

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

STANOVENÍ VELIKOSTI SPECIFICKÉHO POVRCHU PALLADIA V HYDROGENAČNÍCH KATALYZÁTORECH CHEMISORPCI OXIDU UHELNATÉHO

JAN PATERA^a, JIŘÍ KRUPKA^a, JOSEF PAŠEK^a, IVA PTEROVÁ^a, KVĚTA JIRÁTOVÁ^b a NATALIYA MURAFAC^c

^a Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha, ^b Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Rozvojová 135, 165 02 Praha, ^c Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i., Husinec-Řež 1001, 250 68 Řež
jan.patera@vscht.cz

Došlo 16.4.12, přijato 26.7.12.

Klíčová slova: specifický povrch; střední velikost částic; chemisorpce CO; Pd-nosičové katalyzátory

Úvod

Palladiové nosičové katalyzátory jsou jako vysoce selektivní hydrogenační nebo hydrorafinační katalyzátory široce využívány v petrochemickém průmyslu, při výrobě motorových paliv a mnoha chemických specialit nebo farmaceutických látek. Velikost částic Pd v nosičových katalyzátorech může mít významný vliv na katalytickou aktivitu, popř. selektivitu těchto katalyzátorů.

Pro měření velikosti částic Pd, nebo jejího analogického parametru, velikosti specifického povrchu Pd, je nejvíce užívanou metodou selektivní chemisorpce molekul vhodných sorbatů, jakými jsou např. vodík a oxid uhelnatý, přičemž CO je v současnosti nejčastěji doporučovaným a také užívaným sorbátem. Dosavadní literární poznatky o chemisorpci CO na Pd, zejména o stechiometrii sorpce, přehledně shrnuli Dudková a Dvořák¹. Instrumentální technika chemisorpce je relativně jednoduchá a z hlediska provozních nákladů nepřilíš náročná. Pokud je známá stechiometrie chemisorpce, změření množství plynu adsorbovaného selektivně na kovové složce katalyzátoru poskytuje data potřebná pro výpočet střední velikosti částic a specifického povrchu kovové složky.

Měření spotřeby plynného adsorptivu je prováděno různými adsorpčními metodami: statickými, jako např. volumetrií^{2,3} a gravimetrií, nebo dynamickými^{4,5}, založenými na tepelné vodivosti plynu.

Cílem této práce bylo sestavit aparaturu umožňující měření velikosti specifického povrchu Pd (S_{Pd}) resp. velikosti částic Pd (d_{AV}) chemisorpcí CO, pracující v pulzním dynamickém uspořádání, optimalizovat parametry měření chemisorpce CO a vypracovat metodiku měření d_{AV} (Pd). Spolehlivost sestavené aparatury a správnost výsledků získaných z chemisorpčních měření byla ověřována dalšími charakterizačními metodami práškovou rentgenovou difrakční analýzou (XRD-LBA) a transmisní elektronovou mikroskopií s vysokým rozlišením (HRTEM).

Experimentální část

Popis zařízení pro měření specifického povrchu Pd nosičových katalyzátorů chemisorpcí CO

Specifický povrch Pd složky heterogenních katalyzátorů byl měřen v zařízení, které bylo pro tyto účely zhotoveno na Ústavu organické technologie, VŠCHT Praha⁶. Zjednodušené schéma aparatury je znázorněno na obr. 1. Centrální jednotkou je modifikovaný komerční plynový chromatograf CHROM-5 (Laboratorní přístroje Praha) s TC-detektorem. Vysokou čistotu vstupních plynů zajišťují komerční katalytické čističe. Termostat chromatografu umožňuje realizaci experimentů v rozmezí teplot 20–300 °C.

