400°C, w mieszaninie 10 % H₂/Ar (linie ciągłe) oraz tych samych katalizatorów po ok. 20-godzinnej reakcji hydroodchlorowania CCl₂F₂ (linie kropkowane).



Rys. 59. Wpływ reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 na profile XRD katalizatorów Pd-Au/C_{Sib}. Linie ciągłe - katalizatory po 3-godzinnej redukcji w 400°C w mieszaninie 10 % H₂/Ar; linie kropkowane - katalizatory po ok. 20-godzinnej reakcji.

5.3.4. Wyniki badań katalizatorów preparowanych na węglu aktywnym *Sibunit* w reakcji katalitycznego hydroodchlorowania freonu CFC-12

Przed reakcją katalitycznego hydroodchlorowania CCl_2F_2 katalizatory były poddawane standardowej obróbce, tzn. suszeniu w przepływie helu ($20^\circ\text{C} \rightarrow 120^\circ\text{C}$, 30 min w 120°C) i redukcji w przepływie mieszaniny 10 % H_2/He ($20^\circ\text{C} \rightarrow 400^\circ\text{C}$, 3 godz. w 400°C).

W tab. 17 przedstawiono selektywności do wszystkich obserwowanych produktów reakcji i stopnie konwersji w czasie stabilizacji katalizatorów w warunkach reakcji w temperaturze 180°C . Ponieważ po ok. 2 godzinach reakcji wszystkie katalizatory preparowane na węglu aktywnym *Sibunit* wykazywały stabilne właściwości i w ciągu następnych kilkunastu godzin obserwowano jedynie nieznaczne zmiany, w tab. 17 zamieszczono dane dotyczące tylko początkowych 3 godzin trwania reakcji oraz dane uzyskane w trakcie obniżania temperatury do 170 i 160°C , po osiągnięciu stabilnej konwersji w temperaturze 180°C .

Tabela ta zawiera również obliczone z równania Arrheniusa pozorne energie aktywacji (E_a) oraz aktywności katalityczne (wyrażone jako TOF).

Na rys. 60 przedstawiono przebieg zmian stopnia konwersji w czasie trwania reakcji w temperaturze 180°C dla wszystkich katalizatorów preparowanych na węglu *Sibunit*, a na rys. 61 i 62 przebieg zmian selektywności do głównych produktów hydroodchlorowania CCl_2F_2 , tzn. do CH_2F_2 (produktu pożądanego), CH_4 (produktu niepożądanego) oraz do CHClF_2 (produktu częściowego odchlorowania). Dla przejrzystości wykresów nie pokazano selektywności do innych produktów: C_2H_6 , CClF_3 , CHF_3 , CH_3Cl i $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3$, gdyż ich sumaryczna wartość nie przekraczała 2%, a często była nawet mniejsza od 1%.

Analiza rys. 61 i 62 pozwala na prześledzenie wpływu dodawania złota do katalizatora $\text{Pd}/\text{C}_{\text{Sib}}$ na właściwości otrzymanych katalizatorów stopowych. Dla wszystkich katalizatorów $\text{Pd-Au}/\text{C}_{\text{Sib}}$ nastąpił wzrost selektywności do CH_2F_2 , przy czym wielkość tego wzrostu zależała od metody preparatyki katalizatorów bimetalicznych.

Tabela 17. Hydroodchlorowanie CCl_2F_2 na katalizatorach palladowych i palladowo-złotyh preparowanych na węglu aktywnym Sibunit: selektywności do produktów reakcji, konwersja, aktywność katalityczna (wyrażona jako TOF) oraz pozorna energia aktywacji.

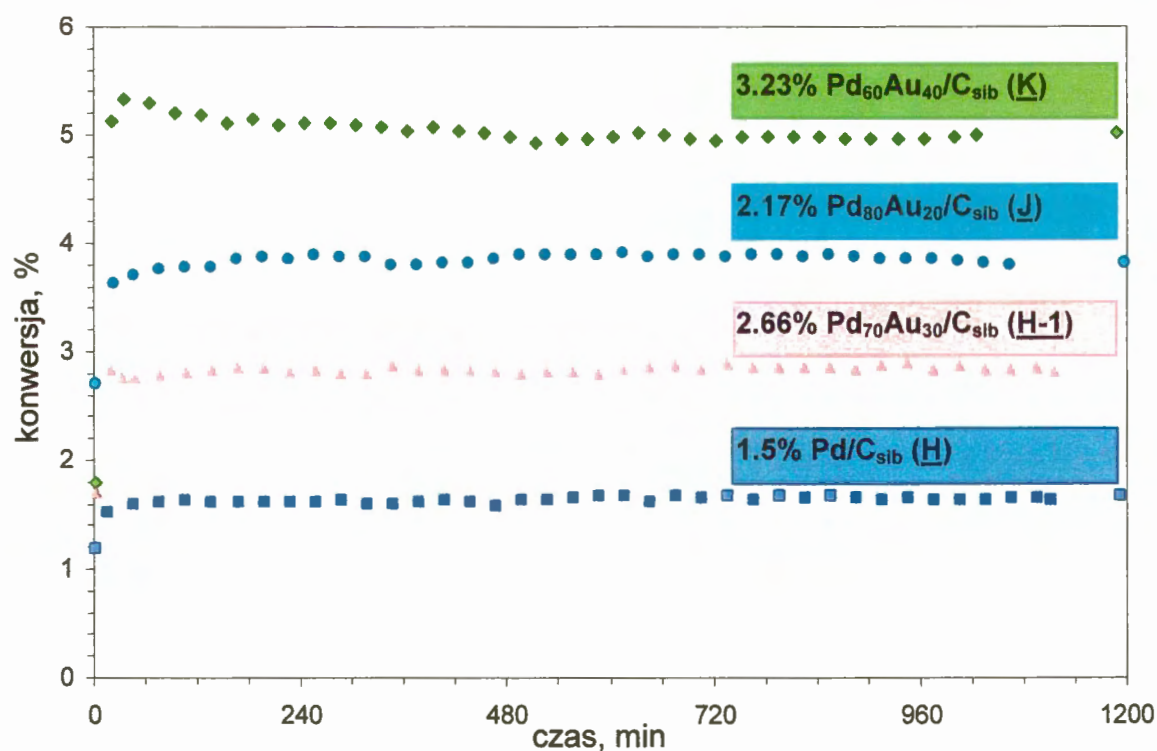
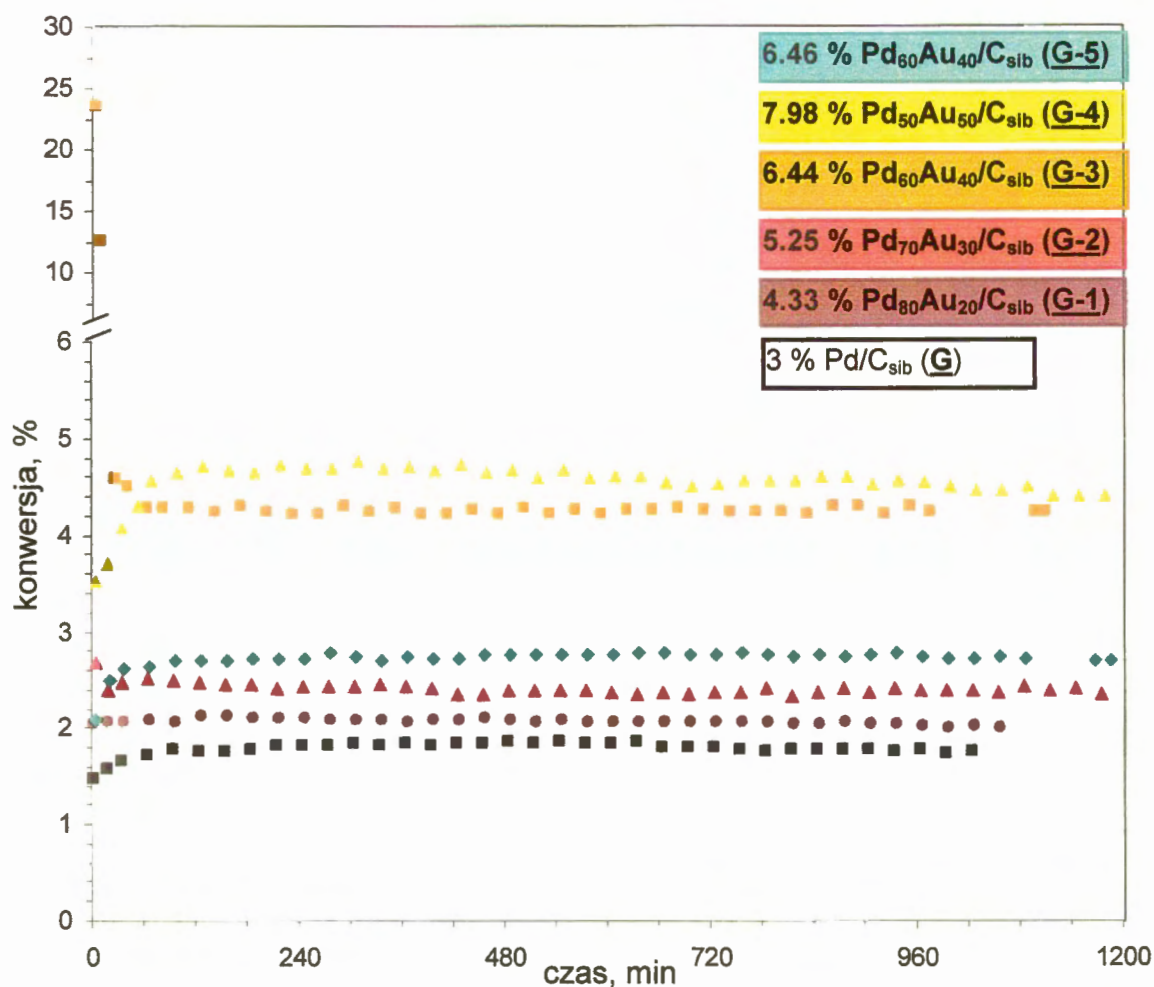
czas reakcji (min)	temp. reakcji ($^{\circ}\text{C}$)	selektywność (%)						konwersja (%)	TOF (s^{-1})	E_{A} (kJ/mol)
		CH_4	CH_2F_2	C_2H_6	CClF_3	CH_3Cl	CHClF_2			
3 % Pd/C_{sib} (G); $m_{\text{kat}} = 0.01337 \text{ g}$										
3	180	17.8	78.0	1.1	0.0	0.0	3.0	1.48		
18	180	24.1	71.9	1.3	0.0	0.0	2.6	1.59		
34	180	24.8	71.1	1.3	0.0	0.0	2.7	1.65		
64	180	25.2	70.6	1.3	0.0	0.0	2.8	1.71		
94	180	25.3	70.4	1.5	0.2	0.2	3.1	1.79		
124	180	25.6	70.4	1.3	0.0	0.0	2.5	1.76		
154	180	25.7	70.4	1.3	0.0	0.0	2.6	1.77		
184	180	25.7	70.3	1.2	0.0	0.0	2.7	1.77		
(...)										
1144	180	26.2	69.4	1.3	0.6	0.0	2.7	1.77	0.0465	
	170	24.3	71.6	0.9	0.0	0.0	3.1	1.24	0.0325	58.0 ± 0.9
	160	22.0	72.9	0.7	0.0	0.0	4.4	0.87	0.0228	
4.33 % Pd₈₀Au₂₀/C_{sib} (G-1); $m_{\text{kat}} = 0.03265 \text{ g}$										
3	180	6.4	90.4	0.5	0.2	0.0	2.4	2.05		
18	180	13.0	84.4	0.7	0.1	0.0	1.8	2.07		
36	180	13.9	83.8	0.7	0.0	0.0	1.5	2.06		
66	180	14.6	83.5	0.7	0.0	0.0	1.4	2.09		
96	180	14.8	83.6	0.7	0.0	0.0	1.4	2.08		
126	180	15.1	83.8	0.7	0.0	0.0	1.4	2.12		
156	180	15.2	83.8	0.7	0.0	0.0	1.4	2.11		
186	180	15.4	83.2	0.7	0.0	0.0	1.5	2.12		
(...)										
1156	180	16.6	80.9	0.7	0.0	0.0	1.7	2.03	0.0653	
	170	15.4	81.9	0.6	0.0	0.0	2.1	1.45	0.0469	53.9 ± 1.5
	160	13.9	83.2	0.5	0.0	0.0	2.4	1.04	0.0335	
5.25 % Pd₇₀Au₃₀/C_{sib} (G-2); $m_{\text{kat}} = 0.03007 \text{ g}$										
4	180	1.9	95.6	0.0	1.1	0.0	1.4	2.68		
19	180	6.7	91.6	0.3	0.8	0.0	0.5	2.40		
34	180	7.8	90.5	0.4	1.1	0.0	0.3	2.48		
64	180	8.2	89.8	0.4	0.9	0.0	0.8	2.52		
94	180	8.4	89.8	0.4	0.5	0.0	0.8	2.50		
124	180	8.6	90.1	0.4	0.2	0.0	0.6	2.48		
154	180	8.7	90.4	0.4	0.3	0.0	0.5	2.46		
184	180	8.9	90.2	0.4	0.4	0.0	0.6	2.46		
(...)										
1299	180	10.1	87.6	0.4	0.4	0.0	0.8	2.37	0.1130	
	170	9.2	89.1	0.3	0.2	0.0	1.1	1.58	0.0753	62.1 ± 2.5
	160	8.4	89.3	0.3	0.2	0.0	1.6	1.11	0.0531	

c.d. Tabeli 17.

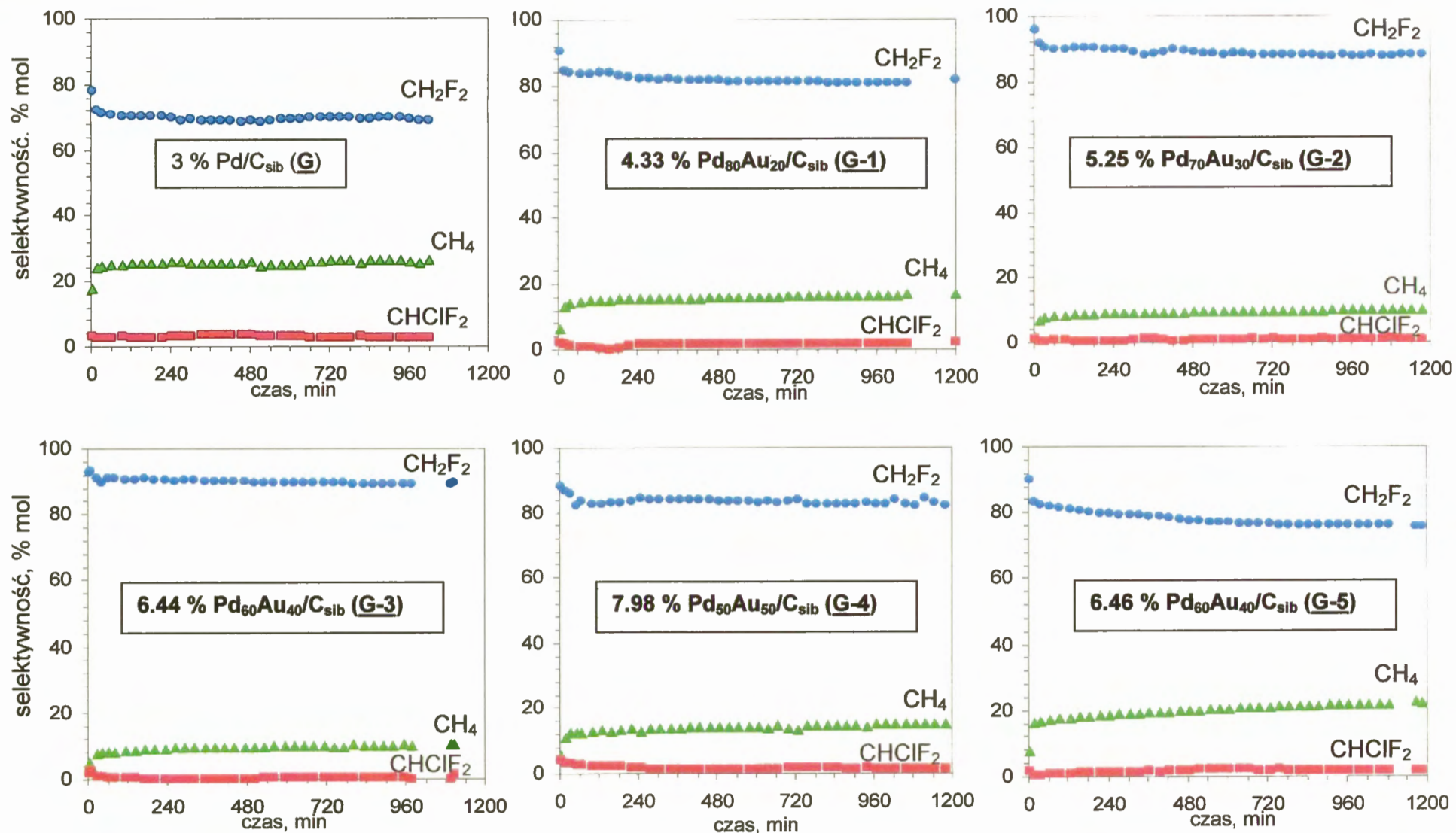
czas reakcji (min)	temp. reakcji (°C)	selektywność (%)						konwersja (%)	TOF (s ⁻¹)	E _A , (kJ/mol)
		CH ₄	CH ₂ F ₂	C ₂ H ₆	CClF ₃	CH ₃ Cl	CHClF ₂			
6.44 % Pd₆₀Au₄₀/C_{sib} (G-3); m_{kat} = 0.04131 g										
4	180	5.1	92.9	0.0	0.0	0.0	2.0	23.51		
28	180	7.5	90.9	0.3	0.5	0.0	0.7	12.54		
42	180	8.0	89.6	0.4	1.0	0.1	0.8	4.58		
64	180	8.2	90.9	0.3	0.0	0.0	0.5	4.50		
83	180	8.3	91.1	0.3	0.0	0.0	0.3	4.27		
113	180	8.7	90.6	0.3	0.0	0.0	0.3	4.29		
143	180	8.8	90.6	0.4	0.0	0.0	0.3	4.28		
173	180	8.9	90.8	0.3	0.0	0.0	0.3	4.30		
203	180	9.0	90.7	0.3	0.0	0.0	0.3	4.23		
(...)										
1111	180	10.1	89.2	0.3	0.0	0.0	0.3	4.40	0.1201	60.9 ± 2.2
	170	9.1	90.1	0.4	0.1	0.0	0.2	2.90	0.0811	
	160	8.8	91.0	0.2	0.0	0.0	0.0	2.07	0.0565	
7.98% Pd₅₀Au₅₀/C_{sib} (G-4); m_{kat} = 0.04190 g										
4	180	5.3	88.1	0.6	1.4	0.2	4.3	3.53		
19	180	11.2	86.5	0.4	0.5	0.1	2.3	3.70		
34	180	12.3	85.8	0.3	0.2	0.0	2.4	4.08		
52	180	12.3	82.3	0.4	1.5	0.1	1.8	4.31		
69	180	12.4	83.3	0.3	0.6	0.4	1.7	4.57		
99	180	12.9	82.5	0.4	1.7	0.1	1.5	4.65		
129	180	13.2	82.7	0.4	1.4	0.1	1.5	4.72		
(...)										
1282	180	14.8	82.6	0.4	0.6	0.1	1.5	4.40	0.0906	68.0 ± 6.1
	170	12.8	83.6	0.4	0.7	0.0	1.8	2.64	0.0545	
	160	12.0	84.3	0.3	0.8	0.0	2.3	2.11	0.0434	
6.46% Pd₆₀Au₄₀/C_{sib} (G-5); m_{kat} = 0.04742 g										
5	180	7.8	90.0	0.3	0.0	0.0	1.9	2.08		
21	180	16.1	83.1	0.2	0.0	0.0	0.5	2.49		
36	180	16.7	82.6	0.3	0.1	0.0	0.4	2.62		
66	180	17.2	81.7	0.3	0.0	0.0	0.7	2.64		
96	180	17.6	81.3	0.3	0.1	0.0	0.8	2.69		
126	180	17.8	80.8	0.3	0.0	0.0	1.1	2.70		
156	180	18.0	80.4	0.3	0.0	0.0	1.4	2.70		
186	180	18.2	79.9	0.3	0.0	0.0	1.5	2.72		
(...)										
1185	180	21.7	75.9	0.3	0.1	0.0	1.9	2.74	0.0376	60.1 ± 0.7
	170	19.9	77.6	0.3	0.1	0.0	2.2	1.90	0.0260	
	160	18.0	78.9	0.2	0.1	0.0	2.8	1.30	0.0178	

c.d. Tabeli 17.

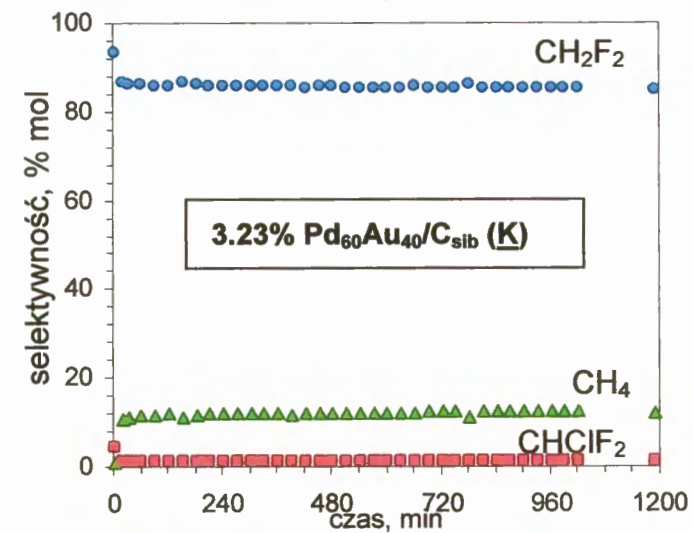
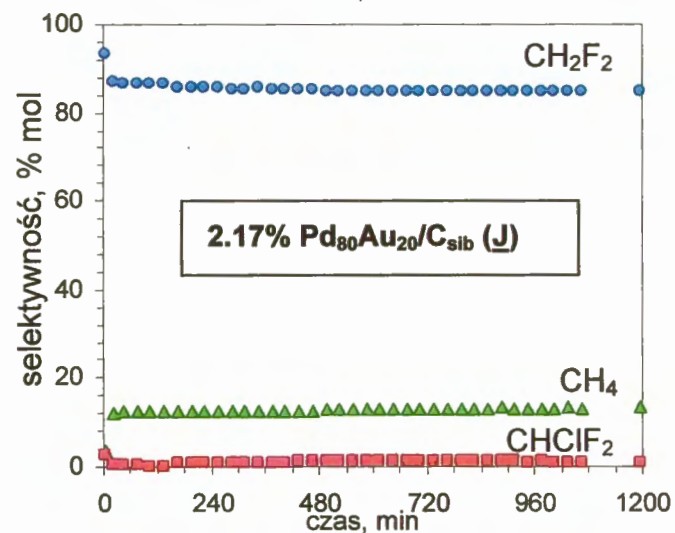
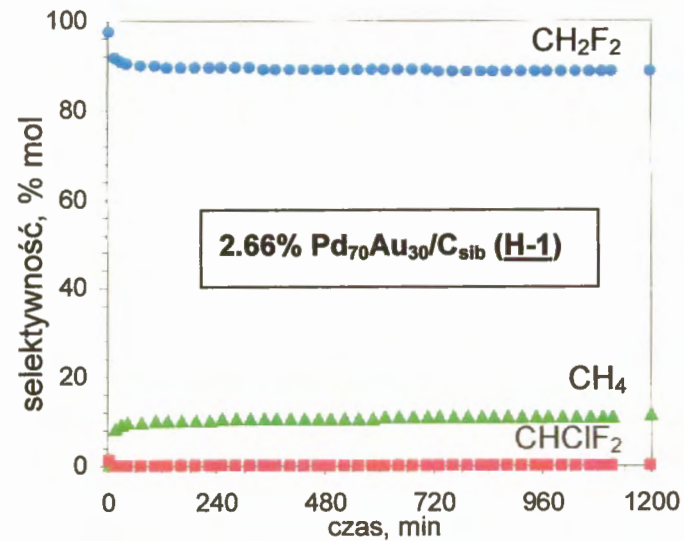
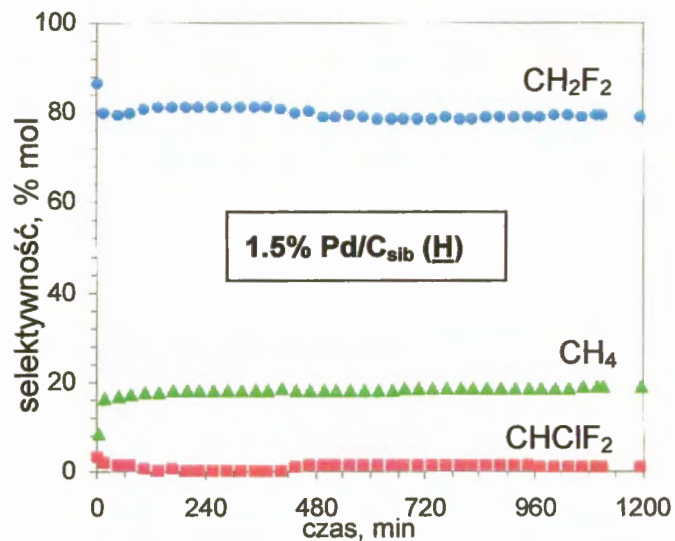
czas reakcji (min)	temp. reakcji (°C)	selektywność (%)						konwersja (%)	TOF (s ⁻¹)	E _A (kJ/mol)
		CH ₄	CH ₂ F ₂	C ₂ H ₆	CClF ₃	CH ₃ Cl	CHClF ₂			
1.5 % Pd/C_{sib} (H); m_{kat} = 0.02715 g										
3	180	8.3	86.3	0.4	1.7	0.0	3.2	1.18		
17	180	16.2	79.4	0.7	1.7	0.0	1.7	1.52		
47	180	16.9	79.2	0.8	1.8	0.0	1.2	1.59		
77	180	17.3	79.6	0.8	1.1	0.0	1.1	1.61		
107	180	17.7	80.6	0.9	1.0	0.0	0.6	1.64		
137	180	17.9	81.0	0.9	0.7	0.0	0.8	1.62		
167	180	17.9	80.9	0.9	0.5	0.0	0.8	1.61		
197	180	18.1	81.0	0.9	0.4	0.0	0.8	1.61		
(...)										
1215	180	18.8	79.0	0.9	0.4	0.0	1.0	1.64	0.0759	57.2 ± 0.9
	170	17.3	80.4	0.7	0.3	0.0	0.9	1.17	0.0541	
	160	15.9	82.3	0.6	0.3	0.0	0.9	0.81	0.0377	
2.66 % Pd₇₀Au₃₀/C_{sib} (H-1); m_{kat} = 0.06302 g										
3	180	0.6	97.5	0.3	0.0	0.0	1.5	1.70		
18	180	8.3	91.3	0.2	0.0	0.0	0.2	2.84		
45	180	9.7	90.1	0.3	0.0	0.0	0.0	2.76		
75	180	10.0	89.7	0.3	0.0	0.0	0.0	2.77		
105	180	10.1	89.6	0.3	0.0	0.0	0.0	2.82		
135	180	10.3	89.5	0.3	0.0	0.0	0.0	2.83		
165	180	10.4	89.4	0.3	0.0	0.0	0.0	2.84		
195	180	10.4	89.3	0.3	0.0	0.0	0.0	2.84		
(...)										
1202	180	11.0	88.7	0.3	0.0	0.0	0.0	2.84	0.1400	61.8 ± 1.1
	170	10.5	89.2	0.2	0.0	0.0	0.0	1.97	0.0971	
	160	9.6	90.3	0.2	0.0	0.0	0.0	1.33	0.0657	
2.17% Pd₈₀Au₂₀/C_{sib} (J); m_{kat} = 0.05341 g										
3	180	3.7	93.3	0.5	0.1	0.0	2.5	2.70		
24	180	12.1	86.9	0.5	0.0	0.0	1.5	3.62		
45	180	12.4	86.7	0.5	0.0	0.1	1.3	3.71		
75	180	12.6	86.5	0.5	0.0	0.1	0.9	3.76		
105	180	12.7	86.7	0.5	0.0	0.1	0.8	3.77		
135	180	12.6	86.8	0.4	0.0	0.0	0.8	3.78		
165	180	12.7	85.7	0.5	0.2	0.1	0.7	3.85		
195	180	12.6	85.5	0.5	0.3	0.1	0.8	3.86		
(...)										
1197	180	13.2	85.0	0.5	0.3	0.1	0.7	3.82	0.1043	56.2 ± 0.9
	170	12.2	85.8	0.4	0.4	0.0	1.2	2.79	0.0760	
	160	11.1	86.2	0.4	0.8	0.0	1.6	1.94	0.0528	
3.23% Pd₆₀Au₄₀/C_{sib} (K); m_{kat} = 0.06697 g										
3	180	0.7	93.2	0.9	0.5	0.0	4.43	1.80		
20	180	10.7	86.8	0.4	0.5	0.1	1.46	5.14		
34	180	11.3	86.3	0.57	0.5	0.1	1.30	5.34		
64	180	11.6	86.1	0.5	0.5	0.1	1.26	5.29		
94	180	11.8	85.9	0.5	0.5	0.1	1.25	5.20		
124	180	11.9	85.8	0.5	0.5	0.1	1.22	5.18		
154	180	11.1	86.5	0.5	0.5	0.1	1.26	5.12		
184	180	11.6	86.0	0.6	0.5	0.1	1.25	5.14		
(...)										
1209	180	12.3	85.3	0.6	0.4	0.1	1.23	5.04	0.1234	56.3 ± 3.0
	170	11.4	86.3	0.5	0.5	0.0	1.42	3.62	0.0886	
	160	10.2	86.9	0.4	0.7	0.0	1.80	2.39	0.0586	



Rys. 60. Zmiany konwersji w czasie hydroodchlorowania CCl_2F_2 na katalizatorach Pd/C_{Sib} i Pd-Au/C_{Sib} preparowanych różnymi metodami na węglu aktywnym Sibunit
Warunki prowadzenia reakcji: temperatura 180°C, $\text{CCl}_2\text{F}_2 / \text{H}_2 = 0.1$.