Použité katalyzátory

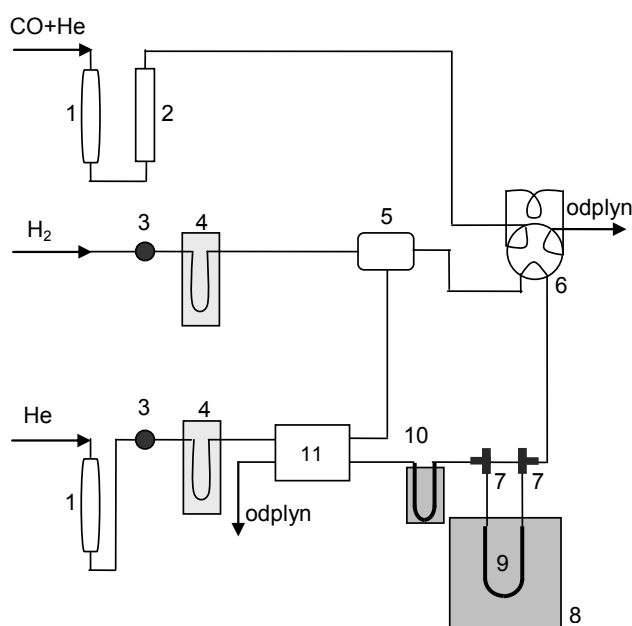
K vývoji metodiky měření specifického povrchu Pd v nosičových katalyzátorech a k ověřování spolehlivosti stanovení S_{Pd} a d_{AV} (Pd) byly použity práškové komerční katalyzátory s obsahem Pd 2–5 hm.% fy Heraeus a Strem Chemicals i laboratorně připravené na VŠCHT Praha.

Všechny použité Pd-katalyzátory byly před samotným měřením specifického povrchu aktivní složky chemisorpcí CO nejprve upraveny a poté aktivovány pro měření S_{Pd} dle následujícího postupu.

Úprava vzorku katalyzátoru pro měření chemisorpce CO

Katalyzátor byl před měřením sušen na vzduchu při teplotě 120 °C po dobu 2 hodin. Do svíslé části adsorpční nádoby tvořené skleněnou U-trubicí o vnitřním průměru 5 mm byla nasypána vrstva katalyzátoru (cca. 20 mg) na přepážku z křemenné vaty. Volný prostor před přepážkou byl vyplněn skleněnými kuličkami z důvodu předehřátí reakčních plynů. Volný prostor za druhou přepážkou z křemenné vaty ohraničující vrstvu katalyzátoru byl rovněž vyplněn skleněnými kuličkami.

Adsorpční nádobka byla po umístění do prostoru termostatu a připojení k plynovému potrubí proplachována 5 min nosným plynem. Lázeň s vymrazovací baňkou (10,



Obr. 1. Schéma aparatury pro chemisorpční měření pulzní dynamickou metodou; 1 – katalytické čističe, 2 – rotametr, 3 – regulátor průtoku, 4 – diferenciální průtokoměr, 5 – tangenciální míšič plynů, 6 – šesticečný ventil s dávkovací smyčkou, 7 – trojcestné ventily, 8 – termostat (pec), 9 – reaktor, 10 – vymrazovací baňka, 11 – TC detektor

obr. 1) umístěnou za reaktorem byla vytemperována směsí ethanol–suchý led na $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po ustálení odezvy TC-detektoru byla zahájena aktivace katalyzátoru, v první fázi v inertní (tab. I, 1. krok), posléze v redukční atmosféře (tab. I, 2. a 3. krok). Opracování vzorku v inertní atmosféře helia bylo prováděno z důvodu odstranění možných adsorbovaných kontaminantů na povrchu katalyzátoru a kvůli desorpci kyslíku z palladia. Opracování vzorku v redukční atmosféře vodíku zajišťuje proredukování veškerého Pd obsaženého v katalyzátoru na Pd^0 . Vzhledem k tomu, že se vodík nejen velmi silně sorbuje na povrchu palladia, ale především podpovrchově rozpouští v objemu kovu, je nutné po redukcí zařadit krok desorpce vodíku (tab. I, 4. krok), a tím zajistit dekompozici vzniklých β -hydridů palladia, které velmi snadno vznikají již při laboratorní teplotě a jsou nestálé při vyšších teplotách a nízkém tlaku⁷.