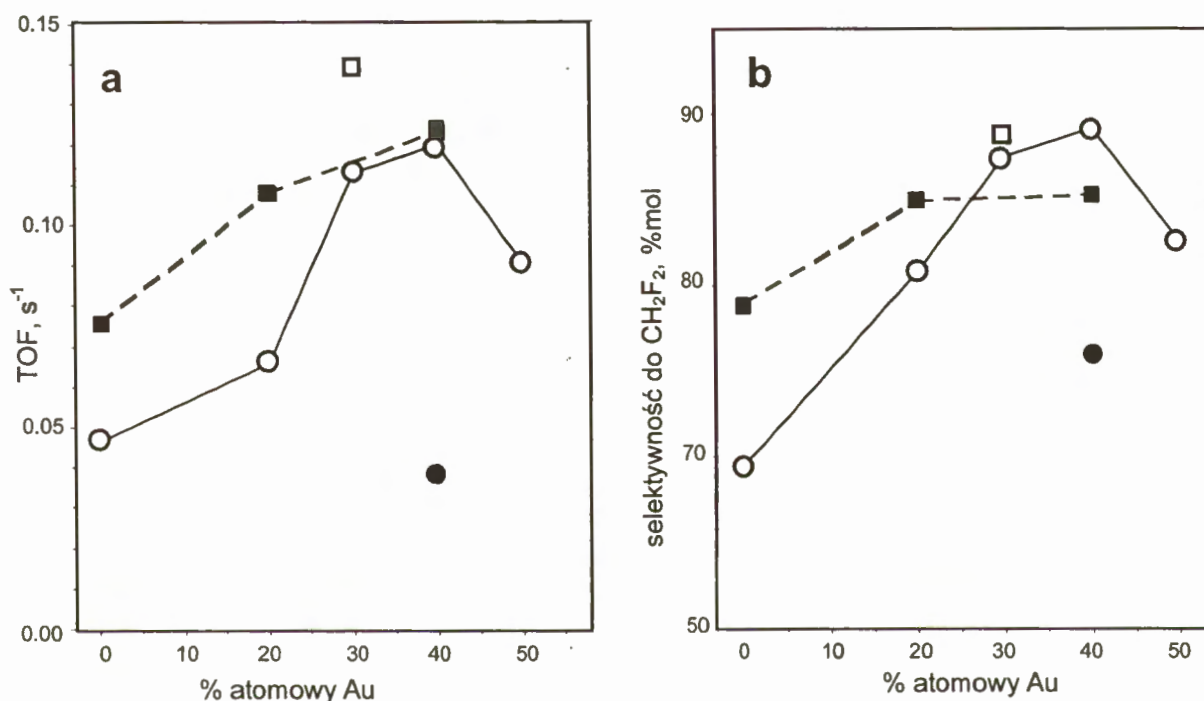


Rys. 61. Zmiany selektywności do głównych produktów w czasie reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 na katalizatorach Pd-Au/C_{Sib} preparowanych na bazie katalizatora G (katalizatory G-1 ÷ G-4 preparowane metodą bezpośredniej reakcji redoks, a katalizator G-5 metodą impregnacji kapilarnej). Warunki prowadzenia reakcji: temperatura 180°C, $\text{CCl}_2\text{F}_2 / \text{H}_2 = 0.1$.



Rys. 62. Zmiany selektywności do głównych produktów w czasie reakcji hydroodchlorowania CCl₂F₂ na katalizatorach Pd-Au/C_{sib}. Katalizator H-1 preparowany metodą bezpośredniej reakcji redoks, a katalizatory J i K metodą koimpregnacji mokrej. Warunki prowadzenia reakcji: temperatura 180°C, CCl₂F₂ / H₂ = 0.1.

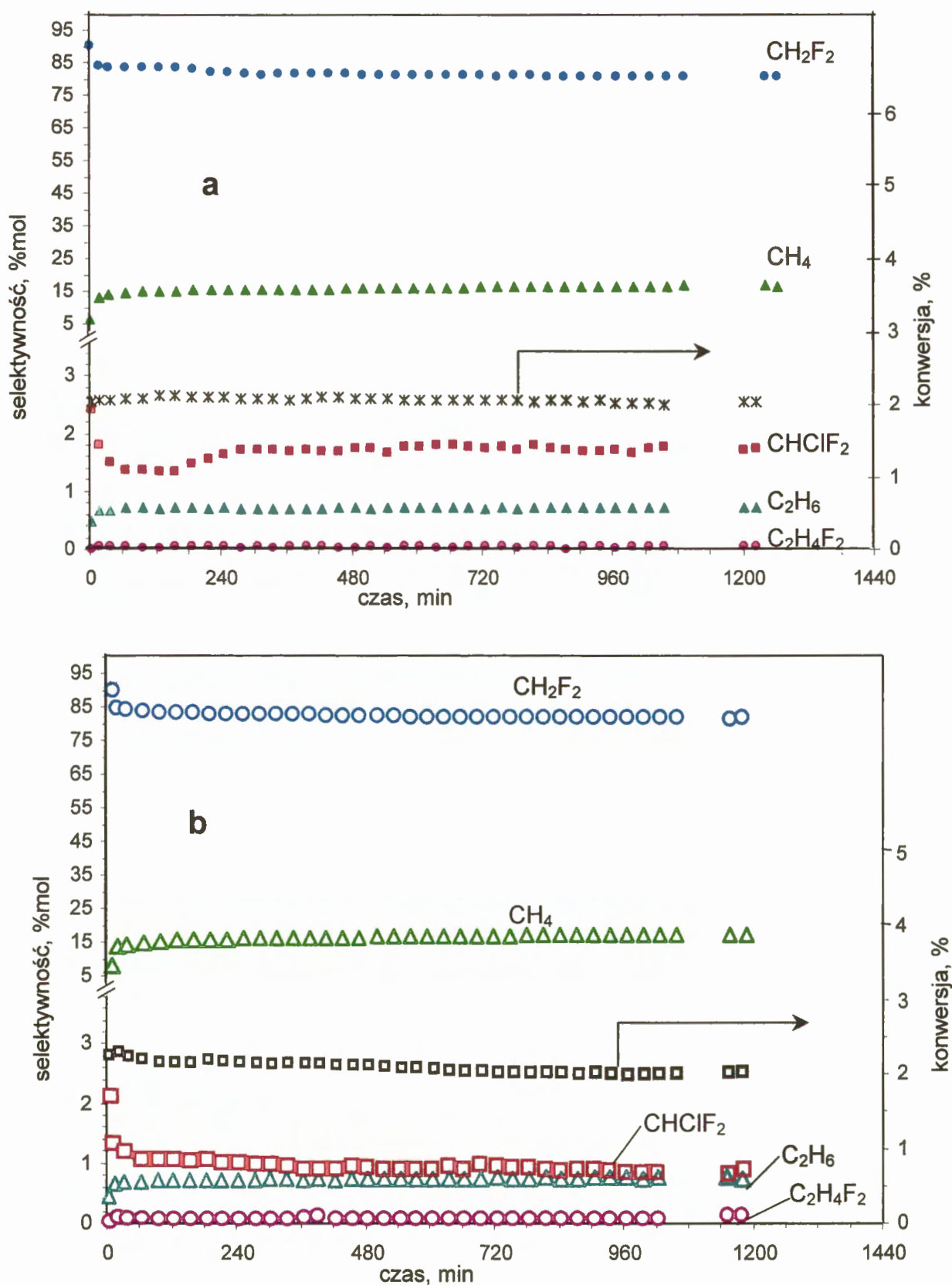
Na rys. 63a przedstawiono ogólną aktywność katalityczną (TOF), a na rys. 63b selektywność do CH_2F_2 jako funkcje składu fazy Pd-Au katalizatorów. Z obydwu wykresów wynika, że wprowadzenie złota do monometalicznych katalizatorów palladowych podwyższa zarówno ich aktywność jak i selektywność. Należy podkreślić, że znacznie większą poprawę właściwości katalitycznych (zwłaszcza selektywności) uzyskiwano, wprowadzając złoto do katalizatorów Pd/C_{Sib} metodą bezpośredniej reakcji redoks, a nie metodami impregnacyjnymi.



Rys. 63. Wpływ składu fazy Pd-Au na aktywność (a) i na selektywność (b) w reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 w temp. 180° .

- - katalizatory Pd-Au preparowane z 3 % Pd/C_{Sib} metodą bezpośredniej reakcji redoks,
- - katalizator preparowany przez impregnację 3 % Pd/C_{Sib} roztworem soli złota;
- - katalizator Pd-Au preparowany z 1.5 % Pd/C_{Sib} metodą bezpośredniej reakcji redoks,
- - katalizatory Pd-Au preparowane przez koimpregnację.

Dla katalizatora 4.33 % Pd₈₀Au₂₀/C_{Sib} (**G-1**), pracującego wcześniej ok. 20 godzin w reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 , przeprowadzono dodatkowe badania katalityczne po jego regeneracji w przepływie wodoru (350°C , 30 min). Jak wynika z rys. 64, przedstawiającego zmiany konwersji i selektywności do produktów w czasie reakcji, katalizator po regeneracji wykazywał podobne właściwości jak świeży katalizator. W obydwu przypadkach po podobnym czasie pracy katalizatora (ok. 1 godziny) osiągano zbliżoną aktywność.



Rys. 64. Zmiany konwersji i selektywności do produktów w czasie reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 na katalizatorze 4.33% $\text{Pd}_{80}\text{Au}_{20}/\text{C}_{\text{sib}}$ (**G-1**):
 (a) - katalizator po standardowej redukcji przed reakcją,
 (b) - katalizator po ok. 20-godzinnej reakcji, regenerowany wodorem (350°C , 30 min);
 Warunki prowadzenia reakcji: temperatura 180°C , $\text{CCl}_2\text{F}_2 / \text{H}_2 = 0.1$.

5.4. Charakteryzacja fizykochemiczna katalizatorów preparowanych na włoskim węglu aktywnym

Badano trzy katalizatory preparowane na przemysłowym włoskim węglu aktywnym o bardzo rozwiniętej powierzchni (zob. tab. 5). Badania prowadzone na tych katalizatorach miały na celu dostarczenie dodatkowych informacji na temat wpływu nośnika węglowego na różnice w zachowaniu katalitycznym układów Pd-Au.

5.4.1. Chemisorpcja wodoru

Przed pomiarami chemisorpcyjnymi katalizatory były podawane redukcji (przebiegającej wg schematu: 20°C ↗ 300°C, 1 godzina w 300°C) w przepływie mieszaniny 10 % H₂/Ar. Temperaturę redukcji podnoszono liniowo z przyrostem 8°/min.

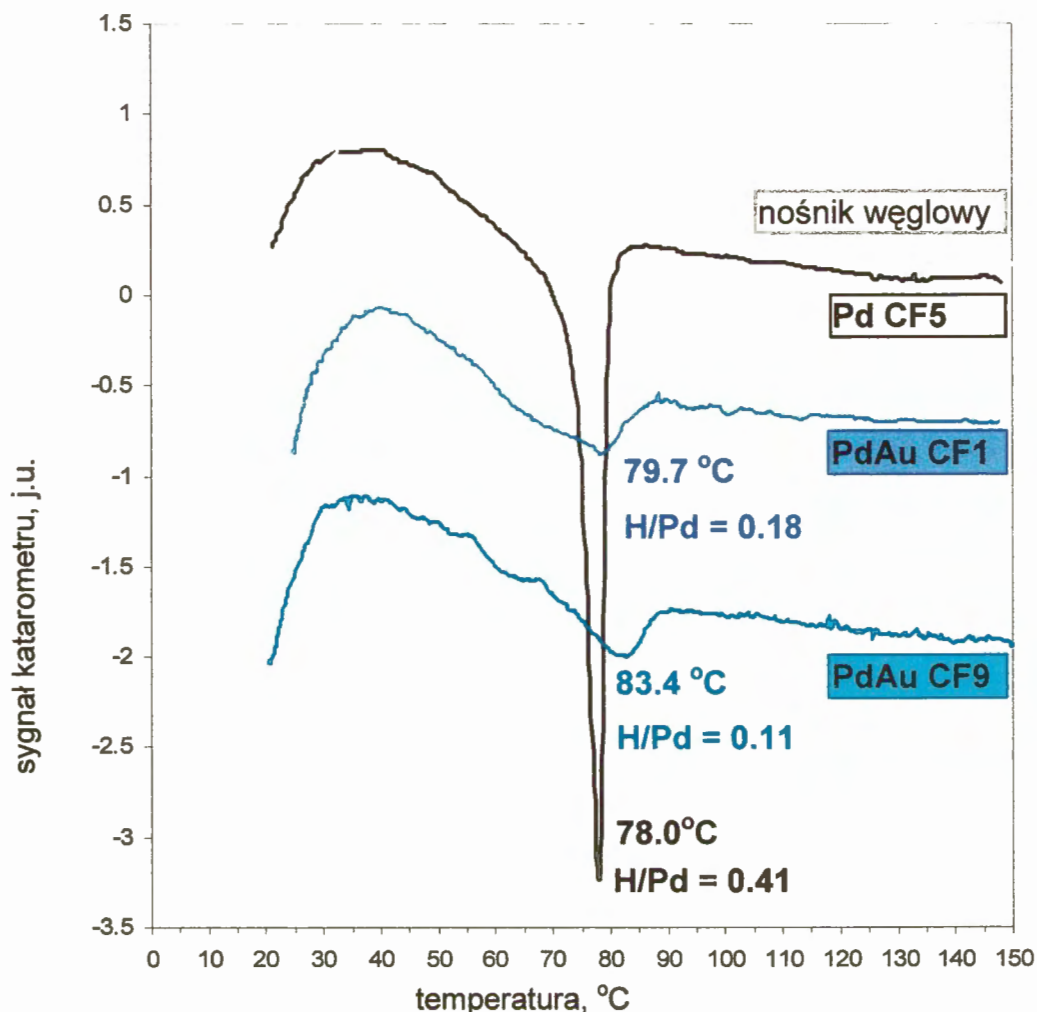
Dyspersję palladu (D_H) wyznaczano na podstawie chemisorpcji impulsów H₂ w argonie, w temperaturze 70°C. Wyniki pomiarów chemisorpcyjnych są zawarte w tab. 18.

Po chemisorpcji impulsów H₂ w argonie w 70°C, próbki katalizatorów były schładzane w przepływie mieszaniny 10 % H₂/Ar do ok. 20°C, w celu utworzenia fazy wodorkowej.

5.4.2. Temperaturowo – programowany rozkład wodorku palladu

Na rys. 65 przedstawiono widma TPHD katalizatorów preparowanych na włoskim węglu aktywnym. Na podstawie analizy tych widm można stwierdzić, że zastosowana metoda preparatyki katalizatorów bimetalicznych (koimpregnacja węgla wodnym roztworem Na₂PdCl₄ i HAuCl₄) prowadzi w przypadku tego wysokopowierzchniowego nośnika do otrzymania katalizatorów o znacznym stopniu wymieszania złota z palladem. W miarę zwiększającego się udziału Au w fazie stopowej, obserwujemy zmniejszanie się ilości wydzielanego wodoru pochodzącego z rozkładu fazy wodorkowej, a także coraz wyższą temperaturę, przy której zachodzi ten rozkład.

W tab. 18 podano temperatury występowania minimum piku rozkładu fazy β-wodorkowej, ilości wodoru uwalnianego w czasie tego rozkładu (w przeliczeniu na 1 atom Pd; H/Pd) oraz wnioski dotyczące składu fazy aktywnej katalizatorów wynikające z badań XRD (profile XRD pokazane na rys. 66, rozdz. 5.4.3.)



Rys. 65. Profile TPHD katalizatorów preparowanych na włoskim węglu aktywnym. Stosunek wodoru pochodzącego z rozkładu fazy wodorkowej do palladu (wyrażony jako H/Pd) oraz temperatury minimum piku wodorkowego są zaznaczone przy odpowiednich profilach.

Tabela 18. Wyniki badań chemisorpcyjnych, TPHD i XRD katalizatorów preparowanych na włoskim węglu aktywnym

katalizator	skład fazy metalicznej			pomiar chemisorpcyjne		pomiar TPHD		analiza XRD fazy metalicznej ^b
	% wag. metali	Pd % at.	Au % at.	D_H	d_{Pd}^a nm	$t_{min}, °C$	H/Pd	
Pd CF5	0.60	100	0	0.05	22	78.0	0.41	krystality Pd (~14 nm)
PdAu CF1	0.67	92	8	0.04	28	79.7	0.18	fazy: Pd ₆₉ Au ₃₁ (~12 nm) + Pd + ślady Au
PdAu CF9	1.92	54	46	0.02 ₅	44	83.4	0.11	fazy: Pd ₂₆ Au ₇₄ (~28 nm) + mała ilość Pd

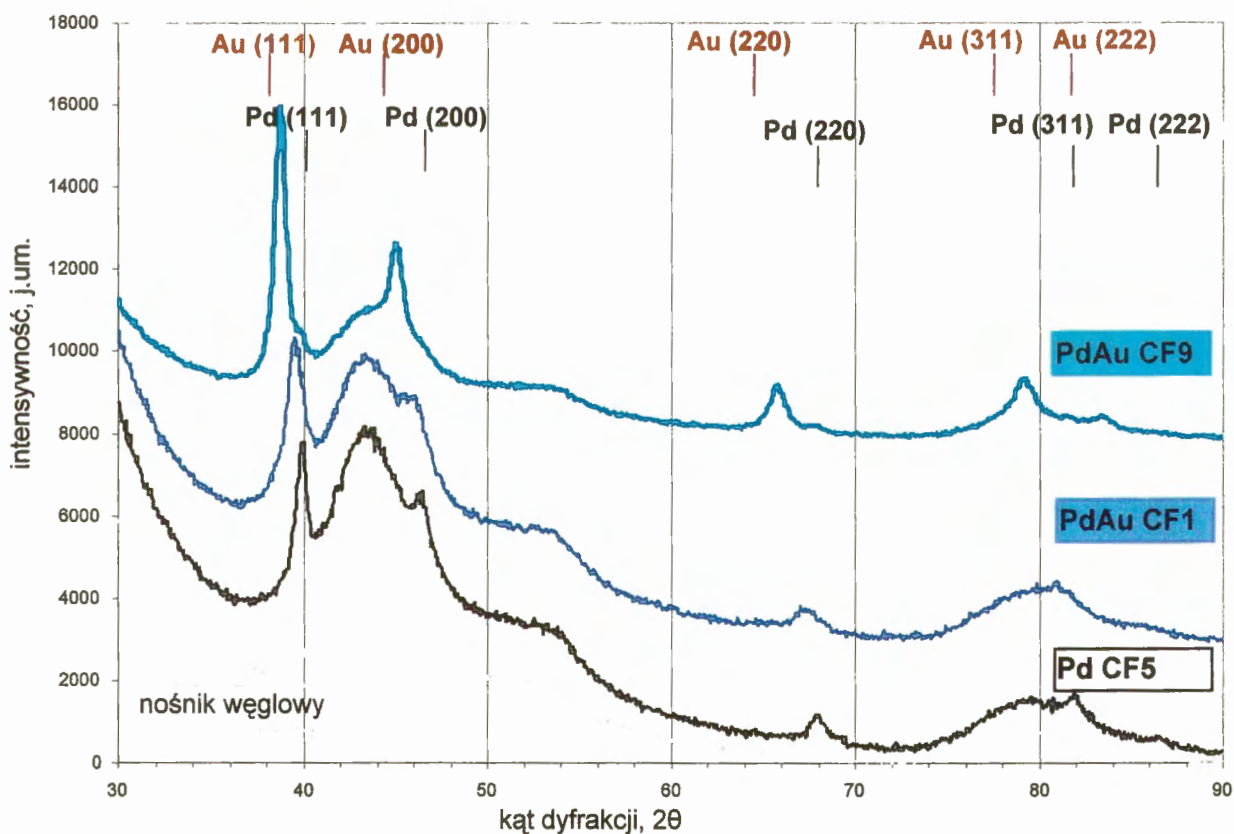
^a wielkości cząstek palladu z chemisorpcji wodoru $d_{Pd} = 1.12/D_H^{263}$,

^b skład atomowy faz Pd_xAu_{1-x} obliczany z refleksów (111) faz fcc

5.4.3. Rentgenowskie badania dyfrakcyjne

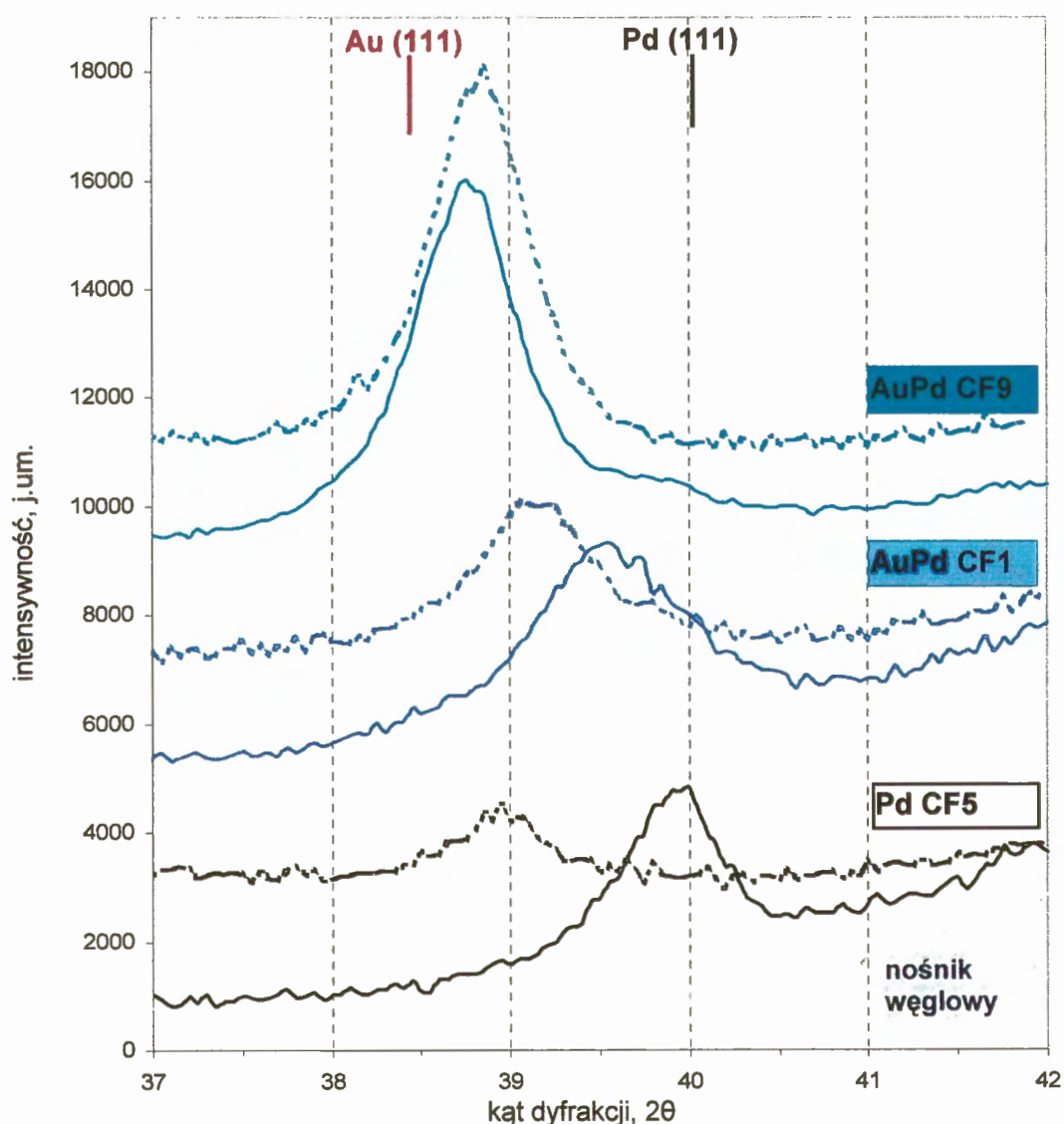
Rys. 66 przedstawia profile XRD (w zakresie kątów dyfrakcji $2\theta = 30 \div 90^\circ$) włoskiego nośnika węglowego oraz preparowanych na nim katalizatorów Pd/C i Pd-Au/C, po 1-godzinnej redukcji w mieszaninie 10 % H_2/Ar , w $300^\circ C$.

Zastosowany nośnik charakteryzuje się strukturą mikroporowatą. Określenie ilości silnie zdyspergowanej fazy metalicznej, która mogłaby się zmieścić w porach o rozmiarach < 2 nm, jest bardzo utrudnione. Jednakże obecność takiej fazy w katalizatorach palladowych i palladowo-złotyach osadzonych na włoskim węglu aktywnym wykazano za pomocą analizy Rietvelda²⁷⁸. Udział masy fazy nanokrystalicznej oszacowano w omawianych katalizatorach na $\sim 56\%$. Na podstawie analizy profili XRD i zmian stałej sieciowej obliczono skład fazy bimetalicznej Pd-Au znajdującej się na nośniku.



Rys. 66. Profile dyfrakcyjne katalizatorów preparowanych na włoskim węglu aktywnym. Wszystkie profile rejestrowane były dla katalizatorów po 1-godzinnej redukcji w mieszaninie 10 % H_2/Ar , w $300^\circ C$.

Na rys. 67 zestawiono profile rentgenowskie (w zakresie kątów dyfrakcji $2\theta = 37 \div 42$) katalizatorów po redukcji oraz tych samych katalizatorów po ich użyciu w reakcji hydroodchlorowania freonu CFC-12. Widoczne na rysunku przesunięcia refleksu (111) w stronę niższych kątów są spowodowane nawęglaniem się fazy metalicznej katalizatorów w czasie reakcji. Przesunięcia te można skorelować ze stężeniem złota w katalizatorach i stopniem zestopowania fazy metalicznej. Powyższe stwierdzenie znajduje swoje odzwierciedlenie w zachowaniu katalitycznym układów Pd-Au podczas reakcji.



Rys. 67. Wpływ reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 na profile XRD katalizatorów preparowanych na włoskim węglu aktywnym.
Linie ciągłe - katalizatory po 1-godzinnej redukcji w 300°C , w mieszaninie $10\% \text{H}_2/\text{Ar}$; linie kropkowane - katalizatory po ok. 20-godzinnej reakcji.

5.4.4. Wyniki badań katalizatorów preparowanych na włoskim węglu aktywnym w reakcji katalitycznego hydroodchlorowania freonu CFC-12

Katalizatory przed reakcją zredukowano w przepływie mieszaniny 10 % H₂/Ar. Redukcja przebiegała wg schematu: 20°C ↗ 300°C, 1 godzina w 300°C; temperaturę redukcji podnoszono liniowo z przyrostem 8°/min.