Metodika měření S_{Pd} pulzní chemisorpční technikou

Po aktivaci vzorku Pd-katalyzátoru v redukční atmosféře a následné desorpci v inertu je adsorpční nádobka s měřeným vzorkem temperována na standardní teplotu sorpce CO na Pd $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (cit.^{8–10}). Po opětovném ustálení odezvy detektoru je do objemově stabilizovaného proudu nosného plynu v definovaných časových intervalech pulzně dávkována směs CO a He, otočením šesticečného ventilu a prodloužením trasy nosného plynu procházejícího vrstvou měřeného katalyzátoru, lokalizovaného v adsorpční nádobce, o kalibrovanou smyčku. Plyná směs

Tabulka I

Experimentální podmínky při úpravě katalyzátorů pro chemisorpční měření

Parametry ^a	1. krok	2. krok	3. krok	4. krok
Délka periody [min]	15	30	30	120
Průtok [l/h]	H_2	0	0,5	5
	He	5	4,5	0

^a Teplota $250\text{ }^{\circ}\text{C}$

CO + He je vedena do TC-detektoru. Na výstupu detektoru lze sledovat postupné zvětšování odezvy adsorptivu v pulsu. Vysycení povrchu adsorptivem je indikováno konstantní odezvou TC-detektoru na puls. Experiment je obvykle ukončen po 15-ti pulzech. Následuje desorpce CO z povrchu katalyzátoru zvýšením teploty v termostatu na $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Experimentální podmínky měření S_{Pd} pulzní technikou dávkování CO jsou uvedeny v tab. II.

Vyhodnocení experimentálních dat

Kvantitativním vyhodnocením odezev na pulsy je zjištěno množství adsorbovaného oxidu uhelnatého na povrchu katalyzátoru. Celkové látkové množství CO se rovná sumě rozdílů ploch jednotlivých pulzů od průměrné

Tabulka II

Podmínky měření S_{Pd} pulzní technikou dávkování CO

Parametry	Podmínky
Teplota sorpce	25 °C
Navážka vzorku	~ 0,02 g
Objem dávkovací smyčky	0,25 ml
Frekvence pulzů	1/60 s ⁻¹
Počet pulzů	~15
Výplachová perioda smyčky	15 s
Průtok nosného plynu	4 l/h
Obsah CO v He	5 obj. %

hodnoty posledních pulzů, kde je odezva konstantní a odpovídá tak látkovému množství CO obsaženému v jedné smyčce. Velikost specifického povrchu Pd, resp. střední velikost Pd částic je vypočtena ze vztahů (1) a (2).

$$S_{Pd} = n_{\text{mono}} N_A p_{Pd} S_{AV} \quad (1)$$

$$d_{AV} = \frac{1}{n_g \cdot S_{AV}} \cdot \frac{k \cdot C_{Pd}}{N_A \cdot \rho_{Pd}} \quad (2)$$

Doprovodné charakterizační metody

Spolehlivost vypracované metodiky měření S_{Pd} , resp. d_{AV} (Pd), byla ověřována doprovodnými charakterizačními metodami XRD-LBA a HRTEM.

XRD-LBA měření byla prováděna na přístroji Seifert XRD 3000P. Záření bylo emitováno z CoK α anody s grafitovým monochromátorem. Vzorky katalyzátorů byly použity v práškové formě.

Morfologie, velikost a distribuce velikosti kovových částic byly studovány (HRTEM) mikroskopem JEOL JEM 3010 pracujícím při napětí 300 kV. Vzorky katalyzátorů byly rozetřeny v achátové misce s propan-2-olem o vysoké čistotě ($\geq 99,9\%$). Tato suspenze byla vložena do ultrazvukové lázně k rozrušení případných aglomerátů. Přibližně 5 μ l suspenze bylo nanášeno na měděnou mřížku (200 mesh) potaženou amorfní uhlíkovou membránou, která byla poté sušena v eksikátoru.

Výsledky a diskuse

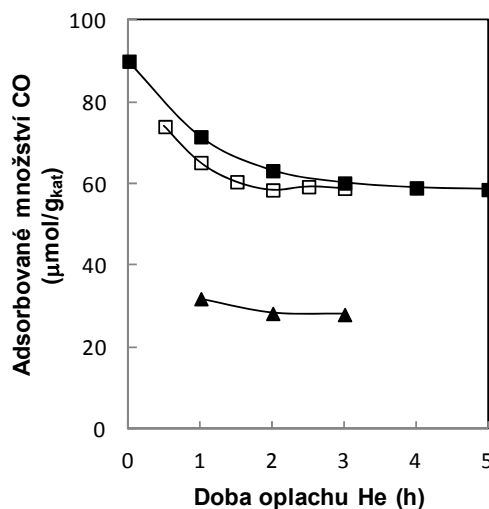
Spolehlivost vybudované chemisorpční aparatury a správnost výsledků získaných měření na tomto zařízení byla ověřována: a) srovnáním velikosti specifického povrchu Pd naměřeného u vzorků komerčních katalyzátorů s údajem uváděným výrobcem a b) srovnáním hodnot střední velikosti částic získaných pomocí dalších charakte-

rizačních metod, rentgenové difrakce (XRD-LBA) a transmisní elektronové mikroskopie (HRTEM) na komerčních katalyzátorech i katalyzátorech laboratorně připravených.

Jedním ze stěžejních parametrů optimalizace byla desorpce vodíku po aktivaci katalyzátoru z povrchu a z objemu palladia. Optimalizována byla teplota použitá při desorpci a doba trvání při oplachu vzorku inertem. Rozpustnost vodíku v mřížce palladia prudce klesá se vzrůstající teplotou a snižujícím se tlakem⁷. Proto byl vzorek katalyzátoru po aktivaci proplachován v proudu helia při vyšší teplotě. Z důvodu zabránění sintraci kovové složky byla zvolena maximální teplota opracování vzorku katalyzátoru 250 °C. Při této teplotě a nulovém parciálním tlaku vodíku by měl být při dostatečné době trvání oplachu vzorku katalyzátoru zajištěn rozpad β -hydridů palladia vznikajících při aktivaci katalyzátoru.

Pro posouzení vlivu nedesorbovaného vodíku na chemisorpční CO a nalezení optimálních podmínek chemisorpčních měření byla provedena série experimentů na dvou typech komerčních Pd katalyzátorů fy Heraeus, nanesených na různých nosičích (Al₂O₃ a Al₂O₃-SiO₂). Výsledky sledování závislosti doby oplachu katalyzátoru v proudu helia na množství adsorbovaného CO jsou uvedeny na obr. 2.

S prodlužující se dobou oplachu vzorku v proudu helia docházelo k pozvolnému snižování množství oxidu uhelnatého adsorbovaného na povrchu Pd složky nosičových katalyzátorů. Z dat uvedených na obr. 2 je vidět, že k ustálení hodnoty adsorbovaného množství CO docházelo až po více než 4 h při teplotě 200 °C. Pro praktické měření



Obr. 2. Vliv doby oplachu katalyzátoru po redukci v proudu He na množství adsorbovaného CO při chemisorpčních měřeních při použití katalyzátorů K-0251 a K-0290, ■ teplota desorpce H₂ 200 °C, K-0251; □ teplota desorpce H₂ 250 °C, K-0251; ▲ teplota desorpce H₂ 250 °C, K-0290

velikosti S_{Pd} je však doba oplachu vzorku 4 h při teplotě 200 °C příliš dlouhá, proto byla sledována stejná závislost při teplotě vyšší, 250 °C. Zvýšením teploty oplachu došlo ke zkrácení doby potřebné k totální desorpci vodíku z katalyzátoru, v souladu s poznatky získanými z literatury⁷ o rozpustnosti vodíku v Pd. K ustálení hodnoty adsorbovaného množství CO na povrchu Pd při užití vyšší teploty došlo již po 2 h oplachu.