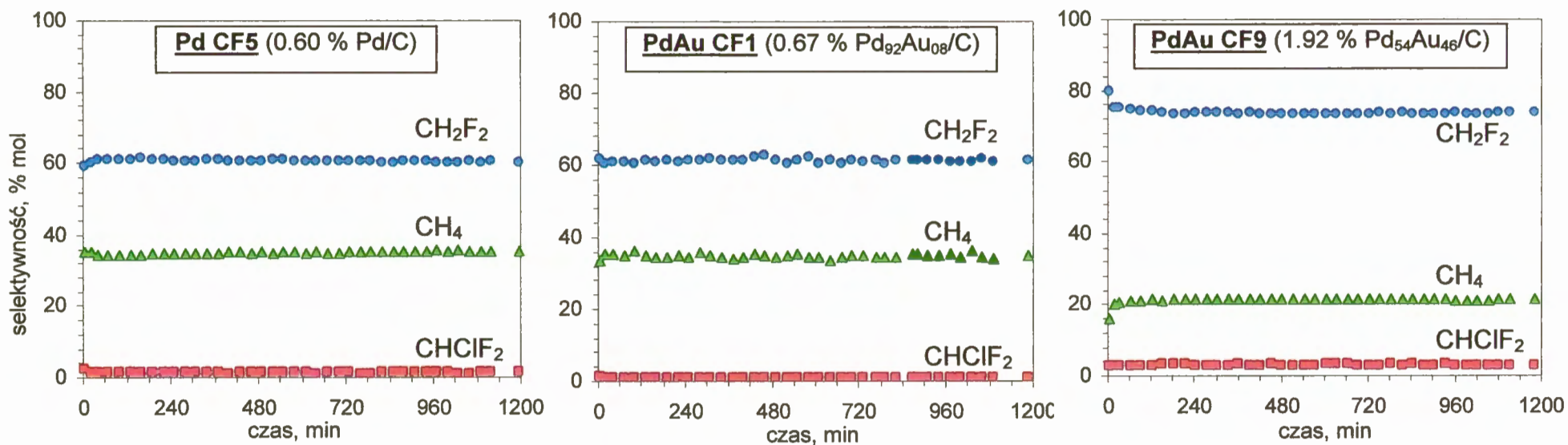
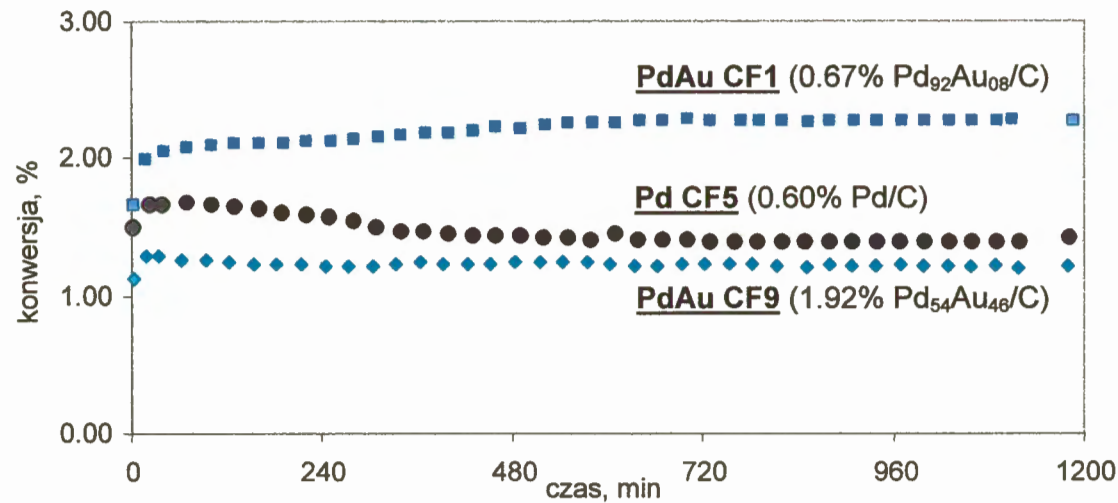
W tab. 19 przedstawiono wartości selektywności do podstawowych obserwowanych produktów reakcji i stopnie konwersji w czasie stabilizacji katalizatorów w warunkach reakcji w temperaturze 180°C. Ponieważ wszystkie katalizatory preparowane na włoskim węglu aktywnym w bardzo krótkim czasie, tj. po ok. 30 minutach, osiągały stabilne właściwości i w ciągu następnych kilkunastu godzin reakcji obserwowano jedynie bardzo nieznaczne zmiany, w tab. 19 zamieszczono dane dotyczące tylko początkowych 3 godzin trwania reakcji oraz dane uzyskane w trakcie obniżania temperatury do 170 i 160°C, po osiągnięciu stabilnej konwersji w temperaturze 180°C.

Tabela 19 zawiera również obliczone z równania Arrheniusa pozorne energie aktywacji (E_a) i aktywności katalityczne (wyrażone jako TOF).

Na rys. 68 przedstawiono przebieg zmian stopnia konwersji w czasie trwania reakcji w temperaturze 180°C, dla wszystkich katalizatorów preparowanych na włoskim węglu aktywnym, a także przebieg zmian selektywności do głównych produktów hydroodchlorowania CCl₂F₂, tzn. do CH₂F₂ (produktu pożądanego), CH₄ (produktu niepożądanego) oraz do CHClF₂ (produktu częściowego odchlorowania).

Tabela 19. Hydroodchlorowanie CCl_2F_2 na katalizatorach preparowanych na włoskim węglu aktywnym: selektywności do produktów reakcji, konwersja, aktywność katalityczna (wyrażona jako TOF) oraz pozorna energia aktywacji.

czas reakcji (min)	temp. reakcji ($^{\circ}C$)	selektywność (%)						konwersja (%)	TOF (s^{-1})	E_A (kJ/mol)
		CH_4	CH_2F_2	C_2H_6	$CClF_3$	$CHClF_2$	$C_2H_4F_2$			
PdCF-5 (0.60% Pd/C); $m_{kat} = 0.06513$ g										
3	180	35.1	59.1	2.9	0.6	2.2	0.2	1.49		
23	180	35.1	60.3	2.9	0.4	1.3	0.2	1.66		
40	180	34.5	60.9	2.8	0.3	1.3	0.20	1.67		
70	180	34.4	60.9	2.8	0.4	1.3	0.2	1.66		
100	180	34.5	61.0	2.8	0.2	1.2	0.2	1.66		
130	180	34.5	61.1	2.8	0.2	1.3	0.1	1.65		
160	180	34.5	61.3	2.8	0.2	1.2	0.2	1.62		
190	180	34.8	60.9	2.7	0.2	1.3	0.2	1.60		
(...)										
1195	180	35.4	60.3	2.8	0.2	1.2	0.2	1.39	0.1048	55.6 ± 0.8
	170	33.5	63.2	2.2	0.1	1.0	0.1	0.96	0.0704	
	160	31.5	65.5	1.7	0.0	0.7	0.1	0.70	0.0519	
PdAu CF1 (0.67% Pd₉₂Au₈/C); $m_{kat} = 0.13105$ g										
3	180	33.8	61.8	2.6	0.4	1.4	0.1	1.66		
19	180	35.45	60.6	2.7	0.5	1.1	0.2	1.98		
41	180	35.4	60.9	2.7	0.2	1.1	0.1	2.04		
71	180	35.1	60.7	2.8	0.3	1.0	0.2	2.08		
101	180	36.2	60.4	2.9	0.3	1.0	0.2	2.09		
131	180	34.8	61.3	2.8	0.3	0.9	0.2	2.10		
161	180	34.7	61.0	2.8	0.3	0.9	0.2	2.11		
191	180	34.7	61.2	2.8	0.3	0.9	0.2	2.12		
(...)										
1188	180	35.1	61.3	2.9	0.2	0.8	0.2	2.27	0.0994	52.6 ± 2.7
	170	33.0	63.2	2.5	0.1	1.0	0.2	1.80	0.0788	
	160	31.0	65.8	1.9	0.0	1.1	0.1	1.25	0.0549	
	150	29.1	68.1	1.5	0.0	1.1	0.1	0.86	0.0378	
PdAu CF9 (1.92% Pd₅₄Au₄₆/C); $m_{kat} = 0.23340$ g										
3	180	16.0	79.8	1.3	0.1	2.9	0.0	1.13		
18	180	20.1	75.3	1.3	0.3	2.9	0.1	1.29		
33	180	20.6	75.1	1.3	0.1	2.7	0.1	1.30		
63	180	21.1	74.8	1.4	0.0	2.6	0.1	1.27		
93	180	21.3	74.4	1.4	0.0	2.9	0.1	1.27		
123	180	21.4	74.1	1.5	0.0	2.9	0.1	1.26		
153	180	21.3	73.7	1.6	0.1	3.2	0.1	1.24		
183	180	21.3	73.5	1.7	0.2	3.2	0.1	1.24		
(...)										
1173	180	21.3	73.7	2.0	0.1	2.7	0.1	1.23	0.0402	56.2 ± 0.9
	170	20.0	75.1	1.6	0.0	1.8	0.1	0.87	0.0284	
	160	18.3	76.8	1.2	0.0	3.8	0.0	0.62	0.0202	



Rys. 68. Zmiany konwersji (część górna rysunku) i selektywności do głównych produktów (część dolna rysunku) w czasie reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 na katalizatorach preparowanych na włoskim węglu aktywnym. Warunki prowadzenia reakcji: temperatura 180°C , $\text{CCl}_2\text{F}_2 / \text{H}_2 = 0.1$.

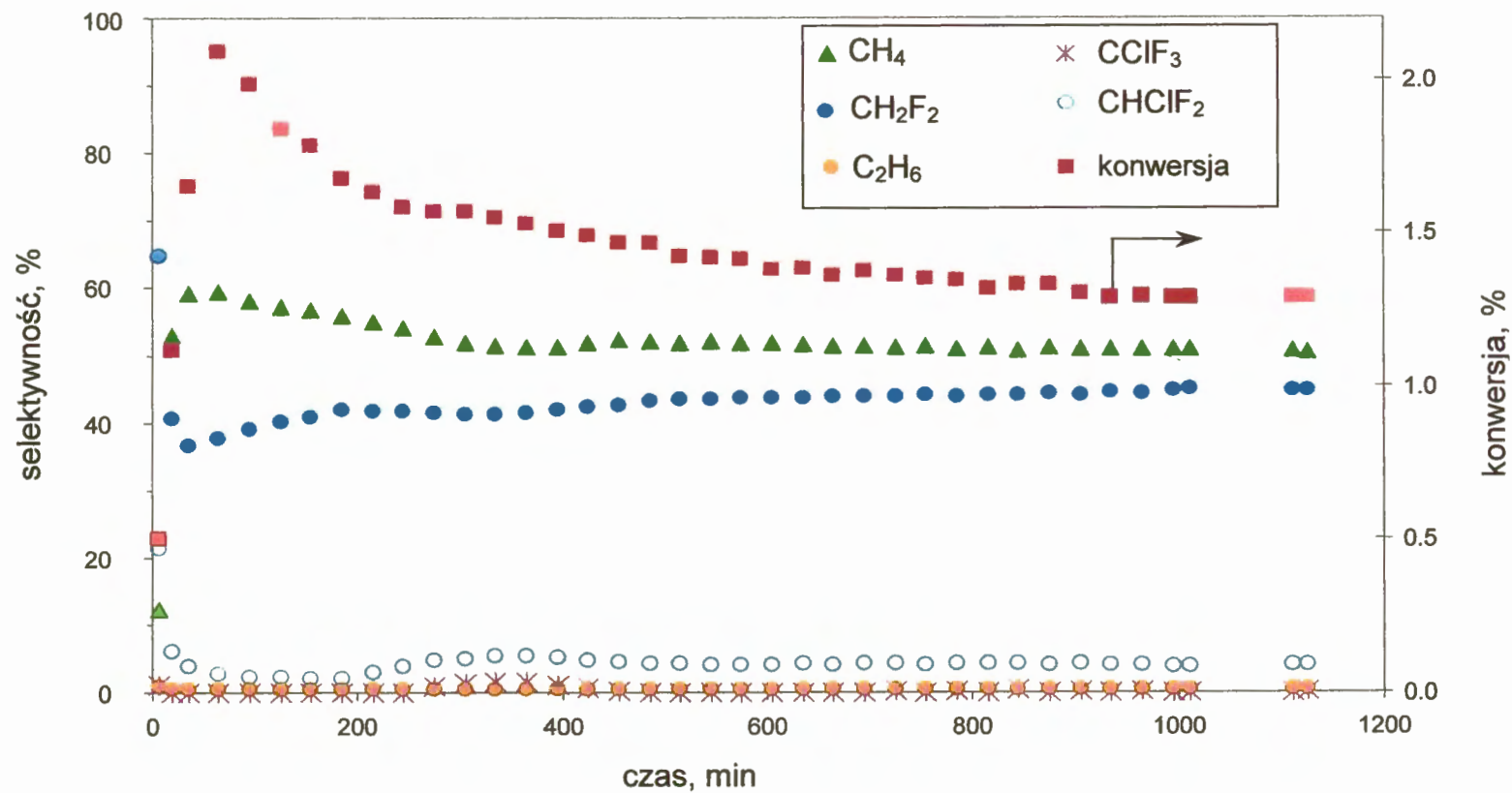
5.5. Hydroodchlorowanie freonu CFC-12 na katalizatorze 10 % Pd/SiO₂

Po stwierdzeniu, na podstawie badań rentgenowskich, zatrzymywania znacznych ilości materiału węglowego w katalizatorach używanych w reakcji katalitycznego hydroodchlorowania CCl₂F₂, postanowiono zbadać szybkość rozpuszczania się węgla w sieci krystalicznej metalicznej fazy aktywnej katalizatorów. W celu wyeliminowania możliwości występowania w tym procesie węgla pochodzącego z nośnika, do badań użyto katalizator 10 % Pd/SiO₂²⁵³ (zob. tab.5) o dyspersja $D_H = 0.04$ ($d_{Pd} = 28$ nm).

Jak wynika z rys. 69, po 17 godzinach reakcji nie osiągnięto w tym przypadku w pełni stacjonarnego stanu pracy katalizatora. W końcowej fazie reakcji katalizator wykazywał jeszcze nieznaczne zmiany w konwersji i selektywnościach do produktów. W tab. 20 podano wartości selektywności do podstawowych obserwowanych produktów reakcji i stopnie konwersji w czasie stabilizacji katalizatora 10 % Pd/SiO₂ w warunkach reakcji w temperaturze 180°C oraz właściwości katalityczne w temperaturach 180, 170 i 160°C katalizatora po 17 godzinach reakcji. Osiągnięte wyniki są zgodne z rezultatami otrzymanymi we wcześniejszej pracy²⁷⁵.

Tabela 20. Hydroodchlorowanie CCl₂F₂ na katalizatorze 10 % Pd/SiO₂: selektywności do produktów reakcji, konwersja, aktywność katalityczna i pozorna energia aktywacji. Masa katalizatora 0.04139 g.

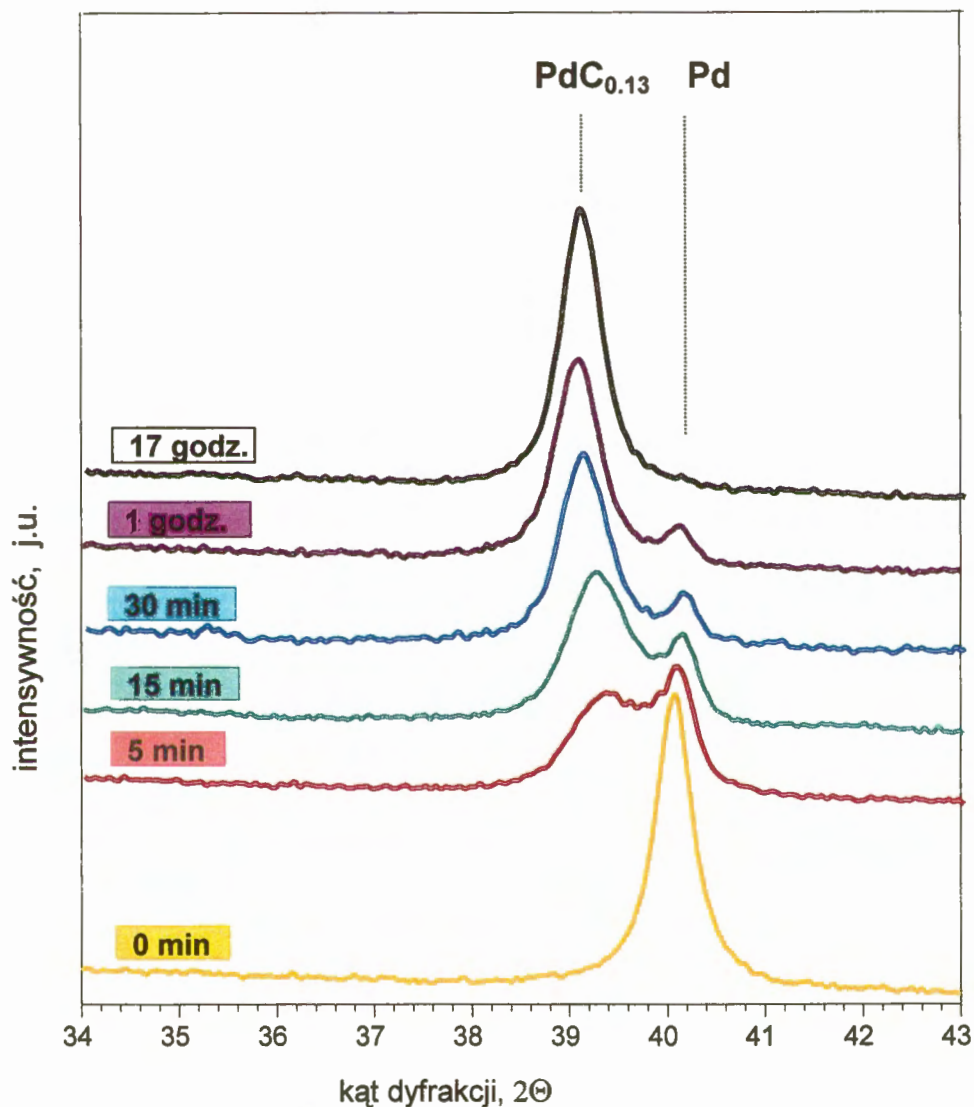
czas reakcji (min)	temp. reakcji (°C)	selektywność (%)						konwersja (%)	TOF (s ⁻¹)	E _A , (kJ/mol)
		CH ₄	CHF ₃	CH ₂ F ₂	C ₂ H ₆	CClF ₃	CHClF ₂			
3	180	12.2	0.0	64.7	0.8	1.0	21.2	0.50		
20	180	53.1	0.0	40.6	0.4	0.0	5.9	1.12		
35	180	59.3	0.0	36.5	0.4	0.0	3.8	1.65		
65	180	58.2	0.0	37.6	0.4	0.0	2.6	2.09		
95	180	57.2	0.0	39.1	0.4	0.0	2.3	1.98		
125	180	56.9	0.0	40.1	0.4	0.0	2.2	1.84		
155	180	55.8	0.0	40.7	0.4	0.0	2.0	1.79		
185	180	55.8	0.0	41.8	0.4	0.0	2.2	1.68		
(...)										
1126	180	51.1	0.0	44.3	0.5	0.1	4.0	1.32	0.1048	64.6 ± 0.4
	170	48.4	0.0	47.1	0.4	0.0	4.0	0.88	0.0704	
	160	46.2	0.0	49.4	0.4	0.0	4.0	0.60	0.0519	



Rys. 69. Zmiany konwersji i selektywności do produktów w czasie reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 na katalizatorze 10 % Pd/SiO₂. Warunki prowadzenia reakcji: temperatura 180°C, $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{H}_2 = 0.1$.

Zasadnicze zmiany zachodziły w początkowym okresie reakcji i mogą być one skorelowane z obserwowanymi rentgenowsko zmianami w strukturze katalizatora.

Rys. 70 przedstawia profile dyfrakcyjne katalizatora 10 % Pd/SiO₂ po różnych czasach pracy w warunkach reakcji. Już po 5 minutach reakcji powstaje istotna ilość fazy PdC_x. Po kilkunastogodzinnym czasie trwania reakcji otrzymuje się roztwór stały węgla w palladzie PdC_{0.13}.



Rys. 70. Profile XRD katalizatora 10 % Pd/SiO₂ po różnych czasach reakcji hydroodchlorowania CCl₂F₂. Warunki prowadzenia reakcji: temperatura 180°C, CCl₂F₂/H₂ = 0.1

6. Dyskusja wyników

6.1. Wprowadzenie

Zawarty w niniejszej pracy materiał badawczy dotyczy katalizatorów preparowanych na krzemionce oraz na trzech różnych rodzajach węgla aktywnego. Uzyskane wyniki zostaną szerzej omówione w oddzielnych dla każdego nośnika, punktach poniższej dyskusji, a następnie porównane ze sobą w jej końcowej części, w rozdziale 6.7.

6.2. Katalizatory preparowane na SiO₂

Z wcześniejszych badań⁸ prowadzonych w Zakładzie Katalizy na Metalach wynika, że preparatyka katalizatorów Pd-Au/SiO₂ metodą koimpregnacji kapilarnej krzemionki roztworem soli złota i palladu nie prowadzi do otrzymania dobrego wymieszania naniesionej fazy metalicznej*. Dla szeregu reakcji prowadzonych na katalizatorach Pd-Au/nośnik odpowiednie zestopowanie fazy bimetalicznej jest bardzo ważnym czynnikiem. Uzasadnionym było więc poszukiwanie takiej metody preparatyki, dzięki której można osiągnąć jak najlepsze wymieszanie palladu ze złotem. W ramach niniejszej pracy została przetestowana metoda, opracowana przez Barbiera²⁶⁹, osadzania złota na wstępnie zredukowanym palladzie, wcześniej naniesionym na krzemionkę. Zastosowana procedura osadzania prekursorów na nośniku dawała możliwość otrzymania katalizatorów Pd-Au/SiO₂ o dobrze wymieszanej fazie bimetalicznej.

Katalizatorami wyjściowymi do preparatyki katalizatorów palladowo-złotych na krzemionce były:

- 1.1 % wag. Pd/SiO₂ (**A**), preparowany z Pd(NH₃)₄(NO₃)₂ metodą wymiany jonowej,
- 2 % wag. Pd/SiO₂ (**B**), preparowany przez kapilarną impregnację krzemionki roztworem wodnym PdCl₂

różniące się nie tylko wyglądem zewnętrznym, ale także, co potwierdziły badania fizykochemiczne, homogenicznością i dystrybucją palladu na nośniku. Interesującym było, jakie będą rezultaty wybranej metody preparatyki katalizatorów bimetalicznych w przypadku, gdy wyjściowe katalizatory monometaliczne różnią się w istotny sposób. W związku z tym celowym było jak najpełniejsze zbadanie struktury obu katalizatorów palladowych.

Widma temperaturowo-programowanej redukcji (rys. 26) wskazują na różną budowę ich fazy metalicznej. Widmo TPR katalizatora **B** zawiera przy ok. 60°C pik konsumpcji

* W dalszej części dyskusji homogeniczność układu Pd-Au, rozumiana jako wymieszanie obu składników stopu, będzie określana jako „zestopowanie”.

wodoru, odpowiadający redukcji prekursora palladowego. Brak tego pików w profilu TPR katalizatora **A** może oznaczać, że redukcja prekursora palladu nastąpiła w czasie wstępnego płukania złoża katalizatora mieszaniną 10 % H₂/Ar. Wynik ten sugeruje, że w przypadku katalizatora **A** mamy do czynienia z materiałem palladowym o znacznie wyższej dyspersji niż w przypadku katalizatora **B**.

W widmach TPR obydwu katalizatorów pojawia się ujemny pik pochodzący z rozkładu fazy wodorkowej, przy czym pik ten jest zdecydowanie mniejszy w przypadku katalizatora **A** (H/Pd = 0.03) niż katalizatora **B** (H/Pd = 0.17). Ponieważ zawartość wodoru w fazie β-PdH wzrasta wraz ze zwiększaniem się krystalitów palladu²⁸⁰, różnica w wielkości pików rozkładu fazy wodorkowej jest następnym dowodem na istnienie różnic w dyspersji obu katalizatorów. Dla katalizatora **A** obliczona z badań chemisorpcyjnych wielkość krystalitów Pd, 2 nm, jest zgodna z wartością oszacowaną z badań rentgenowskich (rys. 32 i 34). W przypadku katalizatora **B**, rozmiar krystalitów Pd wyznaczony na podstawie chemisorpcji H₂ wynosi 3.1 nm, natomiast z analizy profili dyfrakcyjnych (rys. 32 i 34) wynika, że katalizator ten jest niehomogeniczny i oprócz krystalitów o wysokiej dyspersji (cząstki Pd ~3 nm) zawiera duże krystality Pd, rzędu ~100 nm. Po serii traktowań katalizatora **A** (opisanych w p. 5.1.2), mających na celu spieczenie zawartego w nim drobnokrystalicznego palladu, obraz dyfrakcyjny tego katalizatora jest podobny jak katalizatora **B** (rys. 33).

W czasie temperaturowo-programowanego rozkładu fazy wodorkowej (TPHD) wysokodyspergowanego katalizatora **A** desorbuje jedynie niewielka ilość wodoru (H/Pd = 0.03, rys. 27). Stosowanie coraz bardziej drastycznych warunków pretraktowania tego katalizatora prowadziło do stopniowego zmniejszania się dyspersji metalu i powodowało powiększanie się pików rozkładu fazy wodorkowej w widmie TPHD (rys. 27). Końcowa redukcja wilgotnego katalizatora spowodowała spieczenie krystalitów Pd, w wyniku którego znacznie wzrosła ilość wodoru pochodzącego z rozkładu fazy wodorkowej i stosunek H/Pd osiągnął wartość 0.50 (a więc bliską wartości 0.6, charakterystycznej dla objętościowej fazy β-wodorkowej²⁷⁹).

Położenie minimum pików rozkładu fazy wodorkowej dla katalizatora **A**, po różnych etapach traktowania, nie zależało ściśle od dyspersji metalu, chociaż można było się spodziewać, na podstawie badań Pinny i in.²⁸⁰, że spadek dyspersji Pd podwyższa stabilność fazy wodorkowej. Z drugiej strony, wg obserwacji tej samej grupy badaczy²⁸¹, temperatura rozkładu fazy wodorkowej dla różnych katalizatorów palladowych oscylowała wokół 80°C, a więc na trwałość tej fazy, oprócz dyspersji, muszą wpływać także inne czynniki.

Pokazane na rys. 28 widma TPHD katalizatora **B**, redukowanego w różnych warunkach (wg opisu w p. 5.1.2), różnią się znacznie od widm TPHD wykonanych dla katalizatora **A**. Dla porównania zamieszczono na tym samym rysunku płaski profil TPHD, otrzymany dla katalizatora 1.17 % Pt/SiO₂ (platyna nie tworzy fazy wodorkowej). W przypadku katalizatora **B**, redukowanego przez 1 godzinę w 400°C, w widmie rozkładu β-wodorku palladu występują dwa ujemne piki: jeden rozmyty, z minimum przy ok. 70°C, natomiast drugi bardzo intensywny, przy ok. 90°C. W miarę stosowania coraz bardziej drastycznych warunków redukcji pallad ulega coraz intensywniejszemu spiekaniu. Po 3-godzinnej redukcji wilgotnego katalizatora w 400°C faza wysokodyspergowana tworzy znacznie większe krystality palladu. Na skutek tych zmian w widmie TPHD zanika rozmyty pik przy ok. 70°C, a pojawia się nowy, intensywny pik przy temperaturze ok. 80°C. Porównanie profili TPHD katalizatorów **A** i **B** oraz profilu wykonanego dla mieszaniny fizycznej czerni palladowej z krzemionką, pozwala zidentyfikować pik występujący przy 90°C jako pik pochodzący z rozkładu objętościowego wodorku, tworzonego przez bardzo duże krystality palladu. Pik pojawiający się w temperaturze ok. 70°C w widmie TPHD katalizatora **B** po 1-godzinnej redukcji musi być związany z palladem drobnokrystalicznym (takim, jaki występuje w katalizatorze **A**). Jak oszacowano ze stosunku H/Pd (przyjmując za maksymalną wartość 0.6) zawartość frakcji grubokrystalicznej wynosi ~15% i raczej nie powiększa się w czasie spiekania wyjściowej próbki, a więc spiekaniu ulegała w zasadzie tylko frakcja drobnokrystaliczna.