Vyšší naměřené hodnoty adsorbovaného množství oxidu uhelnatého jsou důsledkem vlivu podpovrchově vázaného vodíku. Podpovrchově vázaný vodík pravděpodobně ovlivňuje způsob, jakým se CO váže na povrchu palladia. V tomto případě je zřejmě upřednostňována lineární vazba namísto můstkové, která v systému s dynamickým uspořádáním vzniká v dominantní míře¹¹.

Na základě získaných dat bylo určeno, že doba opracování vzorku katalyzátoru po redukci vodíkem potřebná k získání spolehlivých výsledků při chemisorpčních měřeních, musí být minimálně 2 h při teplotě 250 °C v proudu helia.

Optimalizace parametrů chemisorpce CO na povrchu palladia

Optimalizovanými parametry chemisorpce CO byl průtok nosného plynu a nástřiková perioda.

Průtok plynu byl nastaven tak, aby nedocházelo k velkému rozmývání CO detegovaného v pulzu a k přeskupování molekul CO na povrchu, jak k tomu často dochází při měření ve statickém uspořádání¹².

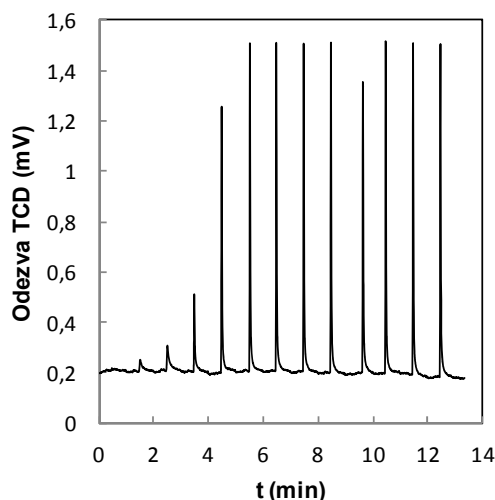
Při užití velmi nízkých průtoků nosného plynu dochází, po zaznamenání odezvy na CO v proudu He, k pomalému poklesu signálu TC-detektoru zpět na základní linii. Integrace takového záznamu je velmi obtížná. Bylo zjištěno, že chemisorpčnímu měření na dané aparatuře vyhovuje rychlost průtoku nosného plynu 4 l h⁻¹.

Dalším optimalizovaným parametrem pro měření S_{Pd} chemisorpce CO byla perioda mezi dvěma po sobě jdoucími pulzy CO. Toto časové rozmezí musí být dostatečně dlouhé, aby veškerý CO, který se neadsorboval na povrch Pd, prošel TC-detektorem a následně se odezva opět ustálila na základní linii.

Naopak, při nepřiměřeně dlouhé nástřikové periodě mezi pulzy CO může dojít k uvolnění části aktivního povrchu pro readsorpci CO vyvolané přeskupením molekul CO vázaných na atomech Pd. Tento jev byl potvrzen prodloužením doby mezi dvěma po sobě dávkovanými smyčkami CO po vysycení povrchu Pd indikovaného konstantní odezvou na pulz (obr. 3), kdy byla opět indikována spotřeba CO pro adsorpci.

Přeskupování adsorbovaného CO na Pd bylo pozorováno u statických metod pomocí FTIR detekce¹². Můstková vazba, kdy je molekula CO vázaná na povrchu Pd ke dvěma atomům, přechází na lineární typ vazby a uvolňuje tak jedno aktivní místo pro případnou další adsorpci.

V dynamickém uspořádání je tedy nutné pro získání korektních dat dávkovat CO do proudu nosného plynu v přesných časových intervalech. Při průtoku 4 l h⁻¹ bylo



Obr. 3. Záznam chemisorpce CO na Pd při prodloužení doby nástřikové periody

zjištěno, že při frekvenci dávkování CO do proudu nosného plynu 1 min⁻¹ nedochází ani k překryvu jednotlivých odezví na pulz CO, ani k přeskupování molekul CO na povrchu Pd atomů.