Porównując wyniki badań TPHD obydwu katalizatorów, można powiedzieć, że zgodnie z wcześniejszymi badaniami^{15,282} istnieje dobra korelacja między stosunkiem H/Pd a dyspersją palladu (rys. 29). Otrzymanie w niniejszej pracy nieco niższych wartości H/Pd niż opublikowane w pracach^{15,282} może wynikać z faktu, że autorzy tych prac dokonywali pomiarów w warunkach izotermicznych. Z drugiej strony temperatura minimum piku rozkładu fazy wodorkowej w widmach TPHD nie jest powiązana prostą zależnością z dyspersją metalu (D_H). Temperatura ta raczej nie zależy od dyspersji dla zakresu $D_H = 0.04 \div 0.55$, tj. dla rozmiarów krystalitów $\sim 2 \div \sim 30$ nm. Przesunięcie temperatury rozkładu fazy wodorkowej z $\sim 70^\circ\text{C}$ do $\sim 90^\circ\text{C}$ następuje w wyniku znacznego spiekania palladu. Taki wniosek potwierdzają badania Newbatta i in.²⁸³, którzy stwierdzili istnienie bardzo różnych kształtów pętli histerezy $\alpha\text{PdH} \rightleftharpoons \beta\text{PdH}$ dla różnych katalizatorów palladowych. W przypadku czerni palladowej, aby nastąpił rozkład fazy wodorkowej w warunkach izotermicznych, ciśnienie wodoru nad próbką musi drastycznie się obniżyć do bardzo małej

wartości. Drobnokrystaliczny pallad w układzie Pd/SiO₂ ($D_H = 0.05$) tworzy fazę wodorkową, której rozkład zaczyna się już przy stosunkowo wysokim ciśnieniu wodoru i trwa w dość szerokim zakresie ciśnienia. Wydaje się, że taki przebieg rozkładu fazy wodorkowej w warunkach izotermicznych wyjaśnia fakt zachodzenia dekompozycji fazy wodorkowej utworzonej przez czerń palladową w wyższej temperaturze niż dla Pd/SiO₂ (w warunkach rozkładu temperaturowo-programowanego).

W przypadku katalizatorów palladowo-złoty obydwu serii **A** i **B**, w profilach TPR brak jest pików konsumpcji wodoru, z powodu wstępnego wyredukowania palladu w czasie preparatyki. Dla wszystkich badanych katalizatorów Pd-Au/SiO₂ w profilach TPR występuje ujemny pik wodoru z rozkładu fazy wodorkowej. W przypadku katalizatorów bimetalicznych serii **A**, preparowanych na bazie homogenicznego katalizatora 1.1 % Pd/SiO₂, widoczne jest regularne przesuwanie się minimum tego pików od ~70 do ~90°C, w miarę wzrostu stężenia złota od 0 do 20 % at. Dla katalizatorów bimetalicznych serii **B**, różnice w położeniu minimum pików wodorkowych są mniejsze (zmiany w zakresie 75 ÷ 87°C przy zmianach stężenia złota w zakresie 0 ÷ 40 % at.) i mają mniej regularny charakter.

Ujemne pików rozkładu β-wodorku, występujące w widmach TPR katalizatorów 1.33 % Pd₉₀Au₁₀/SiO₂ (**A-1**) i 1.46 % Pd₈₀Au₂₀/SiO₂ (**A-2**), są przesunięte o ok. 10 ÷ 15°C w stronę wyższych temperatur, w porównaniu z położeniem tych pików w widmach TPHD (rys. 30). Ponieważ z badań XRD (które będą omawiane w dalszej części niniejszego rozdziału) wynika, że bezpośrednio po preparatyce katalizatory te zawierają kilka faz o różnym stężeniu złota i palladu (rys. 35), wydaje się prawdopodobne, że obecność fazy bogatej w Au musi zaburzać rozkład β-wodorku, tworzącego się w fazie bogatej w Pd. Jeżeli złoto (lub faza bardzo bogata w Au) pokrywa cząstki palladu, co wynika z kolejności osadzania prekursorów, to w efekcie uwolnienie wodoru do fazy gazowej jest utrudnione i przesunięte w stronę wyższych temperatur. Jeżeli następnie wykona się pomiary TPHD tych katalizatorów po 1-godzinnej redukcji w 400°C, to można zaobserwować, że położenie minimum pików rozkładu wodorku przesuwa się do temperatury charakterystycznej dla czystego palladu. Przedłużenie czasu redukcji z 1 do 3 godzin nie wpływa na dalsze zmiany w profilach TPHD katalizatorów **A-1** i **A-2**, a zatem w przypadku tych katalizatorów redukcja 1-godzinna w 400°C jest wystarczająca do utworzenia stabilnych cząsteczek bimetalicznych.

W przypadku katalizatorów bimetalicznych serii **B** (preparowanych na bazie katalizatora 2 % Pd/SiO₂), sytuacja jest nieco bardziej skomplikowana przez fakt, że wyjściowy katalizator, oprócz wysokodyspergowanych cząstek zawiera duże kryształy

palladu. Profile TPHD katalizatora **B-1** (przedstawione na rys. 31) są bardzo podobne do profilu TPHD wykonanego dla zredukowanego 3 godziny w 400°C wilgotnego katalizatora 2 % Pd/SiO₂ (**B**) (rys. 28): w obydwu przypadkach pik rozkładu fazy wodorkowej zawiera dwa minima, przy ~80 i ~90°C. Z wcześniejszych rozważań (analiza widma TPHD katalizatora **B**) wynika, że pik przy ~90°C jest charakterystyczny dla rozkładu wodorku tworzonego przez bardzo duże krystality Pd. Pik ten jest praktycznie taki sam dla całej serii **B-1**, **B-2**, **B-3**. Sugeruje to brak złota w grubokrystalicznej frakcji palladu, a więc wprowadzone złoto tworzy stop z frakcją palladu o wyższej dyspersji. Potwierdzeniem tej hipotezy jest fakt zmniejszania się piku występującego przy temperaturze 70 ÷ 80°C, w miarę dodawania coraz większej ilości złota do katalizatora palladowego. Pik ten, bardzo wyraźny dla katalizatora **B-1**, w widmie TPHD katalizatora **B-3** jest prawie niewidoczny. Jednocześnie zmniejsza się ilość wodoru pochodzącego z rozkładu fazy wodorkowej: wartość stosunku H/Pd zmniejsza się z 0.42 (dla katalizatora zawierającego 5 % at. złota) do 0.17 (dla katalizatora zawierającego 40 % at. złota). Zmiana wyglądu profili TPHD oraz zmniejszanie się ilości desorbującego wodoru dowodzi, że znaczna ilość wprowadzanego złota tworzy stop z palladem. We wcześniejszej pracy²³⁰ zostało stwierdzone, że jeżeli zastosowana preparatyka katalizatorów nie prowadziła do utworzenia stopów Pd-Au, profile rozkładu fazy wodorkowej katalizatora palladowego i palladowo-złotego były podobne i podobna była ilość desorbującego wodoru.

Wielu informacji dotyczących struktury i składu fazowego katalizatorów Pd-Au/SiO₂ dostarczyły badania dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Na rys. 32 widać wyraźnie, jak stopniowe zwiększanie stężenia złota w katalizatorach wpływa na położenie i kształt refleksów dyfrakcyjnych. Na rys. 35 przedstawiono, na przykładzie katalizatora 1.46 % Pd₈₀Au₂₀/SiO₂ (**A-2**) po różnych etapach jego preparatyki, zmiany zachodzące w widmie rentgenowskim w zakresie kątów dyfrakcji $2\theta = 37 \div 42$ (a więc w obszarze występowania refleksów (111) palladu i złota). Okazuje się, że po osadzeniu złota na katalizatorze palladowym istnieją obok siebie prawie czyste fazy: palladowa i złota (rys. 35a). Chociaż nie można w tym momencie całkowicie wykluczyć istnienia pewnej ilości fazy Pd-Au, należałoby przyjąć, że jeżeli obserwowane fazy są w bezpośrednim kontakcie, to faza bogata w złoto musi pokrywać fazę bogatą w pallad, co wynika z zastosowanej metody preparatyki. Redukcja 1-godzinna (rys. 35 b) lub 3-godzinna (rys. 35 c) katalizatora **A-2** w przepływie 10% H₂/Ar w 400°C powoduje znaczące zmiany w strukturze fazy metalicznej: zanika faza bogata w złoto i obok niewielkiej ilości prawie czystego palladu pojawia się faza Pd-Au o składzie zbliżonym do nominalnego. Można zatem stwierdzić, że w wyniku

zastosowanej metody preparatyki, a następnie redukcji, uzyskuje się znaczny stopień wymieszania palladu ze złotem. Takiego efektu nie osiągnięto preparując katalizatory palladowo-złote metodą koimpregnacji i stosując 1-godzinną redukcję katalizatora w 380°C w przepływie wodoru⁸.

Wydaje się, że czas trwania redukcji (1 lub 3 godziny) nie ma decydującego wpływu na wygląd widm XRD. Wynika to prawdopodobnie z faktu, że 1-godzinna redukcja w 400°C jest wystarczająca do wymieszania dwóch bardzo cienkich warstw, palladowej i złotej. Na potwierdzenie tej tezy można przytoczyć pracę O Cinneide`a i Clarke`a²⁸⁴, którzy preparowali homogeniczne filmy Pd-Au przez naparowanie na siebie kolejno filmów palladowych i złotych, a następnie wygrzewanie ich przez 1 godzinę w wodorze, w temperaturze 450°C. Ponieważ naparowywane przez nich filmy miały grubości w zakresie 50÷100 nm, a cząstki Pd i Au w preparowanych w niniejszej pracy katalizatorach są dużo mniejsze (~10 nm), po 1-godzinnej redukcji interdyfuzja obu metali prowadzi do osiągnięcia znacznego stopnia wymieszania Pd-Au. Obecność szczątkowych ilości prawie czystego palladu w katalizatorze **A-2** po redukcji (rys. 35 b i 35 c) świadczy o tym, że niewielka część palladu pozostaje niepokryta złotem w czasie osadzania tego ostatniego. Najważniejsze wnioski z analizy XRD katalizatorów serii **A** i **B** zebrane w tab. 9 pokazują, że w przypadku tych katalizatorów występuje znaczny poziom zestopowania Pd-Au.

Rozłożenie refleksu (111) na składowe (rys. 35) pozwala ocenić (z poszerzenia linii dyfrakcyjnych), że cząstki bimetaliczne katalizatorów **A-1** i **A-2** są wielkości 10 + 15 nm, co odpowiada dyspersji metalu rzędu 0.1. Jest to zgodne z danymi otrzymanymi dla tych katalizatorów z chemisorpcji wodoru (tab. 8).

Widma XRD katalizatorów bimetalicznych serii **B** są bardziej skomplikowane. Jak już wspomniano, wyjściowy katalizator 2 % Pd/SiO₂ (**B**) jest niejednorodny, tzn. zawiera duże krystality obok fazy drobnokrystalicznej. Ostry, intensywny pik dyfrakcyjny (rys. 36), pochodzący od fazy bogatej w pallad, nakłada się na rozmyty pik (lub pik) fazy (lub faz) drobnokrystalicznych sprawiając, że interpretacja widm XRD katalizatorów bimetalicznych serii **B** jest utrudniona i niejednoznaczna.

W przypadku katalizatora 2.22 % Pd₈₀Au₂₀/SiO₂ (**B-2**) po preparatyce, profil XRD (rys. 36a) wskazuje na istnienie fazy bogatej w Pd, fazy bogatej w Au, oraz dwóch mieszanych faz fcc Pd-Au, charakteryzujących się stałymi sieciowymi 0.3938 nm (25 % at. Au) i 0.3983 nm (48 % at. Au). 1-godzinna redukcja powoduje duże zmiany (rys. 36b): fazy bogate w Pd i Au znikają, dając jedną fazę stopową Pd-Au, jednakże ostry pik przypisywany dużym krystalitom Pd pozostaje zasadniczo niezmienny. Dłuższa, 3-godzinna

redukcja zdecydowanie zmniejsza intensywność tego ostatniego refleksu (rys. 36c), co sugeruje, że przedłużenie czasu redukcji w 400°C wpływa dodatnio na wymieszanie Pd-Au, nawet w przypadku dużych krystalitów palladu.

We wcześniej opublikowanej pracy⁸ stwierdzono niewielkie różnice we właściwościach katalitycznych między katalizatorem Pd/SiO₂ a katalizatorami Pd-Au/SiO₂ preparowanymi metodą koimpregnacji kapilarnej. Aktywność (wyrażana jako TOF), selektywność do produktów i energia aktywacji w reakcji konwersji 2,2-dimetylopropanu zmieniały się bardzo nieznacznie wraz z nominalnym składem bimetalu Pd-Au, co wskazywałoby na brak oddziaływań Pd-Au. Przykładowo, pozorna energia aktywacji była praktycznie taka sama (~210 kJ/mol) dla stężenia złota w zakresie 0 ÷ 50 % at., podczas gdy dla dwóch handlowych proszków Pd-Au pozorna energia aktywacji była znacząco niższa w porównaniu z tą wartością dla samego palladu ($E_A(\text{Pd}) > 300$ kJ/mol, $E_A(\text{Pd}_{0.25}\text{Au}_{0.75}) \sim 200$ kJ/mol, $E_A(\text{Pd}_{0.20}\text{Au}_{0.80}) \sim 190$ kJ/mol)⁸. Podobne wyniki otrzymane dla filmów Pd-Au²⁸⁵ pozwalają przypuszczać, że dodatek złota do palladu powinien powodować zmniejszenie energii aktywacji w konwersji 2,2-dimetylopropanu. Dodatkowo, z innej pracy²⁷² wynika, że w przypadku niskiej i średniej dyspersji palladu w katalizatorach Pd/SiO₂ ($D_H < 0.3$, a więc podobna jak dla katalizatorów omawianych w niniejszej pracy), pozorna energia aktywacji była wyższa niż 250 kJ/mol i nieznacznie zależała od dyspersji metalu. Dlatego też zmniejszenie energii aktywacji, uzyskiwane w wyniku dodawania Au, powinno być przypisywane tworzeniu stopów Pd-Au, a nie zmianom w dyspersji metalu.

Otrzymane w niniejszej pracy wyniki konwersji 2,2-dimetylopropanu na katalizatorach Pd-Au/SiO₂ (zamieszczone w tab. 10) wskazują na to, że sukcesywne dodawanie złota do katalizatorów palladowych powoduje stopniowe obniżanie energii aktywacji, która dla katalizatora 2 % Pd/SiO₂ (**A**) wynosi 321 kJ/mol. Dla obydwu serii katalizatorów stopowych, w przypadku katalizatorów bogatych w pallad (1.33 % Pd₉₀Au₁₀/SiO₂ (**A-1**) i 2.19 % Pd₈₀Au₂₀/SiO₂ (**B-1**)) energie aktywacji są jeszcze dosyć wysokie, odpowiednio ~260 i ~284 kJ/mol, ale dalsze zwiększanie zawartości złota w katalizatorach powoduje stopniowe obniżanie E_A do dużo niższej wartości (~166 kJ/mol dla 2.70 % Pd₆₀Au₄₀/SiO₂ (**B-3**)). Taki wynik, porównywalny z tym, który uzyskano na proszkach Pd-Au⁸, jest kolejnym potwierdzeniem istnienia znacznego stopnia wymieszania Pd-Au w katalizatorach serii **A** i **B**.

Powyższy wniosek znajduje poparcie w danych literaturowych, uzyskanych dla innych układów stopowych. Modyfikowanie katalizatorów Ru/SiO₂ metalami grupy IB prowadzi do różnych efektów, zależnie od tego czy dodawana jest miedź, czy srebro²⁸⁶. Silniejsze

oddziaływania Ru-Cu powodują dosyć duże obniżenie energii aktywacji w reakcji hydrogenolizy etanu, z 167 kJ/mol dla Ru/SiO₂ do 130 kJ/mol dla Ru_{0.60}Cu_{0.40}/SiO₂²⁸⁶. Dodatek takiej samej ilości srebra powoduje jedynie marginalne zmiany E_A. Taki wynik, poparty badaniami XRD, chemisorpcyjnymi i XPS, sugeruje obecność wysp Ag na powierzchni rutenu²⁸⁶.

Dalsza analiza przebiegu reakcji konwersji 2,2-dimetylopropanu na badanych katalizatorach bimetalicznych serii A i B wykazuje, że po dodaniu złota do katalizatorów palladowych nie nastąpiła oczekiwana poprawa selektywności w kierunku izomeryzacji (kosztem hydrogenolizy). Zaobserwowano jedynie niewielkie zmiany w selektywności (tab. 10). Trzeba tu zauważyć, że w przypadku omawianej reakcji na katalizatorach zawierających pallad, selektywność jest bardzo zależna od poziomu ogólnej konwersji, ponieważ 2-metylobutan (główny produkt) jest dużo bardziej reaktywny niż substrat, a więc łatwo ulega hydrogenolizie. Wyniki badań katalizatorów Pt-Au/SiO₂, prezentowane w innych pracach, również nie pozwalają na wyciągnięcie jednoznacznych wniosków co do wpływu złota na selektywność izomeryzacji 2,2-dimetylopropanu. Foger i Anderson²⁸⁷ stwierdzili, że selektywność tej reakcji początkowo wzrasta wraz ze zwiększaniem stężenia złota, a po osiągnięciu wartości maksymalnej, zaczyna spadać. Z kolei Balakrishnan i Schwank²⁸⁸ nie odnotowali istotnych zmian w selektywności izomeryzacji 2,2-dimetylopropanu po dotowaniu złotem katalizatorów Pt/SiO₂.

Można zatem stwierdzić, zarówno na podstawie badań wykonanych w tej pracy, jak i na podstawie cytowanej literatury, że selektywność w kierunku izomeryzacji 2,2-dimetylopropanu nie stanowi miarodajnego parametru stopnia wymieszania palladu ze złotem w katalizatorach Pd-Au/SiO₂. Parametrem takim nie może być też współczynnik fragmentacji ζ (charakteryzujący głębokość hydrogenolizy), którego zmiany (tab. 10) są słabo skorelowane ze stężeniem złota w badanych katalizatorach.

Drugą reakcją, w której testowano preparowane katalizatory Pd-Au/SiO₂ było hydroodchlorowanie dichlorodifluorometanu. Ze względu na swoją aktywność pallad jest najintensywniej badanym metalem katalizującym tę reakcję, a jego modyfikacja złotem była rozpatrywana jako jeden z czynników mających wpływ na aktywność i selektywność katalityczną. Wyniki niektórych prac⁵ dowodzą, że dodatek złota wpływa korzystnie na selektywność powstawania CH₂F₂ (pożądanego produktu reakcji), natomiast wyniki innych^{6,222,224}, że nie ma takiego efektu.

Pomimo, iż krzemionka nie jest odpowiednim nośnikiem katalizatorów reakcji hydroodchlorowania freonów (ze względu na reaktywność z HF – niepożądanym, ubocznym

produktem reakcji), użycie w niniejszej pracy modelowych katalizatorów Pd-Au/SiO₂ miało służyć udowodnieniu hipotezy, że homogeniczność bimetalu Pd-Au ma kluczowe znaczenie dla poprawy selektywności do CH₂F₂.

Z zawartych w tab. 11 wyników pomiarów katalitycznych oraz z przedstawionych na rys. 39 zmian konwersji w czasie reakcji dla wszystkich katalizatorów preparowanych na krzemionce wynika, że aktywność stabilizuje się po względnie krótkim czasie, tzn. po około 1 godzinie. Selektywność do produktów także stabilizowała się po porównywalnie krótkim czasie reakcji (rys. 40). CH₂F₂ i CH₄ stanowiły razem więcej niż 95% produktów reakcji, a spośród pozostałych produktów jedynie CHClF₂ występował w znaczących ilościach ($\leq 4\%$). Selektywność do wszystkich innych produktów ubocznych (CHF₃, CClF₃, CHF₂CH₂F, etan) była na poziomie $\leq 0.5\%$. Pożądane produkty reakcji hydroodchlorowania CCl₂F₂ to przede wszystkim CH₂F₂ - produkt całkowitego odchlorowania i ewentualnie CHClF₂ - produkt częściowego odchlorowania. Zachodzenie całkowitej dehalogenacji CCl₂F₂, prowadzące do powstawania metanu, jest niekorzystne ze względów ekonomicznych. Dla katalizatorów obydwu serii **A** i **B**, dodanie złota do palladu wyraźnie poprawia selektywność do CH₂F₂ (tab. 11 i rys. 40), kosztem zmniejszenia selektywności powstawania metanu. W przypadku serii **A** selektywność do CH₂F₂ wzrasta systematycznie w miarę dodawania złota od 45.8 % (dla 1.1 % Pd/SiO₂ (**A**)) do 82.6 % (dla 1.46 % Pd₈₀Au₂₀/SiO₂ (**A-2**)), przy czym stosunek selektywności powstawania CH₂F₂ do selektywności powstawania metanu wzrasta od ~ 1 do ~ 6 . Dla serii **B** następuje analogiczny wzrost selektywności od 28.4 % (dla 2 % Pd/SiO₂) do 93.6 % (dla 2.70 % Pd₆₀Au₄₀/SiO₂ (**B-3**)), a stosunek selektywności powstawania CH₂F₂ do selektywności powstawania metanu wzrasta od ~ 0.4 aż do ~ 18 . Jednocześnie obserwuje się znaczący spadek konwersji. Największe zmiany w poprawie selektywności katalizatorów palladowych zachodzą po dodaniu $\sim 20\%$ at. złota. Dalszy wzrost stężenia złota wywołuje relatywnie małą poprawę własności katalitycznych. Zależność selektywności do CH₂F₂ i do CH₄ od stężenia złota w katalizatorach serii **A** i **B** jest przedstawiona na rys. 41. Na rysunku tym dla porównania pokazano wyniki uzyskane dla katalizatora 2 % Pd₇₀Au₃₀/SiO₂, preparowanego metodą koimpregnacji. Wcześniej stwierdzono⁸, że katalizator ten charakteryzuje się bardzo niskim poziomem zestopowania Pd-Au, nawet po długotrwałej redukcji w 380°C. Wyraźnie widać, że katalizator 2 % Pd₇₀Au₃₀/SiO₂ wykazuje własności katalityczne podobne do własności monometalicznego katalizatora palladowego i nie wpisuje się w korelację wyznaczoną dla katalizatorów o wysokim stopniu wymieszania. Przedstawiona na rys. 42 zależność energii aktywacji od składu fazy bimetalicznej Pd-Au potwierdza tezę, że w przypadku braku

zachodzenia stopowania obydwu metali, dodawanie złota (nieaktywnego w tej reakcji) do katalizatorów palladowych nie wpływa na zmianę energii aktywacji.

We wcześniejszych pracach^{66,79,221} wykazano, że w czasie reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 zachodzi inkorporacja węgla w sieć krystaliczną palladu. Jak się okazało, zjawisko to zachodzi także w przypadku badanych w tej pracy katalizatorów bimetalicznych serii **A** i **B**.

Na rys. 37 porównano profile XRD dla katalizatora 1.46 % $\text{Pd}_{80}\text{Au}_{20}/\text{SiO}_2$ (**A-2**) po różnych etapach jego traktowania:

- (a) po redukcji przed reakcją hydroodchlorowania CCl_2F_2 ,
- (b) po ~20-godzinnej reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 ,
- (c) po 30 minutowej redukcji użytego w reakcji katalizatora w przepływie wodoru w 200°C ,
- (d) po temperaturowo-programowanej redukcji do 350°C .

Położenie refleksu (111) fazy fcc dla katalizatora po redukcji (a) wskazuje na istnienie stopu Pd-Au (*vide* omówienie profili XRD na str. 152-153). Reakcja hydroodchlorowania CCl_2F_2 przesuwa ten refleks w stronę niższych kątów dyfrakcji (b). Redukcja w coraz ostrzejszych warunkach katalizatora po reakcji powoduje stopniowy powrót refleksu (111) do położenia przed reakcją (profile c i d). W rezultacie profil d katalizatora, regenerowanego po reakcji wodorem, jest praktycznie taki sam jak katalizatora świeżo zredukowanego (a). Taki wynik eksperymentu wskazuje na to, że w czasie reakcji następuje wbudowywanie węgla do fazy bimetalicznej katalizatora. Jednocześnie można wnioskować, że w czasie reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 w 180°C na katalizatorach Pd-Au/SiO₂ nie następują inne specjalne zmiany struktury, na przykład dalsza homogenizacja stopu lub segregacja fazowa.

Selektywność do CH_2F_2 w omawianej reakcji zależy od siły wiązania tworzących się karbenów $:\text{CF}_2$ ^{62,64} z powierzchnią palladu. Należy przyjąć, że zbyt silne wiązanie karbenów $:\text{CF}_2$ z powierzchnią palladu będzie sprzyjać niepożądaney dehalogenacji, prowadzącej do powstania węgla (C_1), który po uwodornienia tworzy metan. Stopniowe wprowadzanie złota na powierzchnię palladu musi powodować zmniejszenie rozmiaru centrów aktywnych, składających się z sąsiadujących atomów palladu. Obecność atomów złota obok atomów palladu powoduje wyraźnie słabsze wiązanie karbenów $:\text{CF}_2$, dzięki czemu wzrasta selektywność do CH_2F_2 .

Maksymalne stężenie złota w fazie bimetalicznej badanych katalizatorów Pd-Au/SiO₂ było ograniczone do 40 % at. Badanie stopów bogatszych w złoto wydawało się niecelowe, ponieważ szybkość reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 byłaby wtedy bardzo niska.

6.3. Katalizatory preparowane na węglu aktywnym *Norit*

Z dyskusji przedstawionej w poprzednim rozdziale wynika, że w wyniku preparatyki katalizatorów Pd-Au/SiO₂ metodą bezpośredniej reakcji redoks uzyskuje się selektywne osadzanie złota na preredukowanym palladzie. Dzięki tej metodzie w katalizatorach bimetalicznych uzyskiwano zadowalający poziom zestopowania Pd-Au. Otrzymane w ten sposób katalizatory wykazywały w reakcji hydroodchlorowania dichlorodifluorometanu znacznie wyższą selektywność do CH₂F₂ niż katalizatory palladowe.

Jest rzeczą oczywistą, że ze względu na wysoką reaktywność względem powstającego w reakcji fluorowodoru, krzemionka nie może być brana pod uwagę jako nośnik fazy aktywnej katalizatorów w technologicznym wykorzystaniu tego procesu. Materiałem odpornym na korozyjne warunki reakcji są węgle aktywne, przy czym ich czystość ma istotne znaczenie dla właściwości preparowanych na nich katalizatorów. W celu usunięcia zanieczyszczeń z nośników węglowych, autorzy różnych prac stosowali, między innymi:

- przemywanie (w temperaturze pokojowej) kolejno roztworami wodnymi NaOH i HCl, a następnie wodą²²¹;
- kilkogodzinne gotowanie w wodzie destylowanej²⁵⁸;
- gotowanie w mieszaninie 15 % HCl i 5 % HF, a następnie wymycie kwasów wodą²⁵⁸;
- 1-godzinne wygrzewanie w przepływie helu w temperaturze 2000°C²⁹⁵;
- 3-dobowe gotowanie w stężonym kwasie solnym, 3-dobowe wymywanie kwasu wodą i odgazowanie w próżni, w 300 °C²⁹⁶.

Zanieczyszczenia z użytego w niniejszej pracy węgla aktywnego *Norit* były usuwane przez jego 2-godzinne wygrzewanie w helu w 1800°C, przy ciśnieniu 400 Pa²⁵⁷.

Poszukując metody preparatyki, dzięki której można byłoby oczekiwać jak najlepszego wymieszanie fazy bimetalicznej, do osadzania palladu i złota na nośniku zastosowano następujące metody: bezpośredniej reakcji redoks, pośredniej reakcji redoks oraz koimpregnacji kapilarnej i „mokrej” roztworem chlorków obydwu metali (rys. 19).

Jak wynika z tab. 13, zawierającej wyniki badań chemisorpcyjnych, TPHD i XRD wszystkich katalizatorów preparowanych na węglu aktywnym *Norit*, dyspersja palladu, otrzymana na podstawie chemisorpcji H₂ lub CO, nie jest całkowicie zgodna z dyspersją oszacowaną na podstawie danych rentgenowskich. Obliczona z poszerzenia refleksu (111) fazy fcc palladu katalizatora monometalicznego 3 % Pd/C_{Norit} (**D**) wielkość krystalitów

palladu wynosi 3 nm, co odpowiada dyspersji 0.37. Jest to wartość znacznie wyższa od wartości dyspersji otrzymanej z pomiarów chemisorpcyjnych (~0.2). Rozbieżność ta może wynikać z istnienia oddziaływań między palladem a węglem. Podobną niezgodność dla katalizatorów Pd/C odnotowali również Krishnankutty i Vannice²⁷³.

Badania XRD (rys. 45, 46 i 47) dostarczają ważnych informacji dotyczących składu krystalitów Pd-Au naniesionych na węgiel. Na podstawie profili dyfrakcyjnych można wnioskować, że najlepsze wymieszanie fazy bimetalicznej występuje w przypadku katalizatora **D-2**, który był preparowanym metodą bezpośredniej reakcji redoks. Trzeba tu jednak zaznaczyć, że zestopowanie to nie jest idealne, ponieważ w profilu dyfrakcyjnym można zidentyfikować dwie, różniące się składem, fazy Pd-Au (rys. 47 i tab. 13). Znacznie gorsze zestopowanie występuje w katalizatorze **D-1**, preparowanym tą samą metodą, co katalizator **D-2**, ale zawierającym mniejsze stężenie złota. Jeszcze mniejszy stopień oddziaływań Pd-Au występuje w przypadku katalizatora **D-3**, preparowanego metodą pośredniej reakcji redoks w 70°C, a w katalizatorze **D-4**, preparowanym metodą pośredniej reakcji redoks w 0°C, zestopowanie praktycznie nie istnieje.

W wyniku wygrzewania katalizatora **D-4** w atmosferze N₂ w 500°C przez 24 godziny otrzymano katalizator **D-5**. Okazało się, że po tak dość drastycznej obróbce termicznej, zestopowanie fazy metalicznej nie poprawiło się, a jedynie zwiększyły się krystality palladu (lub fazy bogatej w pallad). W przypadku katalizatorów: **E** (preparowanego metodą koimpregnacji mokrej), **F** (preparowanego metodą koimpregnacji kapilarnej) i **C-1**, preparowanego przez dodawanie palladu do preredukowanego katalizatora **C** (2 % Au/C_{Norit}), widma rentgenowskie wskazują na istnienie tylko bardzo nieznacznych ilości faz stopowych Pd-Au, obok dużych krystalitów złota i/lub palladu.

Dalszych informacji dotyczących struktury preparowanych katalizatorów dostarczyły badania temperaturowo-programowanego rozkładu fazy wodorkowej. Wyniki otrzymane na podstawie badań TPHD i XRD są w większości przypadków zbieżne. Rentgenowsko stwierdzone fazy o różnym składzie Pd-Au znajdują potwierdzenie w kształcie, wielkości i położeniu ujemnych pików, oznaczających wydzielanie się gazowego wodoru pochodzącego z rozkładu fazy wodorkowej (rys. 43 i 44).

W widmie TPHD katalizatorów zawierających czysty pallad (katalizator **D**) albo fazę bardzo bogatą w pallad (**D-4**), minimum pików wodorkowego występuje poniżej 70°C. Profil TPHD katalizatora **D-1**, który zgodnie z danymi XRD, powinien zawierać dwie fazy bimetaliczne (jedną bogatszą w Pd, drugą bogatszą w Au), wykazuje tylko jeden pik z minimum przy ~79°C, najprawdopodobniej pochodzący z rozkładu wodoru tworzonego

przez fazę bogatszą w Pd. Wydaje się, że obecność drugiej fazy jest jedynie zasygnalizowana asymetrią pików rozkładu fazy β -wodorkowej. Profil TPHD katalizatora **D-2** wykazuje dwa minima: przy 74.3°C (położenie charakterystyczne dla fazy bogatej w Pd) i przy 81.3°C, które musi pochodzić od rozkładu wodorku fazy bogatszej w złoto. Podobny wynik otrzymali w swojej pracy Ziemecki i in.²⁸⁹, którzy stwierdzili, że minimum pików TPHD dla handlowego proszku Pd-Au, o stężeniu 20 % wag. Pd, występuje przy temperaturze wyższej o ~35°C niż dla mieszaniny fizycznej proszków Pd i Au.

Pewnym odstępstwem od opisaney powyżej zależności wzrostu temperatury minimum rozkładu β -PdH wraz ze zwiększaniem się stopnia wymieszania palladu ze złotem jest profil TPHD katalizatora **D-3**, preparowanego metodą pośredniej reakcji redoks. Badania XRD wykazały bardzo niski stopień oddziaływań Pd-Au, a jednocześnie minimum pików wodorkowych występuje przy ~90°C. Ponieważ jednak wartość stosunku H/Pd = 0.34 jest bliska wartości 0.37, wyznaczonej dla wyjściowego katalizatora palladowego, należy wnioskować, że dodanie złota do tego katalizatora nie zmieniło, lub zmieniło nieznacznie, skład fazy palladu. Można zatem wysunąć przypuszczenie, że w przypadkach, w których badania rentgenowskie wykazują utworzenie w zasadzie oddzielnych faz krystalicznych złota i palladu, natomiast minima pików wodorkowych są przesunięte w stronę wyższych temperatur (jak to jest dla katalizatorów **D-3** i **F**, tab. 13 i rys. 43 i 44), złoto tworzy warstwę utrudniającą rozkład β -PdH. Parametrem pomocnym w ocenie stopnia wymieszania Pd-Au okazał się stosunek H/Pd (czyli ilość wodoru wydzielona podczas rozkładu fazy β -Pd(Au)H w przeliczeniu na 1 atom Pd). Jeżeli wartość H/Pd była mniejsza dla katalizatora Pd-Au/C niż dla wyjściowego katalizatora palladowego, znaczyło to, że układ bimetaliczny jest przynajmniej częściowo wymieszany. Podobne wyniki otrzymał Malinowski²³⁰ dla katalizatorów Pd/C_{Norit} i Pd-Au/C_{Norit} oraz dla Pd/MgF₂ i Pd-Au/MgF₂. W przypadku katalizatorów osadzonych na węglu, dla których dodawanie złota do katalizatora palladowego nie spowodowało utworzenia stopów Pd-Au, profile rozkładu fazy wodorkowej były podobne i podobna była ilość desorbującego wodoru (H/Pd ~0.2). W przypadku katalizatorów na MgF₂ (vide wstawka na rys. 44) sytuacja wyglądała inaczej: ilość wydzielonego wodoru z rozkładu β -PdH była większa dla katalizatora Pd/MgF₂ niż dla katalizatora Pd-Au/MgF₂, zawierającego wymieszany układ bimetaliczny (H/Pd odpowiednio 0.5 i 0.3).

Wyniki reakcji hydroodchlorowania dichlorodifluorometanu są zamieszczone w tab. 14. We wszystkich przypadkach głównymi produktami były metan, difluorometan i, w niewielkich ilościach, chlorodifluorometan. Porównując wyniki otrzymane (w 180°C) dla katalizatora

palladowego i preparowanych na jego bazie, metodą bezpośredniej reakcji redoks, katalizatorów palladowo-złotych, można zauważyć, że wraz ze wzrostem stężenia złota w katalizatorze następuje stopniowy wzrost selektywności do CH_2F_2 (pożądanego produktu reakcji). Selektywność ta wynosi 71.7% dla 3 % Pd/C (**D**), 81,1% dla 3.59 % Pd₉₀Au₁₀/C (**D-1**) i 86.4% dla 3.93 % Pd₈₀Au₂₀/C (**D-2**). Z kolei katalizator 4.22 % Pd₈₀Au₂₀/C (**D-3**), o tym samym składzie nominalnym fazy metalicznej co katalizator **D-2**, ale preparowany metodą pośredniej reakcji redoks w 70°C, wykazuje niższą selektywność, 82.1%. Jeszcze niższa selektywność, 76.8%, jest w przypadku katalizatora 4.33 % Pd₈₀Au₂₀/C (**D-4**), preparowanego metodą pośredniej reakcji redoks w 0°C. Powyższe wyniki są dobrze skorelowane ze stopniem wymieszania Pd-Au i rentgenowsko stwierdzonymi fazami bimetalicznymi. Na wykresie obrazującym wpływ zestopowania Pd-Au na selektywność w reakcji hydroodchlorowania (rys. 51) zamieszczono również selektywności do CH_2F_2 otrzymane dla katalizatorów preparowanych na krzemionce, które były omówione w poprzednim rozdziale.

Najlepsza selektywność katalizatora **D-2**, spośród katalizatorów **D-1** ÷ **D-4**, preparowanych metodami redokсовymi na węglu aktywnym *Norit*, może być wytłumaczona najwyższym stopniem zestopowania Pd-Au (rys. 47). Katalizator **D-2** wykazuje podobną selektywność do CH_2F_2 (86.4%) jak katalizator 3.5 % Pd₇₀Au₃₀/MgF₂⁶, dla którego również stwierdzono stosunkowo dobre wymieszanie fazy bimetalicznej Pd-Au.

W przypadku katalizatora **D-1**, badania XRD wykazały co prawda istnienie fazy stopowej bogatej w złoto (~72 % at. Au), ale aktywność katalityczna pochodzi od drugiej stwierdzonej fazy bimetalicznej, bogatej w pallad (~90 % at. Pd), gdyż złoto jest nieaktywne w omawianej reakcji.

Na uwagę zasługuje bardzo niska selektywność do CH_2F_2 (~40%) katalizatora **D-5**, otrzymanego przez spiekanie katalizatora **D-4**, którego selektywność była 76.8%. Katalizator **D-4**, jak wspomniano przy omawianiu wyników rentgenowskich, charakteryzuje się obecnością fazy złotej i fazy palladowej (lub bogatej w pallad). Jak wykazują badania XRD (rys. 47), drastyczna obróbka termiczna nie spowodowała lepszego wymieszania palladu ze złotem, lecz jedynie powiększenie krystalitów fazy bogatej w Pd, czego efektem było pogorszenie własności katalitycznych.

Dla katalizatorów bimetalicznych preparowanych przez koimpregnację „mokrą” lub kapilarną (katalizatory 2.58 % Pd₅₀Au₅₀/C (**E**) i 5 % Pd₅₀Au₅₀/C (**F**)) oraz katalizatora 1.90 % Pd₅₀Au₅₀/C (**C-1**), otrzymanego przez dodawanie Pd do prereduowanego katalizatora 2 % Au/C, uzyskano stosunkowo wysokie (> 80%) selektywności do CH_2F_2 . Wynik ten był nieco zaskakujący, ponieważ badania XRD i TPHD wykazały, że powyższe katalizatory

zawierają oddzielne fazy palladowe i złote, a tylko bardzo niewielkie ilości faz stopowych. Jest prawdopodobne, że główny udział aktywności katalitycznej katalizatorów **C-1**, **E** i **F** pochodzi od palladu (sam Pd wykazywał selektywność 71.7%), a niewielkie ilości faz stopowych były wystarczające, by przy stosunkowo niskiej konwersji zwiększyć selektywność.

Jednym z ubocznych produktów hydroodchlorowania CCl_2F_2 jest etan. Jest znamienne, że obecność etanu wśród produktów reakcji jest najlepiej widoczna dla tych katalizatorów, dla których stwierdzono istnienie czystej (katalizator palladowy **D**) lub prawie czystej fazy palladowej (katalizatory **D-5**, **E** i **F**, o słabym wymieszaniu Pd-Au). Można więc przypuszczać, że powstawanie etanu, zachodzące dzięki łączeniu się adkarbenów $:\text{CH}_2$, a następnie ich uwodornieniu, jest bardziej prawdopodobne na powierzchni palladu niż na powierzchni stopu Pd-Au. W związku z tym selektywność do etanu mogłaby stanowić parametr diagnostyczny rozmiaru homogeniczności fazy metalicznej katalizatorów Pd-Au.

Porównując katalizatory **D-1** i **D-2**, preparowane metodą bezpośredniej reakcji redoks, z katalizatorami **D-3** i **D-4**, preparowanymi metodą pośredniej reakcji redoks (osadzanie złota przebiega za pośrednictwem wodoru zaadsorbowanego na palladzie), trzeba stwierdzić, że obecność wodoru wpływa niekorzystnie na zestopowanie Pd-Au. Zarówno wtedy, gdy preparatyka metodą pośredniej reakcji redoks była prowadzona w 0°C , jak i wtedy gdy prowadzono ją w 70°C , następowała przedwczesna redukcja soli złota w fazie ciekłej, co powodowało, że złoto nie osadzało się selektywnie na cząstkach palladu, lecz pokrywało głównie powierzchnię węgla.

Preparatyka metodą bezpośredniej reakcji redoks, prowadzona w atmosferze argonu, daje lepsze rezultaty. Otrzymane tą metodą katalizatory **D-1** i **D-2** charakteryzują się znacznym rozmiarem zestopowania Pd-Au, chociaż nie jest ono tak dobre jak w przypadku opisanych w poprzednim rozdziale katalizatorów na krzemionce, preparowanych tą samą metodą. Zarówno profile XRD, jak i dane katalityczne dla katalizatorów preparowanych na węglu aktywnym *Norit* wykazują, że tylko część złota oddziaływuje z palladem. Z tego powodu uzyskany wzrost selektywności do CH_2F_2 (z 71.7% dla katalizatora 3 % Pd/C do 86.4% dla 3.93 % Pd₈₀Au₂₀/C) nie jest tak spektakularny jak w przypadku katalizatorów Pd-Au/SiO₂, dla których nastąpił wzrost od 28.4% do 93.6%.

6.4. Katalizatory preparowane na węglu aktywnym *Sibunit*

Własności katalityczne katalizatorów monometalicznych i bimetalicznych opartych na palladzie, wykazywane w reakcji hydroodchlorowania freonu CFC-12, są w dużej mierze zależne od nośnika fazy aktywnej. Z danych literaturowych wynika, że dla tej reakcji, prowadzonej na różnych katalizatorach Pd/C, otrzymywano selektywności do CH₂F₂ w zakresie od ~50%^{61,62} do ~90%^{2,62,221}. Tak znaczny rozrzut wyników może być spowodowany odmiennością zastosowanych nośników węglowych - mogą się one różnić na przykład stopniem czystości lub strukturą porowatą. Omawiane w poprzednim rozdziale katalizatory preparowane były na węglu aktywnym *Norit-N1800*, nośniku o stosunkowo małej powierzchni właściwej (85.5 m²/g) i zawierającym dość duże pory (o średnim wymiarze ~37 nm). Uzyskana selektywność do CH₂F₂ dla katalizatora 3 % Pd/C_{Norit} wynosiła ~72%, a więc była na poziomie średnich wartości danych literaturowych. Wydawało się interesujące porównanie wyników katalitycznych uzyskanych na katalizatorach o podobnym stężeniu fazy aktywnej, preparowanych takimi samymi metodami, ale na nośniku węglowym o innej budowie. Jako nośnik katalizatorów palladowych i palladowo-złotych omawianych w tym rozdziale posłużył węgiel syntetyczny *Sibunit*, charakteryzujący się większą od *Noritu* powierzchnią właściwą (387 m²/g) i bardziej rozwiniętą strukturą porowatą (dominujący udział mezoporów o średnim wymiarze ~7 nm).

Cennych informacji dotyczących budowy fazy metalicznej, w tym poziomu zestopowienia bimetalu Pd-Au, dostarczyły badania temperaturowo-programowanego rozkładu fazy wodorkowej (TPHD). Zwiększaniu zawartości złota w katalizatorach palladowo-złotych **G-1** ÷ **G-4**, preparowanych metodą bezpośredniej reakcji redoks na bazie katalizatora 3 % Pd/C_{Sibunit} (**G**), towarzyszy zmniejszanie się ilości desorbującego wodoru, co przejawia się coraz niższym stosunkiem H/Pd (tab. 15). Można stąd wnioskować, że znaczna ilość wprowadzonego złota tworzy stop z palladem.

Jak wynika z rys. 52, przedstawiającego profile TPHD katalizatorów **G-1** ÷ **G-4**, stopniowe zwiększanie stężenia złota w katalizatorach prowadzi do sukcesywnego przesuwania minimum piku rozkładu fazy wodorkowej w stronę wyższych temperatur. Obecność w profilach TPHD katalizatorów **G-1** ÷ **G-4** szczytkowego piku desorpcji wodoru przy ~60°C (a więc w temperaturze, przy której występuje desorpcja wodoru dla katalizatora monometalicznego 3 % Pd/C (**G**)), mogłoby świadczyć o tym, że część palladu nie jest wymieszana ze złotem. W przypadku katalizatora 6.46 % Pd₆₀Au₄₀/C (**G-5**), który ma ten sam skład, co katalizator **G-3**, ale był preparowany przez impregnację kapilarną katalizatora **G**

roztworem soli złota, profil TPHD wykazuje rozkład fazy wodorkowej typowy dla samego palladu. Wskazuje to na znikomy stopień oddziaływania między palladem a złotem, czyli metoda zastosowana do preparatyki katalizatora **G-5** nie prowadzi do otrzymania dobrze wymieszanej fazy stopowej Pd-Au.

Profile rozkładu fazy wodorkowej katalizatorów palladowo-złotych 2.17 % Pd₈₀Au₂₀/C (**J**) i 3.23 % Pd₆₀Au₄₀/C (**K**), preparowanych metodą koimpregnacji „mokrej” (rys. 53), mają postać charakterystyczną dla rozkładu wodorku fazy palladowej, co również wskazuje na brak oddziaływań Pd-Au. Wynika z tego, że i taka metoda preparatyki również nie prowadzi do zadowalającego zestopowania fazy metalicznej. Zupełnie inna jest sytuacja dla katalizatora 2.66 % Pd₇₀Au₃₀/C (**H-1**), otrzymanego metodą bezpośredniej reakcji redoks z katalizatora 1.5 % Pd/C (**H**) – w tym przypadku wyraźnie widać zmianę profilu TPHD na skutek utworzenia przez pallad stopu z osadzonym złotem.

Profil rozkładu fazy β-wodorkowej katalizatora 1.5 % Pd/C (**H**) składa się z dwóch pików, których minima występują przy ~65 i ~90°C. Z dyskusji wyników otrzymanych dla katalizatorów Pd/SiO₂ (rozdział 6.2.) wynikało, że pik występujący przy ~90°C można przypisać rozkładowi wodorku utworzonemu przez pallad o niskiej dyspersji. Katalizator **H** zawiera więc przynajmniej dwie fazy palladowe, różniące się rozmiarem cząstek metalu. Taki wniosek jest poparty przez badania XRD, które wykazały obecność dwóch frakcji krystalicznych: krystality pierwszej, dominującej, frakcji są wielkości ~4 nm, a drugiej ~20 nm (tab. 16).

Z porównania profili XRD wszystkich katalizatorów palladowych i palladowo-złotych na węglu aktywnym *Sibunit* (rys. 54 ÷ 57) wynika, że preparatyka katalizatorów metodą bezpośredniej reakcji redoks daje zdecydowanie lepsze efekty niż metody impregnacyjne.

Szczególnie przydatne do oceny wielkości krystalitów i stopnia wymieszania faz bimetalicznych są widma rentgenowskie dla kątów dyfrakcji $2\theta = 36 \div 42^\circ$, tzn. w zakresie występowania refleksów (111) faz fcc palladu i złota. Płaskie w tym zakresie tło, pochodzące od nośnika węglowego, nie zakłóca dość rozmytego refleksu palladowego katalizatora 3 % Pd/C_{Sibunit} (**G**). Obliczony z poszerzenia refleksu (111) średni wymiar krystalitów Pd wynosi ~4 nm, co odpowiada dyspersji 0.28, natomiast dyspersja obliczona z pomiarów chemisorpcji wodoru wynosi 0.14, co daje wielkość krystalitów 8.3 nm. Podobną niezgodność wyników, interpretowaną częściowym blokowaniem powierzchni Pd przez węgiel już w czasie redukcji katalizatora wodorem, otrzymano również w przypadku

3 % Pd/C_{Norit} (rozdział 5.2, tab. 13) - dyspersja wyznaczona na podstawie chemisorpcji H₂ była ~2 razy niższa niż wyznaczona na podstawie badań rentgenowskich.

Dla katalizatorów palladowo-złoty preparowanych metodą bezpośredniej reakcji redoks (katalizatory **G-1** ÷ **G-4**) wyliczone z poszerzenia refleksów (111) (rys. 56) wielkości krystalitów wskazują na to, że zastosowana metoda preparatyki nie powoduje znaczącego zmniejszenia się dyspersji metalu. Z przedstawionych na rys. 56 profili dyfrakcyjnych wynika też, że najlepsze zestopowanie Pd-Au występuje w katalizatorze 6.44 % Pd₆₀Au₄₀/C (**G-3**). Refleks (111) fazy fcc dla tego katalizatora ma regularny, raczej symetryczny kształt, gdy tymczasem dla pozostałych katalizatorów palladowo-złoty występuje wyraźna asymetria tych refleksów: prawa strona każdego z nich jest w znacznym stopniu zniekształcona obecnością fazy bogatszej w Pd. Rozkład refleksów za pomocą funkcji typu Pearson-VII pozwolił stwierdzić w katalizatorach **G-1** ÷ **G-4** obecność kilku faz o różnych zawartościach Pd i Au, a na podstawie parametru sieciowego obliczono skład atomowy tych faz (tab. 16).

Gorsze zestopowanie Pd-Au, występujące w katalizatorach preparowanych metodami impregnacyjnymi (co wykazały badania TPHD), zostało potwierdzone również badaniami XRD. W przypadku katalizatora **G-5**, preparowanego metodą impregnacji kapilarnej monometalicznego katalizatora palladowego **G** roztworem soli złota, stwierdzono istnienie dwóch faz: niemal czystej fazy palladowej oraz fazy zawierającej 87 % at. złota (tab. 16 i wstawka na rys. 56). Obecność bogatej w złoto fazy bimetalicznej Pd₁₃Au₈₇, widocznej w widmie dyfrakcyjnym, nie mogła być potwierdzona przez badania TPHD, ponieważ stopy o tak dużej zawartości złota nie tworzą fazy wodorkowej¹³.

Badania XRD katalizatorów 2.17 % Pd₈₀Au₂₀/C (**J**) i 3.23 % Pd₆₀Au₄₀/C (**K**), które preparowano metodą koimpregnacji „mokrej”, potwierdzają wniosek uzyskany na podstawie badań TPHD, że zastosowana metoda preparatyki nie doprowadziła do utworzenia istotnych ilości dobrze wymieszanego stopu Pd-Au. W profilach rentgenowskich (rys. 57) widoczne są dwie fazy: wysokodyspergowany pallad oraz duże krystality złota (katalizator **K**) lub fazy zawierającej 92 % at. złota (katalizator **J**).

W czasie hydroodchlorowania CCl₂F₂ na katalizatorach preparowanych na węglu aktywnym *Sibunit*, największe zmiany selektywności i konwersji zachodzą w czasie pierwszej godziny reakcji (tab. 17 i rys. 60 ÷ 62). Po stosunkowo krótkim czasie jest osiągana stabilna konwersja oraz ustalają się selektywności do głównych produktów reakcji, którymi są: metan, difluorometan i chlorodifluorometan.

Dla wszystkich omawianych katalizatorów selektywność do CH_4 jest zawsze niższa na samym początku reakcji niż w stanie stacjonarnym. Jednocześnie można zauważyć, że całkowity sygnał detektora FID dwóch pierwszych analiz chromatograficznych jest mniejszy niż następnych analiz. Jeżeli więc część materiału węglowego nie jest zawarta w produktach gazowych reakcji, to musi ona być zatrzymywana przez katalizator. Chociaż dokładne ilościowe pomiary tego zjawiska są utrudnione, ze względu na konieczność utrzymywania konwersji na niskim poziomie, jednakże wydaje się faktem niezaprzeczalnym, że przynajmniej część brakującego w bilansie węgla jest wbudowywana w sieć krystaliczną palladu. Taki wniosek jest zgodny z doniesieniami literaturowymi^{66,72,79,221,274} i z wynikami badań prowadzonych w ramach tej pracy na katalizatorach preparowanych na SiO_2 i na węglu aktywnym *Norit*. Zjawisko nawęglania się katalizatorów będzie dyskutowane w dalszej części niniejszego rozdziału oraz w rozdziale 6.6.

Na podstawie rezultatów badań katalitycznych (rys. 61 i 62) można stwierdzić, że wprowadzenie złota do katalizatorów Pd/C_{Sibunit} generalnie prowadzi do podwyższenia selektywności w kierunku difluorometanu. Poprawa selektywności zależna jest nie tylko od ilości wprowadzonego złota, ale w dużej mierze od osiągniętego stopnia wymieszania fazy bimetalicznej. Z przedstawionych na rys. 63 wykresów zależności aktywności i selektywności do CH_2F_2 w funkcji składu Pd-Au wynika, że wprowadzanie złota do palladu zwiększa zarówno aktywność, jak i selektywność. Jednakże ten wzrost jest mały, jeżeli do preparatyki katalizatorów bimetalicznych użyto metod impregnacyjnych. Istotna poprawa właściwości katalitycznych następuje wówczas, gdy złoto było wprowadzane do katalizatorów Pd/C metodą bezpośredniej reakcji redoks: wraz ze zwiększaniem stężenia złota w fazie metalicznej następuje wzrost selektywności w kierunku powstawania CH_2F_2 od ~70% dla katalizatora 3 % Pd/C (**G**) do ~90% dla katalizatora 6.44 % Pd₆₀Au₄₀/C (**G-3**). Z drugiej strony, katalizator 6.46 % Pd₆₀Au₄₀/C (**G-5**), o prawie takim samym składzie jak katalizator **G-3**, ale preparowany metodą impregnacji kapilarnej katalizatora **G** roztworem soli złota, wykazuje właściwości katalityczne niewiele różniące się od właściwości wyjściowego katalizatora palladowego (tab. 17 i rys. 63).

Podobne rezultaty otrzymano dla katalizatorów palladowo-złotych **J** i **K**, preparowanych metodą koimpregnacji mokrej. Katalizatory te wykazywały niższą aktywność i selektywność do CH_2F_2 niż katalizator **H-1**, otrzymany metodą bezpośredniej reakcji redoks z katalizatora palladowego **H** (tab. 17 i rys. 63).

Łącząc więc wnioski wypływające z badań katalizatorów za pomocą badań XRD i TPHD z wynikami katalitycznymi, można stwierdzić, że katalizatory palladowo-złote

preparowane metodami impregnacyjnymi wykazują znacznie mniejszy poziom zestopowania fazy metalicznej niż katalizatory preparowane metodą bezpośredniej reakcji redoks, co w konsekwencji daje gorsze właściwości katalityczne.

Zostało stwierdzone, że w czasie reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 zachodzi nawęglanie katalizatorów zawierających pallad. Węgiel jest zatrzymywany w sieci krystalicznej palladu, tworząc w wyniku roztwór stały o składzie $\text{PdC}_{0.13}$ ^{72,79,221,274}.

Dokładniejsze zbadanie zjawiska nawęglania się palladu w czasie badanej reakcji miało na celu sprawdzenie, czy zakres zachodzącego nawęglania mógłby być miernikiem wymieszania faz bimetalicznych Pd-Au, ponieważ węgiel, analogicznie jak wodór, powinien gorzej rozpuszczać się w dobrze wymieszanych stopach Pd-Au niż w czystym palladzie.

Na rys. 58 porównano profile XRD świeżo zredukowanego katalizatora palladowego **G** i preparowanych na jego bazie, metodą bezpośredniej reakcji redoks, katalizatorów palladowo-złotych, z profilami tych katalizatorów po ok. 20-godzinnej reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 . Refleksy (111) obserwowane dla katalizatorów po reakcji są przesunięte w stronę mniejszych kątów dyfrakcji i dużo bardziej symetryczne niż w przypadku katalizatorów po redukcji. Jak wspomniano wcześniej, asymetria refleksu (111) dla katalizatorów po redukcji jest związana z istnieniem kilku faz o różnym składzie $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}$, przy czym fazy bogatsze w złoto dają refleksy intensywniejsze i przesunięte w stronę mniejszych kątów, natomiast refleksy od faz bogatych w pallad są bardziej rozmyte i występują przy większych kątach dyfrakcji. Jeżeli następuje rozpuszczanie węgla w palladzie, wówczas jego stała sieciowa wzrasta od ~ 0.389 do ~ 0.399 nm, w wyniku czego następuje przesunięcie refleksu dyfrakcyjnego w stronę mniejszych kątów^{271,277,290}. Analogiczne przesunięcie następuje gdy pallad tworzy stop ze złotem. Refleks (111) złota występuje przy kącie dyfrakcji $2\theta \approx 38.2^\circ$, a więc bliżej tego refleksu dla fazy PdC_x ($2\theta \approx 39^\circ$) niż dla palladu (dla którego $2\theta \approx 40.1^\circ$). W związku z powyższym, zachodzące podczas reakcji rozpuszczanie węgla w palladzie (lub w fazie bogatej w pallad) musi powodować „pełniejsze” nakładanie się refleksów dyfrakcyjnych, czego rezultatem jest zawężenie i większa symetria tych refleksów.

Na rys. 59 pokazano przykłady zmian profili dyfrakcyjnych, spowodowanych nawęglaniem, dla katalizatorów preparowanych różnymi metodami i wykazujących różny stopień wymieszania palladu ze złotem. W przypadku katalizatorów **G-5** i **H-1** (pierwszy preparowany przez impregnację kapilarną katalizatora **G** roztworem soli złota, drugi otrzymany metodą bezpośredniej reakcji redoks na bazie katalizatora **H** o bimodalnym rozkładzie krystalitów Pd) wyraźnie widać, że w czasie reakcji zachodzi powstawanie

roztworu stałego PdC_x, które powoduje zmianę wyglądu refleksu (111). Odmienna sytuacja (prawa strona rys. 59) występuje w przypadku katalizatora **G-3**, preparowanego metodą bezpośredniej reakcji redoks na bazie katalizatora **G**, dla którego profil dyfrakcyjny próbki po reakcji niemalże pokrywa się z profilem próbki po redukcji. Katalizator **G-3** wykazywał najlepszą homogeniczność stopu Pd-Au spośród wszystkich katalizatorów preparowanych na węglu aktywnym *Sibunit*, a także najlepsze właściwości katalityczne w reakcji hydroodchlorowania CCl₂F₂. Wyniki badań XRD potwierdzają więc tezę, że rozpuszczanie węgla, podobnie jak wodoru, zachodzi znacznie gorzej w dobrze wymieszanych stopach Pd-Au niż w palladzie.