Reprodukovatelnost měření

Měřením S_{Pd} za optimalizovaných podmínek uvedených v tab. II bylo ověřeno, že rozptyl naměřených hodnot ze sedmi nezávislých měření nepřevyšuje 4 rel.%. Experimentálně bylo zjištěno, že rozptyl naměřených hodnot při navážkách vzorku katalyzátoru menších než 10 mg byl cca. 10 rel.%. Výrazně se tak projevuje nedokonalá homogenita katalyzátoru, která byla u některých vzorků potvrzena i měřeními HRTEM.

Validace metodiky stanovení S_{Pd} chemisorpce CO

Kromě optimalizace experimentálních podmínek a určení reprodukovatelnosti měření bylo třeba u vývoje metodiky stanovení velikosti specifického povrchu ověřit správnost výsledků jinou nezávislou metodou. Validace metody měření S_{Pd} katalyzátorů byla prováděna dvojím způsobem. V prvním případě byl měřen specifický povrch kovové složky komerčních vzorků katalyzátorů se známou hodnotou S_{Pd} udávanou výrobcem. Pro tento účel byla využita sada komerčních palladiových katalyzátorů lišící se typem nosiče a disperzitou Pd (tab. III).

Výsledky uvedené v tab. III ukazují, že měření povrchu palladiové složky bylo v dobré shodě s údaji uváděnými výrobcem. Hodnota experimentálně naměřeného specifického povrchu Pd (S_{exp}) je aritmetickým průměrem souboru dat získaných z 6 nezávislých měření.

Při měření vzorku katalyzátoru, kde nosičem bylo aktivní uhlí, bylo zapotřebí změnit podmínky opracování

Tabulka III

Porovnání hodnot S_{Pd} (m^2/g_{kat}) uváděného výrobcem (Heraeus) a experimentálně naměřeným

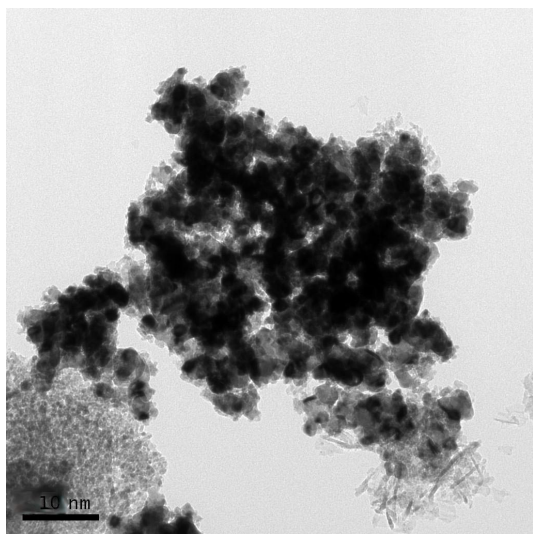
Označení	Typ nosiče	w_{Pd} [hm. %]	$S_{výrobce}$ [m^2/g_{kat}]	S_{exp} [m^2/g_{kat}]
K-0251	Al ₂ O ₃	5	5,8	5,6
K-0250	Al ₂ O ₃	5	3,2	3,3
K-0290	Al ₂ O ₃ -SiO ₂	2	2,8	2,7
K-0203	aktivní C	5	7,1	7,0

z důvodu menší tepelné stability nosiče. Redukce byla vedena při teplotě 25 °C směsí 10 % H₂ v He, oplach katalyzátoru po redukci byl veden v proudě helia při teplotě 100 °C. Doba oplachu byla prodloužena na 16 h.