Wydaje się, że wbudowywanie węgla do fazy metalicznej katalizatorów jest jedyną zmianą zachodzącą w strukturze badanych katalizatorów palladowych i palladowo-złoty podczas reakcji hydroodchlorowania CCl₂F₂ w 180°C. Dowodzą tego dodatkowe badania przeprowadzone na katalizatorze 4.33% Pd₈₀Au₂₀/C (**G-1**). Po ok. 20-godzinnej pracy tego katalizatora w reakcji hydroodchlorowania CCl₂F₂, regenerowano go w przepływie wodoru (350°C, 30 min), a następnie ponownie rozpoczęto reakcję. Katalizator po regeneracji wodorem, która spowodowała usunięcie węgla z fazy metalicznej, wykazywał takie same właściwości jak świeży katalizator (rys. 64).

6.5. Katalizatory preparowane na włoskim węglu aktywnym

Opracowując układy katalityczne typu metal/nośnik, które mają być zastosowane w określonej reakcji chemicznej, zazwyczaj największą uwagę przywiązuje się do fazy metalicznej, uważanej za fazę aktywną tych katalizatorów. Wiadomo jednak, że również nośnik może wpływać na przebieg reakcji, na przykład przez modyfikowanie właściwości fazy metalicznej lub kreowanie odpowiednich miejsc aktywnych na granicy metal – nośnik^{61,62}.

W poprzednich dwóch rozdziałach omówiono katalizatory palladowe i palladowo-złote, w których faza metaliczna była osadzona na węglach aktywnych *Norit* i *Sibunit*, o powierzchniach właściwych odpowiednio 85.5 i 387 m²/g, przy czym pierwszy z nich charakteryzował się stosunkowo dużymi porami (mezo- i makropory), natomiast w drugim dominujący udział miały mezopory. Włoski węgiel aktywny, zastosowany do preparatyki katalizatorów omawianych w tym rozdziale, charakteryzuje się dużo większą powierzchnią właściwą (1200 m²/g) i zdecydowanie odmienną strukturą porowatą niż dwa poprzednie nośniki (~100% udział mikroporów). Wybór węgla aktywnego o tak bardzo rozwiniętej

powierzchni, jako nośnika fazy aktywnej Pd-Au, miał na celu dostarczenie dodatkowych danych, które pomogłyby wyjaśnić wpływ struktury nośnika na zachowania katalityczne.

Katalizatory palladowo-złote osadzone na włoskim węglu aktywnym były przygotowane metodą koimpregnacji kapilarnej węgla roztworem wodnym Na_2PdCl_2 i HAuCl_4 . Po impregnacji przeprowadzano redukcję metali w 80°C , stosując HCOOH jako reduktor. Badania TPHD i XRD wykazały, że w tym przypadku metoda ta dała dobre wyniki, tzn. spowodowała znaczny stopień wymieszania złota z palladem. Podobnie jak w przypadku pozostałych katalizatorów zawierających stopową fazę bimetaliczną Pd-Au, w miarę wzrostu stężenia złota, rozkład fazy wodorkowej zachodził w coraz wyższej temperaturze (rys. 65). Ponieważ jednocześnie wartość stosunku H/Pd dla katalizatorów palladowo-złotych (0.18 dla katalizatora 0.67 % $\text{Pd}_{92}\text{Au}_8/\text{C}$ i 0.11 dla katalizatora 1.92 % $\text{Pd}_{54}\text{Au}_{46}/\text{C}$) różniła się zdecydowanie od wartości wyznaczonej dla katalizatora palladowego ($\text{H}/\text{Pd}=0.41$), należy wnioskować, że złoto utworzyło z palladem dość dobrze wymieszany układ stopowy.

Rezultaty badań reakcji hydroodchlorowania freonu CFC-12 na katalizatorach preparowanych na włoskim węglu aktywnym pokazują, że wraz ze zwiększaniem stężenia złota wzrasta selektywność do difluorometanu, przy czym aktywność katalityczna (wyrażana przez TOF) spada. Trzeba tutaj zauważyć, że wpływ złota na poprawę selektywności do CH_2F_2 , pomimo stwierdzonego dość dobrego wymieszania Pd-Au, jest mniejszy niż to odnotowano w przypadku katalizatorów na innych nośnikach węglowych. Wprowadzenie małej ilości złota powoduje tutaj jedynie marginalne zmiany: dla katalizatora 0.67 % $\text{Pd}_{92}\text{Au}_8/\text{C}$ selektywność do CH_2F_2 (w stanie stacjonarnym, w 180°C) wynosi 61.3% a $\text{TOF} = 0.0994 \text{ s}^{-1}$. Wartości te różnią się bardzo nieznacznie od odpowiednich wartości uzyskanych dla monometalicznego katalizatora palladowego 0.60 % Pd/C ($S_{\text{CH}_2\text{F}_2} = 60.3\%$, $\text{TOF} = 0.1048 \text{ s}^{-1}$). W przypadku katalizatora 1.92 % $\text{Pd}_{54}\text{Au}_{46}/\text{C}$ selektywność do CH_2F_2 i TOF wynoszą odpowiednio 73.7% i 0.0402 s^{-1} . Podobne stężenie złota w katalizatorach Pd-Au preparowanych na węglach aktywnych *Sibunit* i *Norit* powodowało dużo większe zmiany.

Podobnie jak w przypadku innych testowanych układów katalitycznych, w czasie reakcji hydroodchlorowania freonu CFC-12 zachodzi wbudowywanie węgla do fazy metalicznej katalizatorów. Z porównania profili XRD katalizatorów po redukcji i po ok. 20-godzinnej reakcji (rys. 67) wynika, że wzrost zawartości złota zmniejsza przesunięcie refleksu (111) spowodowane nawęglaniem. W efekcie dla katalizatora 1.92 % $\text{Pd}_{54}\text{Au}_{46}/\text{C}$ profil dyfrakcyjny próbki po reakcji niemalże pokrywa się z profilem próbki świeżo zredukowanej. Zgodnie więc z postawioną wcześniej tezą o mniejszej rozpuszczalności węgla w stopach

Pd-Au niż w czystym palladzie, można stwierdzić, że w przypadku tego ostatniego katalizatora mamy do czynienia z dobrze wymieszaną fazą bimetaliczną.

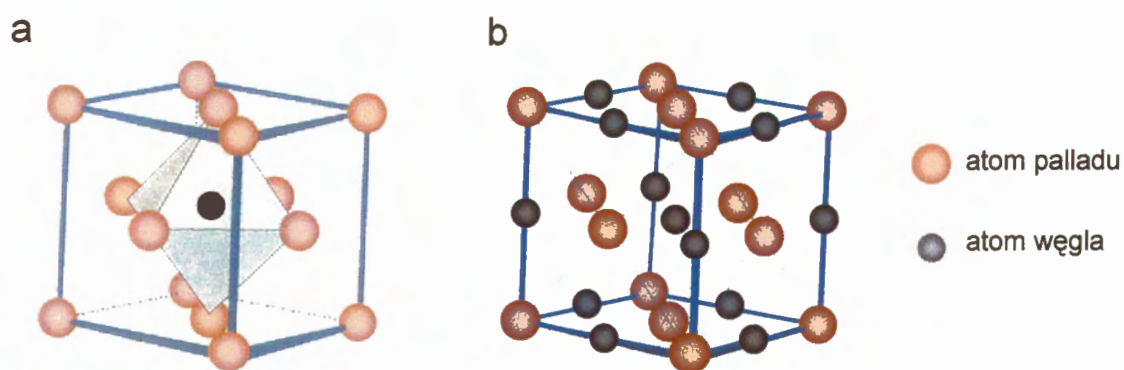
Przyczyny różnic w zachowaniu katalitycznym należy więc upatrywać w odmiennej strukturze porowatej nośników węglowych. Jeśli naniesiona faza aktywna katalizatora (Pd, Pd-Au) znajduje się w mikroporach węgla, to utrudnione warunki transportowe mogą powodować zachodzenia niepożądanych reakcji następczych, np. pełnej hydrodehalogenacji (prowadzącej do powstawania metanu) lub łączenia się adkarbenów $:CH_2$ i ich uwodornienia (co prowadzi do powstawania etanu). Selektywność w kierunku powstawania etanu jest w przypadku katalizatorów preparowanych na włoskim węglu aktywnym stosunkowo wysoka, co może być spowodowane nie tylko wspomnianymi utrudnieniami transportowymi w mikroporach nośnika, ale także, wykazaną przez badania XRD, obecnością fazy palladowej w katalizatorach. Nie można też wykluczyć, że inne własności katalityczne układów preparowanych na włoskim węglu aktywnym niż układów preparowanych na węglach *Norit* i *Sibunit* są spowodowane:

- obecnością na nośniku zanieczyszczeń, które nie zostały z niego wymyte przed osadzeniem fazy metalicznej (nośnik przed preparatyką był przemywany mieszaniną $HCl + H_2O_2$);
- śladową zawartością w katalizatorach sodu, który nie został usunięty po preparatyce

Zarówno zanieczyszczenia jak i ślady sodu mogą spełniać rolę promotorów, sprzyjających zachodzeniu w czasie hydroodchlorowania CCl_2F_2 reakcji następczych lub reakcji wymiany chlor/fluor.

6.6. Efekt nawęglania katalizatorów podczas reakcji katalitycznego hydroodchlorowania CCl_2F_2

We wcześniejszych pracach^{66,72,79,221,274} stwierdzono, że w czasie reakcji katalitycznego hydroodchlorowania CCl_2F_2 na katalizatorach Pd/nośnik zachodzi wbudowywanie węgla do fazy metalicznej katalizatorów, przy czym węgiel tworzy z palladem roztwór stały o składzie $PdC_{0.13}$. Węgiel zajmuje w sieci krystalicznej palladu luki oktaedryczne²⁷¹, tak jak to zaznaczono na rys. 71a. Na rys. 71b przedstawiono komórkę elementarną sieci krystalicznej palladu, w której atomy węgla zajmują wszystkie teoretycznie możliwe miejsca. Biorąc pod uwagę fakt, że roztwór Pd-C ma maksymalne stężenie węgla 13 % at., zajęta jest około 1/8 tych miejsc.



Rys. 71. Węgiel wbudowany w sieć fcc palladu: (a) węgiel w jednej z luk oktaedrycznych, (b) miejsca, które mogą być zajmowane przez węgiel.

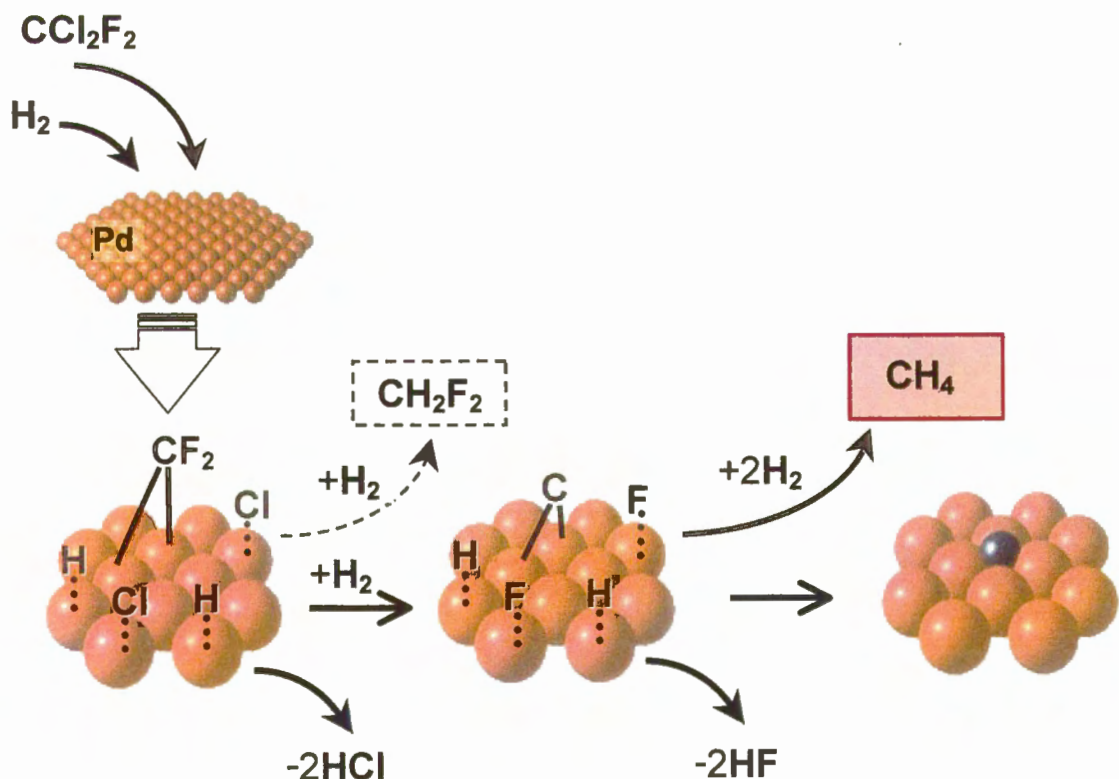
Dokładniejsze zbadanie zjawiska nawęglania się palladu w czasie hydroodchlorowania CCl_2F_2 wydawało się istotne z dwóch powodów. Po pierwsze, rozmiar nawęglania mógłby być, jak już wspomniano wcześniej, miernikiem wymieszania faz bimetalicznych Pd-Au, ponieważ węgiel, analogicznie jak wodór, powinien gorzej rozpuszczać się w dobrze wymieszanych stopach Pd-Au niż w czystym palladzie. W związku z tym, porównanie profili XRD katalizatorów po reakcji z profilami świeżo zredukowanych katalizatorów dostarczyłoby dodatkowych informacji dotyczących składu fazy aktywnej katalizatorów Pd-Au/nośnik. Po drugie, przyjmując, że nawęglanie się palladu w czasie reakcji katalitycznego hydroodchlorowania CCl_2F_2 może wpływać na mechanizm tej reakcji, należało określić skalę czasową tego zjawiska.

Aby wykluczyć możliwość inkorporacji w sieć krystaliczną palladu węgla pochodzącego z nośnika, badania mające na celu dostarczenie dodatkowych danych dotyczących zjawiska nawęglania fazy metalicznej wykonano na katalizatorze 10 % Pd/SiO₂²⁵³.

Pierwszy etap badań polegał na przeprowadzeniu reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 tak samo jak dla innych badanych katalizatorów: po standardowej redukcji (w mieszaninie 10 % H₂/Ar; 400°C; 3 godz.) prowadzono reakcję przez 17 godzin w temperaturze 180°C. W następnych etapach badań przerywano reakcję (prowadzoną w każdym przypadku na świeżo zredukowanych próbkach katalizatora) po różnych czasach: 60, 30, 15 i 5 min. Z zamieszczonych na rys. 70 profili dyfrakcyjnych katalizatora 10 % Pd/SiO₂ wynika, że najistotniejsze zmiany w strukturze katalizatora zachodzą na początku reakcji i już po 5 minutach tworzą się znaczące ilości fazy PdC_x. Położenie refleksu (111) od fazy fcc dowodzi, że po kilkunastu godzinach reakcji następuje całkowita konwersja palladu w fazę PdC_{0.13}²⁷¹.

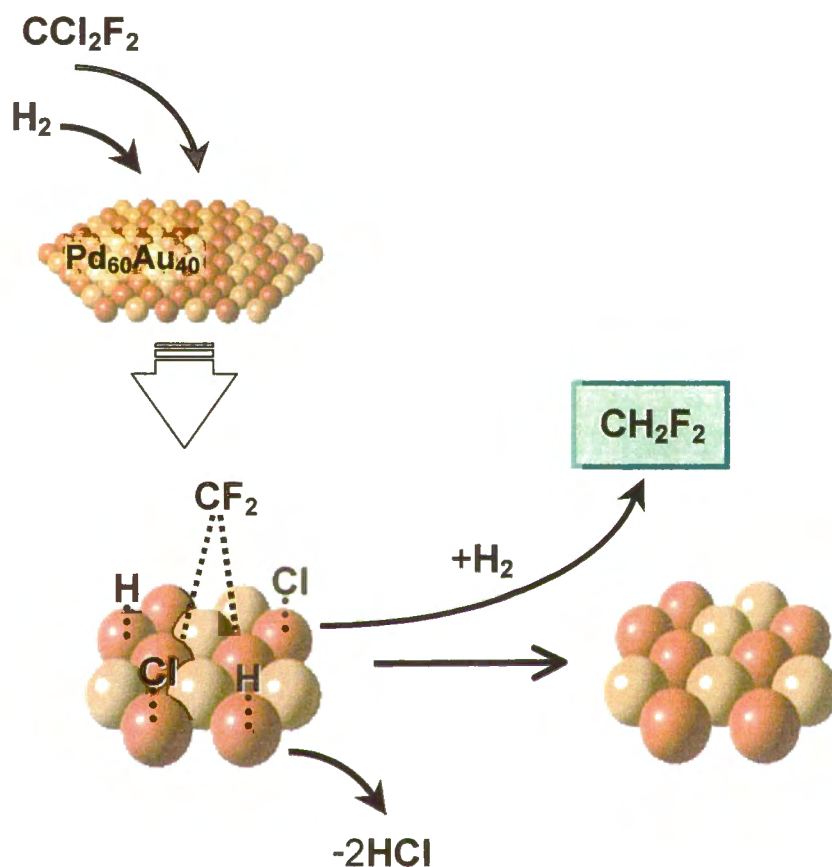
Z uwagi na to, że wykazywane przez badania XRD zmiany w strukturze katalizatora są skorelowane w czasie ze zmianami właściwości katalitycznych (selektywność i aktywność), można wnioskować, że wbudowujący się w fazę metaliczną katalizatora węgiel modyfikuje właściwości tego katalizatora i w konsekwencji wpływa na mechanizm reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 . Zgodnie z danymi literaturowymi (rozdział 2.1., rys. 6 ÷ 9), można uznać za udowodnione, że głównym produktem przejściowym w reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 jest adkarben $:\text{CF}_2$. Powstaje on w wyniku dysocjacji CCl_2F_2 na powierzchni katalizatora^{2,62,64,74,76,77}. Adkarbeny $:\text{CF}_2$, gdy są zbyt mocno związane z powierzchnią, mogą dalej dysocjować do fragmentów monowęglowych C_1 , które wnikają szybko do fazy palladowej, dając roztwór Pd-C o stężeniu maksymalnym węgla 13 % atomowych. Fragmenty C_1 znajdujące się na powierzchni katalizatora mogą być też uwodornione do metanu, co obniżałoby selektywność do CH_2F_2 . Zdolność palladu do tworzenia roztworu stałego z węglem^{66,79,277} może zatem wpływać na przebieg reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 , ponieważ reguluje ilość powierzchniowych fragmentów C_1 .

Uproszczony mechanizm dehalogenacji dichlorodifluorometanu na katalizatorach palladowych, uwzględniający zachodzące w czasie reakcji nawęglanie, można przedstawić na następującym schemacie:



Rys. 72 Uproszczony mechanizm dehalogenacji CCl_2F_2 na katalizatorach palladowych.

Wprowadzenie złota do palladu zmniejsza zakres nawęglania, zarówno powierzchniowego, jak i w głębi fazy metalicznej. Osłabienie wiązań pomiędzy adkarbenami :CF_2 a powierzchnią katalizatora pozwala ograniczyć zachodzenie procesu całkowitej dehalogenacji CCl_2F_2 (a więc powstawania metanu), czego konsekwencją jest wzrost selektywności do CH_2F_2 . Schemat uproszczonego mechanizmu hydroodchlorowania dichlorodifluorometanu na katalizatorach palladowo-złotyach przedstawiono na rys. 73:



Rys. 73. Uproszczony mechanizm hydroodchlorowania CCl_2F_2 na katalizatorach, których fazę aktywną stanowi homogeniczny stop Pd-Au.

6.7. Podsumowanie dyskusji

W niniejszej pracy układy katalityczne Pd/nośnik i Pd-Au/nośnik charakteryzowano za pomocą metod katalitycznego próbkowania (TPR, TPHD, metody chemisorpcyjne, reakcje – sondy: konwersja neopentanu i hydroodchlorowanie freonu CFC-12) oraz za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Z uwagi na fakt, że własności katalityczne stopów (aktywność, selektywność) w ogromnej mierze zależą od ich jednorodności, w przeciwnym bowiem razie efekt katalityczny przypominałby działanie mieszaniny mechanicznej składników, jednym z ważniejszych aspektów badań było oznaczenie stopnia homogeniczności zdyspergowanego na nośniku bimetalu pallad-złoto.

Na podstawie temperaturowo-programowanej redukcji (TPR) katalizatorów palladowo-złotych preparowanych na krzemionce stwierdzono, że ta metoda badań ma dość ograniczone zastosowanie jako metoda diagnostyczna stopnia oddziaływania ze sobą dwóch składników stopu. Jak to pokazano na przykładzie katalizatorów preparowanych na SiO₂ (serie A i B), wygląd widm TPR zależał nie tylko od dodatku drugiego składnika do palladu, ale w dużej mierze także od dyspersji samego palladu.

Temperaturowo-programowany rozkład fazy wodorkowej (TPHD) okazał się znacznie efektywniejszą metodą oceny stopnia wymieszania bimetalicznych układów Pd-Au/nośnik niż badania TPR. Trwałość fazy β -PdMH zależy, między innymi, od stężenia drugiego metalu M²⁹⁴, a obecność dwóch (lub więcej) pików rozkładu faz wodorkowych w widmie TPHD wskazuje na obecność dwóch (lub więcej) różnych faz bimetalicznych zdolnych do tworzenia faz wodorkowych. Z drugiej strony występowanie jednego, symetrycznego pików rozkładu fazy wodorkowej świadczyłoby o homogeniczności stopu.

Położenie i intensywność pików wodorkowych jest miarą stabilności fazy wodorkowej oraz stosunku H/Pd w tej fazie. W przypadku kiedy pallad nie utworzy stopu z dodanym złotem (a więc w przypadku słabych oddziaływań Pd-Au) pik wodorkowy nie ulega przesunięciu ani nie zmienia się jego intensywność.

Wyniki badań TPHD katalizatorów palladowo-złotych otrzymanych z katalizatorów palladowych metodą bezpośredniej reakcji redoks wskazują na to, że zastosowana preparatyka prowadzi zazwyczaj do znacznego zestopowania obydwu metali. Homogenizacja fazy metalicznej trwała dłużej (redukcja 3-godzinna w 400°C), jeżeli wyjściowy katalizator palladowy zawierał duże krystality Pd (katalizatory Pd-Au/SiO₂ serii B, rozdz. 5.1.3). W przypadku, gdy w czasie preparatyki złoto tworzyło cienką warstwę na wysokodyspergowanych cząstkach palladu (katalizatory Pd-Au/SiO₂ serii A) wymieszanie

zachodziło szybciej (redukcja 1-godzinna w 400°C). Warunkiem uzyskania dobrej homogeniczności stopu jest odpowiednio bliski kontakt złota i palladu, co można osiągnąć stosując do preparatyki katalizatorów Pd-Au metodę selektywnej depozycji złota na palladzie, osadzonym uprzednio na nośniku. Natomiast wydaje się mało prawdopodobne, by w czasie redukcji w temperaturze 400°C cząstki stopu tworzyły się w wyniku migracji znaczących ilości metalu po powierzchni nośnika. W wyniku preparatyki katalizatorów palladowo-złotych metodą koimpregnacji kapilarnej krzemionki roztworem chlorków obu metali, otrzymano wprawdzie katalizatory o wysokiej dyspersji metalu, ale nawet przedłużona redukcja (15-godzinna w 380°C) nie spowodowała utworzenia stopu Pd-Au⁸.

W tych przypadkach, w których zastosowana preparatyka katalizatorów prowadziła do utworzenia stopowych faz aktywnych, obserwowano przesuwanie się minimum piku rozkładu fazy β -wodorkowej w stronę wyższych temperatur, w miarę zwiększania się stężenia złota. Jednocześnie następowało zmniejszanie się ilości desorbowanego wodoru, co wyrażało się coraz niższym stosunkiem H/Pd. Prawidłowość tę obserwowano zarówno dla katalizatorów preparowanych na krzemionce (katalizatory A, A-1, A-2 oraz B, B-1, B-2, B-3) jak i dla katalizatorów preparowanych na węglach aktywnych różniących się powierzchnią właściwą i strukturą porowatą (katalizatory D, D-1, D-2 na węglu *Norit*, katalizatory G, G-1 ÷ G-4 i H-1 na węglu *Sibunit* oraz wszystkie katalizatory na włoskim węglu aktywnym). Jeżeli więc dla danej serii katalizatorów stosunek H/Pd był mniejszy dla katalizatorów palladowo-złotych niż dla wyjściowego katalizatora palladowego, oznaczało to, że występował tam układ bimetaliczny przynajmniej częściowo wymieszany. Kształt widm TPHD dostarczał informacji odnośnie homogeniczności fazy bimetalicznej. Niezależnie od nośnika katalizatorów palladowo-złotych, w tych przypadkach, dla których innymi metodami stwierdzono chociaż częściowe utworzenie stopu, można było zauważyć asymetrię lub nawet rozszczepienie piku wodorkowego. Taki wygląd widm TPHD wskazywał na istnienie faz metalicznych o różnych zawartościach obu metali. Najlepsze, chociaż nie idealne, utworzenie stopu Pd-Au osiągnięto w katalizatorach preparowanych metodą bezpośredniej reakcji redoks na węglu aktywnym *Sibunit*. Stopniowe zwiększanie zawartości złota (od 0 % at. dla katalizatora G do 50 % at. dla katalizatora G-4) powodowało przesuwanie się minimum piku rozkładu fazy wodorkowej w stronę wyższych temperatur (piki leżące wzdłuż linii przerywanej na rys. 52). Można było przy tym zaobserwować zmniejszanie się ilości wydzielanego wodoru, pochodzącego z rozkładu faz β -(Pd-Au)H coraz najbogatszych w złoto. Złożony kształt widm TPHD katalizatorów bimetalicznych G-1 ÷ G-4 sugerował istnienie więcej niż jednej fazy

bimetalicznej. Oprócz tego pewna część palladu pozostawała nie wymieszana ze złotem, stąd w profilach TPHD katalizatorów **G-1** ÷ **G-4** występował także pik desorpcji wodoru przy $\sim 60^\circ\text{C}$, czyli w temperaturze, przy której zachodził rozkład fazy β -PdH katalizatora monometalicznego 3 % Pd/C_{Sibunit} (**G**).

Znacznie mniejszy stopień oddziaływań pallad-złoto, a nawet brak tych oddziaływań, występował w katalizatorach preparowanych metodami impregnacyjnymi (katalizatory **E** i **F** na węglu *Norit*, katalizatory **J**, **K** i **G-5** na węglu *Sibunit*). Również bardzo małą zawartość fazy stopowej uzyskano w preparowanym metodą pośredniej reakcji redoks w 70°C katalizatorze **D-3**. W katalizatorze **D-4**, preparowanym metodą pośredniej reakcji redoks w 0°C , zestopowanie praktycznie nie istniało. W przypadku tego ostatniego katalizatora nawet długotrwała obróbka termiczna (24-godzinne wygrzewanie w atmosferze N_2 , w 500°C) nie przyczyniła się do utworzenia stopu Pd-Au, a jedynie spowodowała zwiększenie się rozmiarów krystalitów obydwu metali.

Wnioski dotyczące istniejących na nośniku faz mono- i bimetalicznych, wysunięte na podstawie kształtu, wielkości i położenia pików rozkładu fazy wodorkowej, znajdowały potwierdzenie w profilach rentgenowskich. Badania XRD dostarczyły bardzo wielu ważnych informacji dotyczących wielkości i składu cząstek metalicznych w badanych katalizatorach nośnikowych. Szczególnie przydatne do oceny wielkości krystalitów i stopnia wymieszania faz bimetalicznych okazały się widma rentgenowskie w zakresie występowania refleksów (111) faz fcc palladu i złota. Analiza tych refleksów umożliwiała precyzyjne stwierdzenie istnienia różnych faz bimetalicznych, a następnie na podstawie wartości stałych sieciowych obliczenie składu tych faz. Pomiar rentgenowski potwierdził fakt, że w wyniku preparatyki nośnikowych katalizatorów palladowo-złotych metodą bezpośredniej reakcji redoks można otrzymać katalizatory zawierające stosunkowo dobrze wymieszaną stopową fazę bimetaliczną, natomiast preparatyka metodą pośredniej reakcji redoks i metodami impregnacyjnymi daje pod tym względem dużo gorsze rezultaty. Trzeba tutaj dodać, że pomiary TPHD i XRD wzajemnie się uzupełniają i czasami trudno jest wyciągnąć prawidłowe wnioski dotyczące budowy fazy metalicznej katalizatorów bez porównania wyników obu typów badań.

Zalety pomiarów TPHD są szczególnie widoczne w przypadku, gdy badane są katalizatory nośnikowe zawierające bardzo małe cząstki fazy metalicznej, przy jednoczesnym niskim stężeniu tej fazy. W takim wypadku dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego nie daje zadowalających wyników. Z kolei badania TPHD nie wykazują obecności faz o dużej

zawartości złota. Taka sytuacja była w przypadku katalizatora **G-5**, preparowanego przez impregnację kapilarną monometalicznego katalizatora palladowego **G** roztworem soli złota.

Dyspersja fazy metalicznej badanych w tej pracy katalizatorów palladowo-złotych, obliczona na podstawie metod chemisorpcyjnych, w większości przypadków była znacznie niższa od dyspersji wyznaczonej na podstawie widm XRD. Selektywna chemisorpcja gazów jest wygodną i często stosowaną metodą wyznaczania dyspersji metalu (stosunku liczby atomów powierzchniowych do całkowitej liczby atomów metalu), powierzchni zajmowanej przez metal i średnich rozmiarów cząstek metalu. Zastosowanie tej metody w przypadku układów bimetalicznych daje najlepsze wyniki, gdy własności chemisorpcyjne obu metali są podobne, co ma miejsce na przykład dla stopów Pt-Pd. Faza bimetaliczna badanych katalizatorów Pd-Au/nośnik jest układem, w którym tylko jeden z metali, pallad, chemisorbuje wodór lub tlenek węgla, a więc chemisorpcja może dostarczyć w tym przypadku informacji tylko o części jego powierzchni. W celu wyznaczenia rzeczywistej powierzchni fazy metalicznej należy więc porównać dane otrzymane metodą chemisorpcji z danymi obliczonymi na podstawie wielkości cząstek i ich rozkładu, otrzymanymi metodami instrumentalnymi, takimi jak np. badanie XRD.

Wydaje się, że w przypadku opisywanych w niniejszej pracy katalizatorów palladowo-złotych, badania chemisorpcyjne dostarczają cennych informacji nie tyle ilościowych, co jakościowych. Dla wszystkich badanych katalizatorów bimetalicznych, dla których preparatyka prowadziła do utworzenia mniej lub bardziej homogenicznego stopu Pd-Au, zaobserwowano bardzo wyraźne zmniejszenie się ilości chemisorbowanych gazów. Taka sytuacja miała miejsce zarówno w przypadku katalizatorów preparowanych metodą bezpośredniej reakcji redoks na krzemionce, jak i dla katalizatorów preparowanych na węglach aktywnych *Norit* i *Sibunit*. Przykładowo, dodanie tą metodą 20 % at. złota do katalizatora 1.1 % Pd/SiO₂ (**A**) spowodowało zmniejszenie wyliczonej na podstawie chemisorpcji wodoru dyspersji palladu z ~55 % do ~10 %. Analogiczny dodatek złota do katalizatorów 3 % Pd/C_{Norit} (**D**) i 3 % Pd/C_{Sibunit} (**G**), preparowanych na węglach aktywnych, obniżył dyspersję palladu odpowiednio z 21 do 8 % i z 14 do 5 %. W przypadku katalizatora 4.33 % Pd₈₀Au₂₀/C_{Norit} (**D-4**), otrzymanego metodą pośredniej reakcji redoks w 0°C, zawierającego również 20 % at. złota, obliczona z pomiarów chemisorpcyjnych dyspersja palladu (19%) była prawie taka sama jak dla wyjściowego katalizatora palladowego. Taki wynik jest zgodny z wynikami prac Malinowskiego²³⁰ i Juszczaka²⁵⁴, którzy preparowali katalizatory palladowo-złote metodą koimpregnacji kapilarnej, odpowiednio na węglu aktywnym *Norit* i na krzemionce. Zastosowana przez nich metoda preparatyki nie

powodowała tworzenia stopów Pd-Au, czego konsekwencją był podobny poziom dyspersji palladu dla monometalicznych katalizatorów palladowych i dla bimetalicznych katalizatorów palladowo-złotych.

Katalityczna konwersja 2,2-dimetylopropanu okazała się użyteczną reakcją testową do oceny zestopowania fazy metalicznej nośnikowych katalizatorów palladowo-złotych. W przypadku preparowanych metodą bezpośredniej reakcji redoks katalizatorów Pd-Au/SiO₂ pozorna energia aktywacji zmniejsza się znacznie wraz z dodawaniem złota. Efekt taki nie występował w przypadku katalizatorów Pd-Au/SiO₂ preparowanych metodą koimpregnacji kapilarnej⁸, dla których nie występowała wystarczająca homogeniczność fazy bimetalicznej. Wadą tej reakcji, jako sondy katalitycznej służącej do oceny stopnia wymieszania fazy bimetalicznej w katalizatorach Pd-Au/SiO₂, jest to, że zarówno selektywność w kierunku izomeryzacji, jak i charakteryzujący głębokość hydrogenolizy współczynnik fragmentacji ζ , słabo zależą od stężenia złota w badanych katalizatorach.

Wprowadzanie złota metodą bezpośredniej reakcji redoks do katalizatorów palladowych powoduje bardzo korzystne zmiany własności katalitycznych w reakcji hydroodchlorowania CCl₂F₂. Umiarkowana selektywność do CH₂F₂, wykazywana przez monometaliczne katalizatory palladowe może być znacznie zwiększona przez dodanie 20 ÷ 40 % at. złota. Zasadnicze znaczenie dla osiągnięcia istotnej poprawy selektywności ma wysoki poziom zestopowania palladu ze złotem. W przypadku, gdy wymieszanie fazy metalicznej jest niedostateczne, katalizatory palladowo-złote wykazują właściwości (selektywność, aktywność) niemal takie same jak monometaliczne katalizatory palladowe. Ta poprawa selektywności była najbardziej widoczna w przypadku katalizatorów Pd-Au/SiO₂: dodanie metodą bezpośredniej reakcji redoks 20 % atomowych złota do katalizatora 2 % Pd/SiO₂ (**B**) spowodowało wzrost selektywności w kierunku powstawania CH₂F₂ od ~30 % do ~92 %. Dalsze zwiększanie stężenia złota nie spowodowało aż tak dużych zmian: dodanie 40 % at. złota do katalizatora **B** zwiększyło selektywność do ~95 %. Chociaż modyfikowanie złotem katalizatorów palladowych na krzemionce powoduje spektakularną poprawę ich właściwości, jest jednak rzeczą oczywistą, że ze względu na wysoką reaktywność względem powstającego w reakcji fluorowodoru, krzemionka nie może być brana pod uwagę jako nośnik fazy aktywnej katalizatora w technologicznym wykorzystaniu tego procesu.

Dodawanie metodą bezpośredniej reakcji redoks złota do katalizatorów palladowych na węglach aktywnych również powodowało wyraźne efekty. Wprowadzenie 20 % at. złota do katalizatora 3 % Pd/C_{Norit} (**D**) spowodowało wzrost selektywności do CH₂F₂ od ~72 % do ~87 %. W przypadku katalizatorów preparowanych na węglu aktywnym *Sibunit* dotowanie

złotem katalizatora 3 % Pd/C (**G**) zwiększyło selektywność w kierunku powstawania CH_2F_2 od ~70 % do ~90 % dla katalizatora 6.44 % Pd₆₀Au₄₀/C (**G-3**).

Zarówno metody impregnacyjne (koimpregnacja i impregnacja następcza), jak i wprowadzanie złota metodą pośredniej reakcji redoks (a więc poprzez zaadsorbowany na powierzchni katalizatora wodór), nie prowadziły do satysfakcjonującego poziomu wymieszania składników stopów Pd-Au. Katalizatory palladowo-złote preparowane na nośnikach węglowych tymi metodami nie wykazywały tak korzystnej selektywności do CH_2F_2 w reakcji hydroodchlorowania freonu CFC-12, jak katalizatory modyfikowane złotem metodą bezpośredniej reakcji redoks.

W reakcji hydroodchlorowania freonu CFC-12 na katalizatorach palladowych i stopowych opartych na palladzie, fazą aktywną jest faza metaliczna, jednak uzyskiwane wyniki katalityczne w dużej mierze są zależne od nośnika tych katalizatorów. Na podstawie wyników badań zawartych w niniejszej pracy oraz z danych literaturowych można wnioskować, że różnice w selektywności i aktywności katalizatorów o takiej samej zawartości fazy metalicznej mogą wynikać z odmienności zastosowanych nośników, ich powierzchni właściwej, struktury porowatej i obecności powierzchniowych grup funkcyjnych. Na przykład mniej widoczna poprawa selektywności uzyskana dla katalizatorów na węglach aktywnych, w porównaniu z katalizatorami preparowanymi na krzemionce, wynika prawdopodobnie z redukujących właściwości samego nośnika węglowego, które powodują, że złoto osadza się nie tylko na preredukowanych cząstkach palladu, ale także na powierzchni węgla. Być może odpowiednie przygotowanie powierzchni nośnika mogłoby stworzyć lepsze warunki do preparatyki katalizatorów bimetalicznych metodą bezpośredniej reakcji redoks.

Z kolei dominujący udział mikroporów (włoski węgiel aktywny) w strukturze nośnika wpływał niekorzystnie na przebieg reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 do CH_2F_2 . Powodem były utrudnione warunki transportowe wewnątrz małych porów, co powodowało zachodzenie niepożądanych reakcji następczych. W rezultacie katalizatory preparowane na włoskim węglu aktywnym, mimo stwierdzonej obecności w nich dosyć dobrze wymieszanej fazy bimetalicznej Pd-Au, wykazywały zdecydowanie niższą selektywność do pożądanego produktu reakcji niż katalizatory o podobnym stężeniu fazy metalicznej, ale preparowane na nośnikach węglowych o strukturze mezo- i makroporowatej.

Badania XRD wykazały, że w czasie omawianej reakcji oprócz wbudowywania się węgla w fazę metaliczną katalizatorów palladowych i palladowo-złotych nie zachodzą żadne inne zmiany w strukturze i składzie fazy metalicznej. Wbudowany węgiel może być usunięty w wyniku regeneracji katalizatora w przepływie wodoru, w 350°C. Zjawisko nawęglania się

fazy metalicznej katalizatorów w czasie reakcji hydroodchlorowania freonu CFC-12 zachodziło dla wszystkich badanych przeze mnie katalizatorów, niezależnie od ich nośnika, jednakże rozmiar tego nawęglania był ściśle skorelowany z homogenicznością stopów Pd-Au. Badania rentgenowskie okazały się bardzo użyteczne przy obserwacji zjawiska nawęglania się katalizatorów w czasie reakcji. Porównanie profili XRD katalizatorów po reakcji z profilami świeżo redukowanych katalizatorów pozwoliło ocenić stopień nawęglania się fazy metalicznej, a w konsekwencji wyciągnąć wnioski dotyczące zestopowania Pd-Au. Jeżeli katalizator zawierał fazę palladową (lub fazę bogatą w pallad) w czasie reakcji zachodziło powstawanie roztworu stałego PdC_x, co powodowało asymetrię refleksu (111) i jego przesunięcie w stronę mniejszych kątów dyfrakcji. Odmienna sytuacja występowała, gdy katalizator zawierał dobrze wymieszaną fazę stopową (jak np. katalizator 6.44 % Pd₆₀Au₄₀/C_{Sibunit} (**G-3**)) – w takim przypadku profil dyfrakcyjny próbki po reakcji niemalże pokrywał się z profilem próbki po redukcji.

Na podstawie porównania profili dyfrakcyjnych katalizatora 10 % Pd/SiO₂ po różnych czasach reakcji stwierdzono, że najistotniejsze zmiany w strukturze katalizatora zachodzą w pierwszych minutach reakcji oraz że osiągnięcie przez katalizator stanu stacjonarnego po kilkunastu godzinach pracy w warunkach reakcji jest skorelowane w czasie z całkowitą konwersją palladu w fazę PdC_{0.13}. Wydaje się zatem uzasadnione twierdzenie, że wbudowujący się w fazę metaliczną katalizatora węgiel modyfikuje właściwości tego katalizatora i w konsekwencji wpływa na mechanizm reakcji hydroodchlorowania CCl₂F₂.

Wprowadzenie złota do palladu i utworzenie dobrze wymieszanego stopu Pd-Au zmniejsza zakres nawęglania. Najprawdopodobniej wynika to z faktu, że adsorpcja karbenów :CF₂, będących produktami przejściowymi w reakcji hydroodchlorowania CCl₂F₂, jest słabsza na mieszanych centrach powierzchniowych Pd-Au niż na miejscach Pd-Pd. Tak więc przez wprowadzenie złota do katalizatorów palladowych, na których jest prowadzona reakcja hydroodchlorowania CCl₂F₂, ogranicza się zachodzenie niepożądanego całkowitego dehalogenacji tego związku do metanu.

7. KOŃCOWE WNIOSKI

Charakteryzacja fizyko-chemiczna nośnikowych katalizatorów palladowych i palladowo-złotych, preparowanych na krzemionce i na węglach aktywnych o różnej strukturze porowatej, doprowadziła do uzyskania materiału doświadczalnego, umożliwiającego wysunięcie następujących wniosków końcowych:

- ✓ modyfikowanie złotem nośnikowych katalizatorów palladowych znacząco poprawia ich właściwości katalityczne w reakcji hydroodchlorowania freonu CFC-12, jednak warunkiem koniecznym uzyskania wysokiej selektywności do CH_2F_2 jest wystarczająco dobra homogeniczność stopów Pd-Au, jako fazy aktywnej katalizatorów;
- ✓ prowadząc preparatykę nośnikowych katalizatorów palladowo-złotych metodą bezpośredniej reakcji redoks, otrzymano katalizatory o najlepszej homogeniczności fazy bimetalicznej; preparatyka polegała na selektywnym osadzaniu złota na preredukowanym palladzie, osadzonym uprzednio na nośniku;
- ✓ dodanie złota metodą bezpośredniej reakcji redoks do katalizatora 2 % Pd/SiO₂ spowodowało wzrost selektywności do CH_2F_2 w reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 od ~30 % do ~95 %. W przypadku katalizatorów preparowanych na węglach aktywnych *Norit* i *Sibunit* selektywność wzrosła odpowiednio od ~72 % do ~86 % i od ~70 % do ~90 %;
- ✓ katalizatory palladowo-złote, preparowane metodami impregnacyjnymi i metodą pośredniej reakcji redoks wykazywały właściwości katalityczne zbliżone do właściwości katalizatorów palladowych;
- ✓ zbyt małe pory nośnika mikroporowatego utrudniają, ze względów sterycznych, osadzanie złota na preredukowanym palladzie, a gorsze warunki transportowe w mikroporach mogą sprzyjać zachodzeniu niepożądanych reakcji następczych w czasie hydroodchlorowania freonu CFC-12;
- ✓ w początkowym etapie reakcji hydroodchlorowania freonu CFC-12 na katalizatorach palladowych zachodzi wbudowywanie węgla do fazy metalicznej tych katalizatorów. Gorsza rozpuszczalność węgla w dobrze wymieszanych stopach Pd-Au niż w samym palladzie powoduje, że nawęglanie to praktycznie nie istnieje w przypadku katalizatorów, których fazę aktywną stanowi bogaty w złoto homogeniczny stop Pd-Au;

- ✓ badania dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) i badania temperaturowo-programowanego rozkładu fazy wodorkowej (TPDH) katalizatorów po różnych etapach ich traktowania okazały się bardzo przydatnymi i komplementarnymi metodami diagnostycznymi, dzięki którym można było ocenić skład i budowę fazy bimetalicznej Pd-Au;
- ✓ konwersja 2,2-dimetylopropanu i hydroodchlorowanie freonu CFC-12 mogą mieć zastosowane jako reakcje - sondy katalityczne, służące do oceny homogeniczności fazy bimetalicznej katalizatorów Pd-Au/nośnik. W przypadku pierwszej reakcji, pozorna energia aktywacji zmniejsza się znacznie wraz z dodawaniem złota, pod warunkiem, że zastosowana preparatyka katalizatorów powoduje tworzenie dobrze wymieszanego stopu Pd-Au. Znaczące podwyższenie selektywności do CH_2F_2 i zmniejszenie selektywności powstawania CH_4 w drugiej stosowanej reakcji również świadczy o dobrej homogeniczności stopu Pd-Au.

8. CYTOWANA LITERATURA

1. Molina, M.J., Rowland, F.S., *Nature*, **249**, 810, 1974.
2. Wiersma, A., van de Sand, E.J.A.X., den Hollander M., van Bekkum H., Makkee M., Moulijn J.A., *J. Catal.*, **177**, 29, 1998.
3. Morikawa, S., Samejima, S., Yositate, M., Tatsematsu, S., European Patent 0 347 830 A2, 1989.
4. Rao, V.N.M., U.S. Patent 5 447 896, 1995.
5. Malinowski, A., Juszczyk, W., Pielaszek, J., Bonarowska, M., Wojciechowska, M., Karpiński, Z., *Chem. Comm.*, **8**, 685, 1999.
6. Malinowski, A., Juszczyk, W., Pielaszek, J., Bonarowska, M., Wojciechowska, M., Karpiński, Z., „12th Int. Congress on Catalysis, Granada, Spain”, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130**, 1991, Amsterdam 2000.
7. Allison, E.G., Bond, G., *Catal. Rev.*, **7**, 233, 1973.
8. Juszczyk, W., Karpiński, Z., Łomot, D., Pielaszek, J., Sobczak, J.W., *J. Catal.*, **151**, 67, 1995.
9. Inami, S.H., Wise, H.J., *J. Catal.*, **26**, 92, 1972.
10. Sancier, K.M., Inami, S.H., *J. Catal.*, **11**, 135, 1968.
11. Lam, Y.L., Boudart, M., *J. Catal.*, **50**, 530, 1977.
12. Davis, R.J., Boudart, M., *J. Phys. Chem.*, **98**, 5471, 1994.
13. Maeland, A., Flanagan, T.B., *J. Phys. Chem.*, **69**, 3575, 1965.
14. Joice, B.J., Rooney, J.J., Wells, P.B., Willson, G.R., *Discuss. Faraday Soc.*, **41**, 223, 1966.
15. Boudart, M., Hwang, H.S., *J. Catal.*, **39**, 44, 1975.
16. Lovelock, J.E., *Nature*, **23**, 379, 1971.
17. Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002, Global Ozone Research and Monitoring Project - Report No. 47, World Meteorological Organization, Geneva, 2003.
18. Häder, D.P., Worrest R.C., Kumar, H.D., *Environmental Effects of Ozone Depletion*, United Nations Environment Programme, Nairobi, Kenya, 1991.
19. Crutzen, P.J., Quart. J. R., *Met. Soc.*, **90**, 320, 1970.
20. Stolarski, R.S., Cicerone, R.J., *Can. J. Chem.*, **52**, 1610, 1974.
21. Rowland, F.S., Molina, M.J., *Rev. Geograph. & Space Phys.*, **13**, 1, 1975.
22. Solomon, S., *Nature*, **347**, 347, 1990.
23. Holden, C., *Science*, **255**, 486, 1996.
24. Devotta, S., *Heat Recovery Systems & CHP*, **15**, 273, 1995.
25. Calm, J.M., *Int. J. Refrigeration*, **25**, 705, 2002.
26. Takita, Y., Imamura, T., Mizuhara, Y., Abe, Y., Ishihara, T., *Appl. Catal. B: Environ.*, **1(2)**, 79, 1992.
27. Hashimoto, K., Habazaki, H., US Patent 5 220 108, 1993 (Chem. Abstr., 116, 151 333).
28. Okazaki, S., Kurosaki, A., US Patent 5 118 492 (DuPont-Mitsui) 1992 (Chem. Abstr., 114, 191 662).
29. Manzer, L.E., Rao, V.N.M., *Adv. Catal.*, **39**, 329, 1993.
30. Manzer, L.E., Nappa, M.J., *Appl. Catal. A: General*, **221**, 267, 2001.
31. Chan, W.Ch., Gellman, A.J., *Catal. Lett.*, **53**, 139, 1998.
32. Manzer, L.E., Weigert, F.J., WO (PCT International application) 92/02476 A1 (DuPont) 1992.
33. Kulkarni, P.P., , Deshmukh, S., Kovalchuk, V.I., d'Itri, J.L., *Catal. Lett.*, **61**, 161, 1999.
34. Bitner, J.L., I in., US Dept. Comm. Off. Tech. Serv. Rep. 136 732 1958, 25
35. Gervasutti, C., Marangoni, L., Marra, W., *J. Fluorine Chem.*, **19**, 1, 1981/82.
36. Boyes, E. D., Coulson, D. R., Coulston, G. W., Diebold, M. P., Gai, P.L., Jones, G. A., Kellner, C. S., Lerou, J. J., Manzer, L. E., *Proc. Am. Chem. Soc., Division of Petroleum Chemistry*, **38(4)**, 847, 1993.
37. Darragh, J. I., UK Patent 1 578 933, 1980.
38. Kellner, C. S., Lerou, J. J., Wuttke, K. G., Rao, V. N. M., US Patent 4 980 324, 1990.
39. Kellner *et al.*, US Patent, 4.873.381, 1989.
40. Rao, V. N. M., DuPont: WO (PCT International application) 92/12113, 1992.
41. Ohnishi, R., Suzuki, I., Ichikawa, M., *Chem. Lett.*, **841**, 1991.
42. Morikawa, S., Samejima, S., Yoshitake, M., Tatematsu, N., Jpn Patent 3-099 026 (Asahi Glass) 1991.
43. Coulson, D. R., Manzer, L. E., Rao, V. N. M., *J. Fluorine Chem.*, **54**, 225, 1991.
44. Moore, G.J., O'Kell, J., Eur. Pat. Appl. 508660 to ICI, 1992.
45. Imamoto, T., Reduction of saturated alkyl halides to alkanes, in: Fleming, I., (Ed.), *Reduction*, Vol. 8, Pergamon Press, Oxford, 1991.
46. Bruice, P.Y., *Organic Chemistry*, 2nd Edition, Prentice-Hall, New Jersey, 1998.
47. Barin, I., *Thermochemical Data of Pure Substances*, 3th. Ed., VCH, Weinheim, 1995.
48. Hudlický, M., Pavlath, A.E., *Chemistry of Organic Fluorine Compounds II, A Critical Review*, Am. Chem. Soc., Washington, 991, 1995.
49. Weast, R.C. (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, Boca Raton, Florida, 64th Ed., F-189, 1983.

50. Lacher, J. R., Kianpour, A., Oetting, F., Park, J. D., *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1500, 1956.
51. Witt, S. D., Wu, E.-C., Loh, K.-L., Tang, Y.-N., *J. Catal.*, **71**, 270, 1981.
52. Karpiński, Z., Early, K., d'Itri, J.L., *J. Catal.*, **164**, 378, 1996.
53. Early, K., Kovalchuk, V.I., Lonyi, F., Deshmukh, S., d'Itri, J.L., *J. Catal.*, **182**, 219, 1999.
54. Moon, D.J., Chung, M.J., Park, K.Y., Hong, S.I., *Appl. Catal. A: General*, **168**, 159, 1998.
55. Ribeiro, F.H., Gerken, C.A., Somorjai, G.A., Kellner, C.S., Coulston, G.W., Manzer, L.E., Abrams, L., *Catal. Lett.*, **45**, 149, 1997.
56. Ribeiro, F.H., Gerken, C.A., Rupprechter, G., Somorjai, G.A., Kellner, C.S., Coulston, G.W., Manzer, L.E., Abrams, L., *J. Catal.*, **176**, 352, 1998.
57. Rupprechter, G., Somorjai, G.A., *Catal. Lett.*, **48**, 17, 1997.
58. Choi, H.C., Choi, S.H., Yang, O.B., Lee, J.S., Lee, K.H., Kim, Y.G., *J. Catal.*, **161**, 790, 1996.
59. Fung, S.C., Sinfelt, J.H., *J. Catal.*, **103**, 220, 1987.
60. Coq, B., Ferrat, G., Figueras, F., *J. Catal.*, **101**, 434, 1986.
61. Coq, B., Figueras, F., Hub, S., Tournigant, D., *J. Phys. Chem.*, **99**, 11159, 1995.
62. Coq, B., Cognion, J.M., Figueras, F., Tournigant, D., *J. Catal.*, **141**, 21, 1993.
63. Van de Sandt, E.J.A.X., Wiersma, A., Makkee, M.B., van Bekkum, H.A., Moulijn J.A., *Appl. Catal. A: General*, **173(2)**, 161, 1998.
64. Deshmukh, S., d'Itri, J.L., *Catal. Today*, **40**, 377, 1998.
65. Ramos, A.L.D., Schmal, M., Aranda, D.A.G., Somorjai, G.A., *J. Catal.*, **192**, 423, 2000.
66. Juszczak, W., Malinowski, A., Karpiński, Z., *Appl. Catal. A: General*, **166**, 311, 1998.
67. Estelle, J., Ruz, J., Cesteros, Y., Fernandez, R., Salagre, P., Medina, F., Sueiras, J.E., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92**, 2811, 1996.
68. Takita, Y., Yamada, M., Ishihara, T., Mizuhara, Y., *Chem. Express*, **5(10)**, 785, 1990.
69. Buelow M.T., Zhou, G., Gellman, A.J., Immaraporn, B., *Chem. Lett.*, **59**, 9, 1999.
70. Malinowski, A., Lomot, D., Karpiński, Z., *Appl. Catal. B: Environmental*, **19**, L79, 1998.
71. Bell, T.N., Kirzentszenjn, P., Czajka, B., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **56**, 221, 1995.
72. Öcal, M., Maciejewski, M., Baiker, A., *Appl. Catal. B: Environmental*, **21**, 279, 1999.
73. Wiersma, A., van de Sand, E.J.A.X., Makkee M., Luteijn, C.P., van Bekkum, H., Moulijn J.A., *Catal. Today*, **27**, 257, 1996.
74. Wiersma, A., van de Sand, E.J.A.X., Makkee M., van Bekkum, H., Moulijn J.A., *Stud. Surf. Sci., Catal.*, **101**, 369, 1996.
75. Coq, B., Figueras, F., *Coord. Chem. Rev.*, **180**, 1753, 1998.
76. Centi, G., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **173**, 287, 2001.
77. Moulijn J.A., Makkee M., Wiersma, A., van de Sand, E.J.A.X., *Catal. Today*, **59**, 221, 2000.
78. Nieuwenhuys, B.E., Ponc, V., van Koten, G., van Leeuwen, P.W.N.M., Moulijn J.A., van Santen, R.A., *An Integrated approach to Homogenous, heterogenous, and Industrial Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, str 89, 1993.
79. van de Sandt, E.J.A.X., Wiersma, A., Makkee M., van Bekkum, H., Moulijn J.A., *Appl. Catal. A: Chemical*, **155**, 59, 1997.
80. Makkee M., Wiersma, A., van de Sand, E.J.A.X., van Bekkum, H., Moulijn J.A., *Catal. Today*, **55**, 125, 2000.
81. Makkee M., van de Sand, E.J.A.X., Wiersma, A., Moulijn J.A., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **174**, 191, 1998.
82. www.catalystgrp.com/catalystsandchemicals.html
83. Karpiński, Z., *Adv. Catal.*, **37**, 45, 1990.
84. van Delft, F.C.M.J.M., Vurens, G.H., Angevaere-Gruter, M.C., Nieuwenhuys, B.E., *Stud. Surf. Sci. & Catal.*, **30**, 229, 1987.
85. Oh, S.H., Carpenter, J.E., *J. Catal.*, **98**, 178, 1986.
86. van de Bosch-Driebergen, A.G., Kieboom, M.N.H., Dreumel, A., van Delft, F.C.M.J.M., Wolf, R.M., Nieuwenhuys, B.E., *Catal. Lett.*, **2**, 235, 1989.
87. Lee, J.S., Choi, S.H., Kim, K.D., Nomura, M., *Appl. Catal. B: Environ.*, **7**, 199, 1996.
88. Choi, K.I., Vannice, M.A., *J. Catal.*, **131**, 36, 1991.
89. Skoglundh, M., Löwendahl, L.O., Ottersted, J.E., *Appl. Catal.*, **77**, 9, 1991.
90. Sinfelt, J.H., Carter, J.L., Yates, D.J.C., *J. Catal.*, **24**, 283, 1972.
91. Lanh, H.D., Khoai, N., Thoang, H.S., Volter, J., *J. Catal.*, **129**, 58, 1991.
92. Sinfelt, J.H., *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, **9**, 147, 1974.
93. Gryaznov, V.M., Smirnov, V.S., Slinko, M., *Proc. 6th Int. Congr. Catal.*, London, 1976, Chem. Soc., London, **2**, 894, 1977.
94. Reynolds, P.W., *J. Chem. Soc.*, **1950**, 265.
95. Engels, S., Lehmann, L., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **431**, 201, 1977.
96. Pirogova, G.N., Rymar, N.N., Lagutina, T.A., *Russ. J. Phys. Chem.*, **66**, 1715, 1992.