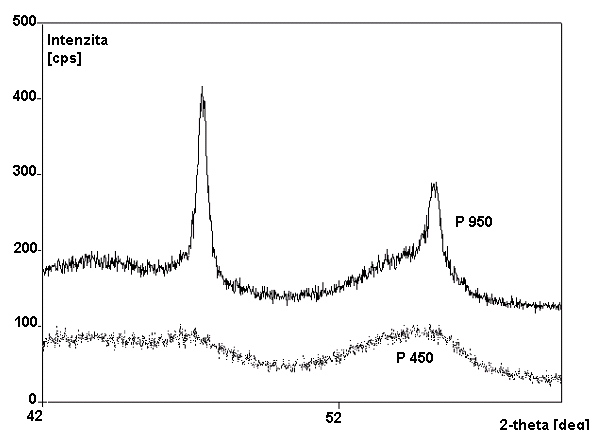
Druhým způsobem validace metodiky bylo srovnání hodnot d_{AV} (Pd) získané z různých charakterizačních metod. K tomuto způsobu validace byly vybrány dva komerční Pd katalyzátory K-0251, Escat 1351 a katalyzátor laboratorně připravený, žíhaný při dvou různě vysokých teplotách (450 a 950 °C) za účelem získání katalyzátorů s výrazně odlišnou disperzitou Pd. Hodnoty d_{AV} (Pd), vypočtené z dat získaných při chemisorpčních měřeních, byly porovnávány s výsledky získanými měřeními XRD-LBA a HRTEM (tab. IV).

Odchylna výsledků u vzorku K-0251 může být způsobená nehomogenitou katalyzátorové hmoty (obr. 4). HRTEM prokázala, že ve vzorku tohoto katalyzátoru koexistují částice aluminu, kde se takřka nevyskytuje palladium a částice nosiče pokryté velkým počtem částic Pd, které ve výsledku výrazně přesahují 5 hm. %.

Rozdíly v hodnotách výsledků z HRTEM a XRD-LBA měření mohou být způsobeny širokou distribucí velikosti částic. Velmi malé částice negativně ovlivňují měření XRD-LBA, a ve výsledku je jejich střední velikost do jisté



Obr. 4. Shluky Pd krystalitů u katalyzátoru Heraeus K-0251



Obr. 5. Srovnání difraktogramů dvou katalyzátorů s rozdílnou disperzitou Pd

míry nadhodnocena. Měřeními technikou XRD-LBA a vyhodnocením rozšíření difrakčních pásů lze určit velikost částic pouze v omezeném rozsahu. Rozšíření difrakční linie začíná být patrné pro částice o velikosti přibližně 100 nm. Částicím o velikosti 5 nm pak odpovídá rozšíření difrakčního pásu v polovině jeho výšky přibližně úhlu 2°, pro částice o velikosti menší než 3 nm začíná být rozšíření tak velké, že pás není v difraktogramu detegovatelný.

Katalyzátor s označením P 450 byl laboratorně připravován a tepelně opracovávan při teplotě 450 °C. Na záznamu XRD-LBA byly difrakční pásy odpovídající Pd velmi difuzní (obr. 5). Nebylo tedy možné touto technikou kvalitativně stanovit střední velikost částic Pd. Tvar difrakčních pásů naznačoval velmi vysokou disperzitu Pd krystalitů se střední velikostí Pd částic menší než 3 nm. Naopak katalyzátor žíhaný při teplotě 950 °C (P 950) poskytoval na XRD-LBA ostré difrakční pásy, ze kterých byla vyhodnocena střední velikost částic Pd 36 nm. Jak chemisorpční měření, tak HRTEM prokázala velmi vysokou disperzitu Pd u P 450 a naopak nízkou hodnotu specifického povrchu a vyšší hodnotu střední velikosti Pd částic u katalyzátoru P 950.

Při chemisorpčních měřeních byla u katalyzátoru P 950 zaznamenána jen velmi malá spotřeba CO k pokrytí monovrstvy i přes zvýšené množství naváženého katalyzátoru. Spotřebované množství CO bylo u těchto experimentů na mezi detekce použité techniky a aparatury. Vyhodnocení chemisorpčních experimentů může být proto zatíženo chybou vzniklou při integraci a způsobit tak odchylku ve výpočtu střední velikosti Pd částic od výsledků získaných HRTEM a XRD-LBA.