97. Abdelrehim I.M., Pelhos, K., Madey, T.E., Eng., J, Chen, J.G., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **131**, 107, 1998.
98. Araki, M., Ponec, M.A., *J. Catal.*, **44**, 438, 1976.
99. van Barneveld, W.A.A., Ponec, V., *J. Catal.* **51**, 426, 1978.
100. Luyten, L.J.M., van Eck, M., van Grondelle, J., van Hooff, J.H.C., *J. Phys. Chem.*, **82**, 2000, 1978.
101. Dalmon, J.A., Martin, G.A., *Proc. 7th Int. Congr. Catal.*, Tokyo, 1980, Kodansha/Elsevier, 1981 A, 402.
102. van Barneveld, W.A.A., Ponec, V., *J. Catal.*, **89**, 542, 1984.
103. Bond, G.C., Turnham, B.D., *J. Catal.*, **45**, 128, 1976.
104. Gucci, L., *Cat. Rev. Sci. Eng.*, **23**, 329, 1981.
105. Schay, Z., Lazar, K., Mink, J., Gucci, L., *J. Catal.*, **87**, 179, 1984.
106. Lazar, K., Reiff, W.M., Mörke, W., Gucci, L., *J. Catal.*, **100**, 118, 1986.
107. Gucci, L., *Proc. 9th Int. Congr. Catal.*, Calgary, 1988, Canadian Inst. Chem, **5**, 114., 1988.
108. Gucci, L., Schay, Z., Matusek, K., Bogyay, I., *Appl. Catal.*, **22**, 289, 1986.
109. Niemantsverdriet, J.W., Aschenbeek, D.P., Fortunato, F.A., Delgass, W.N., *J. Mol. Catal.*, **25**, 285, 1984.
110. Lietz, G., Nimz, M., Volter, J., Lazar, K., Gucci, L., *Appl. Catal.*, **45**, 71, 1988.
111. Woo, H.S., Fleisch, T.H., Foley, H.C., Uchiyama, S., Delgass, W.N., *Catal. Lett.*, **4**, 93, 1990.
112. Choudhary, B.M., Matusek, K., Bogyay, I., Gucci, L., *J. Catal.*, **122**, 320, 1990.
113. Ryndin, Yu.A., Gorodova, L.V., Zaikovskii, V.I., Yermakov, Yu.I., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **26**, 103, 1984.
114. Mannila, P., Sohlo, J., Salmi, T., Haario, H., Luoma, M., Härkönen, M., *Appl. Catal. B: Environ.*, **7**, 179, 1996.
115. Shelef, M., Graham, G.W., *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, **36**, 433, 1994.
116. Hu, Z., *Chem. Commun.*, **879**, 1996.
117. Visser, C., Zuidwijk, J.G.P., Ponec, V., *J. Catal.*, **35**, 407, 1974.
118. Choudhary, T.V., Sivadinarayana, C., Datye, A.K., Kumar, D., Goodman, D.W., *Catal. Lett.*, **86**, 1, 2003.
119. Bond, G.C., Dowd, D.A., Mackenzie, N., *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1537, 1958.
120. Leviness, S., Nair, V., Weiss, A.H., Schay, Z., Gucci, L., *J. Mol. Catal.*, **25**, 131, 1984.
121. Benetti, A., Fagherazzi, G., Pinna, F., Rampazzo, G., Selva, M., Strukul, G., *Catal. Lett.*, **10**, 215, 1991.
122. Lindlar, H., Dubuis, R., *Org. Synth.*, **46**, 89, 1966.
123. Sobczak, J., Bolesławska, T., Pawłowska, M., Palczewska, W., „Heterogeneous catalysis and Fine Chemicals”, Elsevier, Amsterdam, 1988, 197.
124. Palczewska, W., Ratajczykowa, I., Szymerska, I., Krawczyk, M., *Proc. 8th Int. Congr. Catal.*, Berlin 1984, **4**, 173, 1984.
125. Palczewska, W., Jabłoński, A., Kaszukur, Z., Zuba, G., Wernisch, J., *J. Mol. Catal.*, **25**, 307, 1984.
126. Moss, R.L., Pope, D., Gibbens, H.R., *J. Catal.*, **55**, 100, 1978.
127. Juszczak, W., Karpiński, Z., Paal, Z., Pielaszek, J., *Proc. 10th Int. Congr. Catal.*, Budapest, 1992, Elsevier, 1843, 1993.
128. Karpiński, Z., *J. Catal.*, **77**, 118, 1982.
129. Clarke, J.K.A., Taylor, J.F., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **72**, 917, 1976.
130. O Cinneide, A.D., Gault, F.G., *J. Catal.*, **37**, 311, 1975.
131. Menon, P.G., Prasad, J., *Proc. 6th Int. Congr. Catal.*, London, 1976, Chem. Soc., London, **2**, 1061, 1977.
132. Coughlin, R.W., Kawakami, K., Hasan, A., *J. Catal.*, **88**, 150, 1984.
133. Sachtler, W.M.H., *J. Mol. Catal.*, **25**, 1, 1984.
134. Ribeiro, F.H., Bonivardi, A.L., Kim, C., Somorjai, G.A., *J. Catal.*, **150**, 186, 1994.
135. Querini, C.A., Figoli, N.S., Parera, J.M., *Appl. Catal.*, **53**, 53, 1989.
136. Barbier, J., Churin, E., Marecot, P., *J. Catal.*, **126**, 228, 1990.
137. Shum, V.K., Butt, J.B., Schachtler, W.M.H., *J. Catal.*, **99**, 12, 1986.
138. Schachtler, W.M.H., Somorjai, G.A., *J. Catal.*, **81**, 77, 1983.
139. Yeates, R.C., Somorjai, G.A., *J. Catal.*, **103**, 208, 1987.
140. Ponec, V., Bond, G.C., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **5**, 449, 1995.
141. Sinfelt, J.H., Via, G.H., *J. Catal.*, **56**, 1, 1979.
142. Sinfelt, J.H., Via, G.H., Lytle, F.W., *J. Chem. Phys.*, **76**, 2779, 1982.
143. Garten, R.L., Sinfelt, J.H., *J. Catal.*, **62**, 127, 1980.
144. Chan, S.C., Fung, S.C., Sinfelt, J.H., *J. Catal.*, **113**, 164, 1988.
145. Dufresne, P., Payne, E., Grimblot, J., Bonnelle, J.P., *J. Phys. Chem.*, **85**, 2344, 1981.
146. Lee, D.K., Lee, I.C., Park, S.K., Bae, S.Y., Woo, S.I., *J. Catal.*, **159**, 212, 1996.
147. Lee, D.K., Lee, H.T., Lee, I.C., Park, S.K., Bae, S.Y., Kim, C.H., Woo, S.I., *J. Catal.*, **159**, 219, 1996.
148. Veldsink, J.W., Bouma, M.J., Scoon, N., Beenackers, A.A.C.M., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **39**, 253, 1997.
149. Fouilloux, P., *Appl. Catal.*, **8**, 1, 1983.
150. Lei, H., Song, Z., Tan, D., Bao, X., Mu, X., Zong, B., Min, E., *Appl. Catal. A: General*, **214**, 69, 2001.
151. Strongin, D.R., Somorjai, G.A., *J. Catal.*, **118**, 99, 1989.

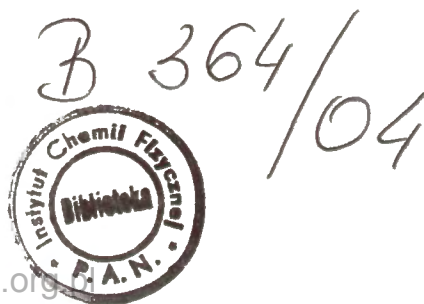
152. Ertl, G., Lee, S. B., Weiss, M., *Surf. Sci.*, **114**, 527, 1982.
153. Strongin, D. R., Somorjai, G. A., *J. Catal.*, **109**, 51, 1988.
154. Pignet, T., Schmidt, L.D., *Chem. Eng. Sci.*, **129**, 1123, 1974.
155. Baker, R.T.K., Thomas, R.B., Norton, J.H.F., *Plat. Met. Rev.*, **18**, 130, 1974.
156. Pignet, T., Schmidt, L.D., *J. Catal.*, **40**, 212, 1975.
157. Gland, J.L., Woodard, G.C., Korchak V.N., *J. Catal.*, **61**, 54, 19803.
158. Asscher, M., Guthriet, W.L., Lin, T.-H., Somorjai, G.A., *J. Phys. Chem.*, **88**, 3233, 1984.
159. Hsu, D.S.Y., Squire, D.W., Lin, M.C., *J. Chem. Phys.*, **89**, 286, 19981.
160. Mieber, W.D, Ho, W., *Surf. Sci.*, **322**, 151, 1995.
161. Pearlman, W.M., *Tetrahedron Lett.*, 1663, 1967.
162. van den Brink, R.W., Booneveld S., Verhaak, M.J.F.M., de Bruijn F.A., *Catal. Today*, **75**, 227, 2002.
163. Bonivardi, A.L., Ribeiro, F.H., Somorjai, G. A., *J.Catal.*, **160**, 269, 1996.
164. Taylor, K. C., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **35**, 457, 1993.
165. Tammann, G., *Z. Anorg.Chem.*, **111**, 90, 1920.
166. Rienäcker, G., *Z. Anorg.Chem.*, **227**, 353, 1936.
167. Rienäcker, G., Wessing, G., Trautman, G., *Z. Anorg.Chem.*, **236**, 251, 1938.
168. Rienäcker, G., Hildebrandt, H., *Z. Anorg.Chem.*, **248**, 32, 1941.
169. Schwab, G. M., *Disc. Faraday Soc.*, **8**, 166, 1950.
170. Dowden, D.A., *J. Chem. Soc.*, 242, 1950.
171. Dowden, D.A., Reynolds, P.W., *Disc. Faraday Soc.*, **8**, 184, 1950.
172. Dowden, D.A., *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1952, 977.
173. Eley, D.D., Couper, A., *Disc. Faraday Soc.*, **8**, 172, 1950.
174. Eley, D.D., *Z. Elektrochem.*, **60**, 397, 1956.
175. Ponec, V., Bond, G.C., *Catalysis by Metals and Alloys*, Elsevier, Amsterdam, 4, 1995.
176. Bouwman, R., Sachtler, W.M.H., *J. Catal.*, **19**, 127, 1970.
177. Mott, N.F., *Proc. Phys. Chem.*, **47**, 571, 1935.
178. Schneer, E., Agrait, N., Cuevas, J.C., Yeyati, A.L., Ludophy, B., Martin-Rideros, A., Bollinger, G.R., van Ruitenbeek, J.M., Urbina, C., *Nature*, **394**, 154, 1998.
179. Wouda, P., Nieuwenhuys, B.E., Schnidt, M., Varga, P., *Surf. Sci.*, **359**, 17, 1996.
180. Fuggle, J.C., Hillebrecht, F.U., Zeller, R., Zolnierenk, Z., Bennett, P.A., Freiburg, Ch., *Phys. Rev. B*, **27**, 2145, 1982.
181. Budhani, R.C., Banerjee, A., Goel, T.C., Chopra, K.L., *J. Non-Cryst. Solid.*, **55**, 93, 1983.
182. Rodriguez, J.A., Kuhn, M., *J. Phys. Chem.*, **100**, 381, 1996.
183. Fernández-Garcia, M., Conesa, J.C., Clotet, A., Ricart, J.M., López, N., Illas, F., *J. Phys. Chem.*, **102**, 141, 1998.
184. Fernández-Garcia, M., Anderson, J.A., Haller, G.L., *J. Phys. Chem.*, **100**, 16247, 1996.
185. Skoda, F., Astier, M.P., Pajonk, G.M., Primet, M., *Catal. Lett.*, **29**, 159, 1994.
186. Venezia, A.M., Liotta, L.F., Deganello, G., Schay, Z., Gucci, L., *J. Catal.*, **182**, 449, 1999.
187. Gucci, L., Schay, Z., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **27**, 313, 1986.
188. Sarkany, A., Zsoldos, Z., Furlong, B., Hightower, J.W., Gucci, L., *J. Catal.*, **141**, 566, 1993.
189. Sarkany, A., Zsoldos, Z., Stefler, G., Hightower, J.W., Gucci, E., *J. Catal.*, **157**, 179, 1995.
190. Boitiaux, J.P., Cosyns, J., Vasudevan, S., *Appl. Catal.*, **15**, 317, 1985.
191. Kobozev, N.I., *Acta Physicochim. URSS*, **9**, 81, 1938.
192. Boronin, O.M., Poltorak, V.S., *Int. Chem. Eng.*, **7**, 45, 19672.
193. van Hardeveld, R., Hartog, F., *Stud. Surf.*, **15**, 189, 1969.
194. del Angel, G., Coq, B., Figueras, F., Rouco, A., *J. Catal.*, **95**, 167, 1985.
195. Sachtler, W.M.H., van Santen, R.A., *Adv. Catal.*, **26**, 69, 1977.
196. Coekelbergs, R., Frennet, A., Lienard, G., Resibois, P., *J. Phys. Chem.*, **39**, 604, 1963.
197. Dalmon, J.A., Martin, G.A., *J. Catal.*, **66**, 214, 1980.
198. Kobozev, N.I., *Zhur. Fiz. Kchim.*, **13**, 1, 1939.
199. Kobozev, N.I., *Zhur. Fiz. Kchim.*, **14**, 663, 1940.
200. Kobozev, N.I., *Zhur. Fiz. Kchim.*, **19**, 45, 1945.
201. Balandin, A.A., *Adv. Catal.*, **19**, 1, 1969.
202. Ponec, V., *Adv. Catal.*, **32**, 149, 1983.
203. Ponec, V., Sachtler, W.M.H., *J. Catal.*, **24**, 250, 1972.
204. Ponec, V., *Appl. Catal., A: General*, **222**, 31, 2001.
205. Soma-Noto, Y., Sachtler, W.M.H., *J. Catal.*, **32**, 215, 1974.
206. Toolenaar, F.J.C.M., Stoop, F., Ponec, V., *J. Catal.*, **82**, 1, 1983.
207. Coq, B., Figueras, F., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **173**, 117, 2001.
208. Haller, G.L., Resasco, D.E., *Adv. Catal.*, **36**, 173, 1989.

209. Ponec, V., *Appl. Catal. A: General*, **149**, 27, 1997.
210. Andrade Sales, E., Benhamida, B., Caizergues, V., Lagier, J.-P., Fiévet, F., Bozon-Varduraz, F., *Appl. Catal. A: General*, **166**, 311, 1998.
211. Herrmann, J.-M., Disdier, J., Pichat, P., Fernández, A., González-Elipse, A., Munuera, G., Leclercq, Ch., *J. Catal.*, **132**, 490, 1993.
212. Heinrichs, B., Delhez, P., Schoebrechts, J.-P., Pirard, J.-P., *J. Catal.*, **172**, 322, 1997.
213. Ichikawa, M., *Polyhedron*, **7**, 2351, 1988.
214. Guillemot, D., Polisset-Thfoin, M., Bonnin, D., Borovkov, V.Yu., Fraissard, J., *Proc. 12th Int. Zeolite Conf.*, Baltimore, 1998.
215. Renouprez, A.J., Trillat, J.F., Moraweck, B., Massardier, J., Bergeret, G., *J. Catal.*, **179**, 390, 1998.
216. Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol.1, str. 258, Wiley-VCH 1997.
217. Montassier, C., Ménézio, J.C., Naja, J., Granger, P., Barbier, J., Sarrazin, P., Didillon, B., *J. Mol. Catal.*, **91**, 119, 1994.
218. Micheaud, C., Marécot, P., Guérin, M., Barbier, J., *Appl. Catal. A: General.*, **171**, 229, 1998.
219. Bodnár, Z., Mallát, T., Szabó, S., Petró, J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **63**, 459, 1969.
220. Aduriz, H.R., Bodnariuk, P., Coq, B., Figueras, F., *J. Catal.*, **119**, 97, 1989.
221. van de Sandt, E.J.A.X., Wiersma, A., Makkee, M., van Bekkum, H., Moulijn, J.A., *Catal. Today*, **35**, 163, 1997.
222. Ohnishi, R., Wang, W.-L., Ichikawa, M., *Appl. Catal. A: General*, **113**, 29, 1994.
223. E.I. DuPont de Nemours & Co., US Patent 5.629.462.
224. Coq, B., Hub, S., Figueras, F., Tournigant, D., *Appl. Catal. A: General*, **101**, 41, 1993.
225. E.I. DuPont de Nemours & Co., US Patent 5.447.896.
226. Lingaiah, N., Uddin, M.A., Muto, A., Sakata, Y., *Chem. Commun.*, 1657, 1999.
227. Zhang, W.X., Wang, C.B., Lien, H.L., *Catal. Today*, **40**, 387, 1998.
228. Bodnariuk, P., Coq, B., Ferrat, G., Figueras, F., *J. Catal.*, **116**, 459, 1989.
229. Malinowski, A., Juszczak, W., Bonarowska, M., Pielaszek, J., Karpiński, Z., *J. Catal.*, **177**, 153, 1998.
230. Malinowski, A., Rozprawa doktorska, Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa 1999.
231. Gampine, A., Eyman, D.P., *J. Catal.*, **179**, 315, 1998.
232. Juszczak, W., Malinowski, A., Bonarowska, M., Karpiński, Z., *Polish J. Chem.*, **71**, 1314, 1997.
233. Uchijima, T., Herrmann, J.M., Inoue, Y., Burwell, R.L. jr., Butt, J.B., Cohen, J.B., *J. Catal.*, **50**, 464, 1977.
234. Stoeckli, H.F., *Carbon*, **28**, 1, 1990.
235. Hu, Z., Vansant, E.F., *Carbon*, **33**, 561, 1995.
236. Toebes, M.L., van Dillen, J.A., de Jong, K.P., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **173**, 75, 2001.
237. Bird, A.J., w: Stiles, A.B. (Ed.), Catalyst Supports and Supported Catalysts, Butterworths, Boston, 1987, p.107
238. Radović, L.R., Rodriguez-Reinoso, F., w: Thrower, P.A. (Ed.), Chemistry and Physics and Carbon, **25**, New York, 1997, p.243.
239. Parmon, V.N., Kuvshinov, G.G., Sadykov, V.A., Sobyenin, V.A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **119**, 677, 1998.
240. de Jong, K.P., Geus, J.W., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **42**, 481, 2000.
241. Bansal, R.C., Donnet, J.-B., Stoeckli, F., Active Carbon, Marcel Dekker, New York, 1988.
242. Rodriguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M., *Carbon*, **30**, 1111, 1992.
243. Thomson, J., Webb, G., Winfield, J., Bonniface, D., Shortman, C., Winterton, N., *Appl. Catal. A: General*, **97**, 67, 1993.
244. Cameron, D.S., Cooper, S.J., Dodgson, I.L., Harrison, B., Jenkins, J.W., *Catal. Today*, **7**, 113, 1990.
245. Corapcioglu, M.A., Huang, C.P., *Carbon*, **25**, 569, 1987.
246. Leon y Leon, C.A., Solar, J.M., Calemna, V., Radović, L.R., *Carbon*, **30**, 797, 1992.
247. Prado-Burguete, C., Linares-Solano, A., Rodriguez-Reinoso, F., Salinas-Martinez de Lecea, C., *J. Catal.*, **128**, 397, 1991.
248. Suh, D.J., Park, T.-J., Ihm, S.-K., *Carbon*, **31**, 427, 1993.
249. Prado-Burguete, C., Linares-Solano, A., Rodriguez-Reinoso, F., Salinas-Martinez de Lecea, C., *J. Catal.*, **115**, 98, 1989.
250. Rodriguez-Reinoso, F., *Carbon*, **36**, 159, 1998.
251. Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T., *Pure and Appl. Chem.*, **57**, 603, 1985.
252. Fenelonov, V.B., Likhobov, V.A., Derevyankin, A.Yu., Mel'gunov, M.S., *Catal. Today*, **42**, 341, 1998.
253. Juszczak, W., Łomot, D., Pielaszek, J., Karpiński Z., *Catal. Lett.*, **78**, 95, 2002.
254. Juszczak, W., Rozprawa doktorska, Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa 1994.
255. Yermakov, Yu.I., Surovkin, V.F., Plaksin, G.V., Semikolenov, V.A., Likhobov, L.V., Chuvilin, L.V., Bogdanov, S.V., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **33**, 435, 1987.
256. Kowalczyk, Z. Jodzis, Z., Sentek, J., *Appl. Catal. A: General*, **138**, 83, 1996.

257. Kowalczyk Z., Sentek J., Jodzis, Z., Diduszko, R., Presz, A., Terzyk, A., Kucharski, Z., Suwalski, J., *Carbon*, **34**, 403, 1996.
258. Simonov, P.A., Romanenko, A.V., Prosvirin, I.P., Moroz, E.M., Boronin, A.I., Chuvilin, A.L., Likhobobov, V.A., *Carbon*, **35**, 73, 1997.
259. Łomot, D., Rozprawa doktorska, Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa 1997.
260. Micheaud, C., Guerin, M., Marecot, P., Geron, C., Barbier, J., *J.Chim.Phys.*, **93**, 1394, 1996.
261. Anderson, J.R., *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, New York, 1975.
262. Scholten, J.J.F., Pijpers, A.P., Hustings, A.M.L., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **27**, 155, 1985.
263. Ichikawa, S., Poppa, H., Boudart, M., *J. Catal.*, **91**, 1, 1985.
264. Grzybowska - Świerkosz, B., *Elementy Katalizy Heterogenicznej*, str. 139, PWN Warszawa, 1993.
265. Pielaszek, J., *Advanced Methods in X-ray and Neutron Structure Analysis of Materials* (J.Hasek, ed.), Plenum Press, New York, str 209, 1989.
266. Grzybowska - Świerkosz, B., *Elementy Katalizy Heterogenicznej*, str.128, PWN Warszawa, 1993.
267. Paál, Z., Tétényi, P., *Nature*, **267**, 234, 1977.
268. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol.3, str. 1191, Wiley-VCH 1997.
269. Barbier, J., Marécot, P., DelAngel, G., Bosch, P., Boitiaux, J.P., Didillon, B., Dominiguez, J.M., Schifter, I., Espinoza, G., *Appl. Catal. A: General*, **116**, 179, 1994.
270. Bonarowska, M., Pielaszek, J., Juszczuk, W., Karpiński, Z., *J. Catal.*, **195**, 304, 2000.
271. Kaszukur, Z., Stachurski, J., Pielaszek, J., *J. Phys. Chem. Solids*, **47**, 795, 1986.
272. Karpiński, Z., Butt, J.B., Sachtler, W.M.H., *J. Catal.*, **119**, 521, 1989.
273. Krishnankutty, N., Vannice, M.A., *J. Catal.*, **155**, 312, 1995.
274. Morato, A., Alonso, C., Medina, F., Garreta, J. L., Sueiras, J. E., Cesteras, Y., Salagre, P., Tichit, D., Coq, B., *Catal. Lett.*, **77**, 141, 2001.
275. Bonarowska, M., Malinowski, A., Juszczuk, W., Karpiński, Z., *Appl. Catal. B: Environmental*, **30**, 187, 2001.
276. Bonarowska, M., Burda, B., Juszczuk, W., Pielaszek, J., Kowalczyk, Z., Karpiński, Z., *Appl. Catal. B: Environmental*, **35**, 13, 2001.
277. Ziemecki, S. B., Jones, G.A., Swartzfager, D.G., Harlow, R.L., Faber, J. jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4547, 1985.
278. Riello, P., Canton, P., Minesso, A., Pinna, F., Benedetti, A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130**, 3273, 2000.
279. Scholten, J.J.S., Konvalinka, J.A., *J. Catal.*, **5**, 1, 1966.
280. Pinna, F., Signoretto, M., Strukul, G., Polizzi, S., Pernicone, N., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **60**, 9, 1997.
281. Benedetti, A., Fagherazzi, G., Pinna, F., Rampazzo, G., Selva, M., , Strukul, G., *Catal. Lett.*, **10**, 215, 1991.
282. Bonivardi, A.L., Baltanás, M.A., *J. Catal.*, **138**, 500, 1992.
283. Newbatt, P.H., Sermon, P.A., Luengo, M.A.M., *J. Phys. Chem. N. F.*, **147**, 105, 1986.
284. O Cinneide, A., Clarke, J.K.A., *J. Catal.*, **77**, 118, 1982.
285. Karpiński, Z., *J. Catal.*, **26**, 233, 1972.
286. Rouco, A.J., Haler, G.L., Oliver, J.A., Kemball, C., *J. Catal.*, **84**, 297, 1983.
287. Foger, K., Anderson J.R., *J. Catal.*, **61**, 140, 1980.
288. Balakrishnan, K., Schwank, J., *J. Catal.*, **132**, 451, 1991.
289. Ziemecki, S.B., Michel, J.B., Jones, G.A., *Rect. Solids*, **2**, 187, 1986.
290. Stachurski, J., Frąckiewicz, A., *J. Less-Common Met.*, **108**, 241, 1985.
291. Fagherazzi, G., Benedetti, A., Polizzi, S., Di Mario, A., Pinna, F., Signoretto, M., Pernicone, N., *Catal. Lett.*, **32**, 293, 1995.
292. Chang, T.C., Chen, J.J., Yeh, C.T., *J. Catal.*, **96**, 51, 1985.
293. Juszczuk, W., Karpiński, Z., Łomot, D., Pielaszek, J., Paál, Z., Stakheev, A. Yu., *J. Catal.*, **142**, 617, 1993.
294. Lewis, F.A., *Platinum Met. Rev.*, **26**, 121, 1982.
295. Coloma, F., Sepúlveda-Escribano, A., Fierro, J.L.G., Rodriguez-Reinoso, F., *Appl. Catal. A: General*, **148**, 63, 1996.
296. Gurrath, M., Kuretzky, T., Boehm, H.P.; Okhlopkova, L.B., Lisitsyn, A.S., Likhobobov, V.A., *Carbon*, **38**, 1241, 2000.

9. WYKAZ PUBLIKACJI ZAWIERAJĄCYCH NIEKTÓRE WYNIKI NINIEJSZEJ ROZPRAWY

1. A. Malinowski, W. Juszczyk, J. Pielaszek, M. Bonarowska, M. Wojciechowska and Z. Karpiński, „Hydrodechlorination of CCl_2F_2 (CFC-12) by carbon- and MgF_2 -supported palladium and palladium-gold catalysts”, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130**, 1991, 2000.
2. M. Bonarowska, J. Pielaszek, W. Juszczyk, and Z. Karpiński, „Characterization of Pd-Au/ SiO_2 Catalysts by X-ray Diffraction, Temperature-Programmed Hydride Decomposition, and Catalytic Probes”, *J. Catal.*, **195**, 304, 2000.
3. M. Bonarowska, W. Juszczyk, A. Malinowski, Z. Karpiński, „Modyfikowane katalizatory palladowe dla hydroodchlorowania freonów”, *Prace VIII Ogólnopolskiego Mikrosymposium Tematycznego, Poznań*, str. 7 – 12, 2000.
4. M. Bonarowska, A. Malinowski, W. Juszczyk, Z. Karpiński, „Hydrodechlorination of CCl_2F_2 (CFC-12) over silica- supported palladium-gold catalysts”, *Appl. Catal. B: Environmental*, **30**, 187, 2001.
5. M. Bonarowska, B. Burda, W. Juszczyk, J. Pielaszek, Z. Kowalczyk, Z. Karpiński, „Hydrodechlorination of CCl_2F_2 (CFC-12) over Pd-Au/C Catalysts”, *Appl. Catal. B: Environmental*, **35**, 13, 2001.
6. M. Bonarowska, F. Menegazzo, W. Juszczyk, Z. Karpiński, „Hydroodchlorowanie freonu R-12 (CCl_2F_2) na bimetalicznych katalizatorach Pd-Au osadzonych na różnych węglach aktywnych”, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, **8**, 1121, 2001.
7. M. Bonarowska, J. Pielaszek, V.A. Semikolenov, Z. Karpiński, „Pd-Au/Sibunit Carbon Catalysts: Characterization and Catalytic Activity in Hydrodechlorination of Dichlorodifluoromethane (CFC-12)”, *J. Catal.*, **209**, 528, 2002.
8. Z. Karpiński, J. Pielaszek, M. Bonarowska, „Catalytic removal of chlorine from organic compounds”, *Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej*, **57**, 137, 2002.
9. M. Bonarowska, M. Skotak, Z. Karpiński, „Temperaturowo-programowane metody w badaniach katalizatorów nośnikowych zawierających pallad”, *Przemysł Chemiczny*, **82**, 178, 2003.



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.364/04



70000000002669