Závěr

Na sestavené aparatuře byla vypracována spolehlivá metodika měření specifického povrchu Pd v nosičových katalyzátorech. Naměřené hodnoty adsorbovaného množ-

Tabulka IV

Střední velikost částic Pd stanovená různými charakterizačními metodami

Označení	Výrobce	Typ nosiče	w_{Pd} [hm. %]	d_{AV} (Pd) [nm]		
				chemisorpce	HRTEM	XRD-LBA
K-0251	Heraeus	Al ₂ O ₃	5	4,4	5,2	5,8
Escat 1351	Strem Chem.	SiO ₂	5	6,7	6,1	6,0
P 450	VŠCHT	Al ₂ O ₃	3	2,2	2,3	< 3
P 950	VŠCHT	Al ₂ O ₃	3	32,0	38,0	36,0

ství CO se pohybují v intervalu spolehlivosti 4 rel. %.

Metodika měření d_{AV} (Pd) v nosičových katalyzátorech pomocí adsorpce CO byla validována srovnáním hodnot střední velikosti částic palladia získaných dalšími charakterizačními metodami – XRD-LBA a HRTEM. Validace metody stanovení specifického povrchu Pd byla provedena měřením komerčních katalyzátorů o známých texturních charakteristikách. Vypočtené hodnoty z chemisorpčních měření s předpokládanou stechiometrií Pd/CO = 2 byly v dobré shodě s výsledky obdrženy z HRTEM a XRD-LBA pro všechny typy měřených nosičů. Při validaci metodiky měření velikosti částic Pd bylo prokázáno, že u nosičových katalyzátorů s obsahem Pd v rozmezí 2 až 5 hm.% na průmyslově běžných nosičích (Al₂O₃, aktivní C, Al₂O₃-SiO₂ a SiO₂) nemá typ nosiče vliv na stechiometrii adsorpce CO na Pd měřenou v dynamickém pulzním uspořádání. V současné době je na ÚOT VŠCHT možné diskutované měření provést i pro externí subjekty.

Práce vznikla za finanční podpory projektu P106/10/P441 Grantové agentury České republiky a projektu CEZ: MSM 6046137301 Ministerstva školství.

Seznam symbolů

S_{Pd}	specifický povrch Pd (m ² /g _{kat})
d_{AV}	střední velikost částic Pd (nm)
n_{mono}	látkové množství potřebné k pokrytí monovrstvy (mol/g _{kat})
N_{A}	Avogadrova konstanta (6,023·10 ²³ atom/mol)
p_{Pd}	povrch atomu Pd (7,93·10 ⁻²⁰ m ² /atom)
S_{AV}	stechiometrie chemisorpce Pd/CO (2, bez rozměru)
n_{g}	látkové množství adsorbovaného plynu (mol/g _{kov})
C_{Pd}	povrchová hustota Pd atomů (1,26·10 ¹⁹ atomů/m ²)
ρ_{Pd}	hustota Pd (12,02·10 ⁶ g/m ³)
k	konstanta závislá na tvaru Pd částice a typu kontaktu s nosičem, rovna 6
w_{Pd}	obsah Pd v katalyzátoru (hm.%)
S_{exp}	experimentálně naměřený specifický povrch Pd (m ² /g _{kat})

$S_{\text{výrobce}}$	specifický povrch Pd udaný výrobcem katalyzátoru (m ² /g _{kat})
XRD-LBA	rentgenová difrakce, analýza rozšíření difrakčních linií
HRTEM	transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením
FTIR	Fourierova transformace – infračervená spektroskopie

LITERATURA

- Dudková I., Dvořák B.: Chem. Listy 103, 1092 (2009).
- Hayward D. O., Trapnell B. M. W.: *Chemisorption*. Butterworths, London 1964.
- Ponec V., Knor Z., Czerny Z.: *Adsorption on Solids*. Butterworths, London 1974.
- Mears D. E., Hansford R. C.: J. Catal. 9, 125 (1965).
- Lemaitre J. L., Menon P. G., Delannay F.: *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, str. 299. Dekker, New York 1987.
- Patera J., Krupka J.: *Zařízení pro měření specifického povrchu účinné složky palladiových katalyzátorů chemisorpcí oxidu uhelnatého*, CZ PUV023549 (2011).
- Lewis F. A.: *The Palladium-Hydrogen System*. Academic Press, London 1967.
- Dropsch H., Baerns M. L.: Appl. Catal., A 158, 163 (1997).
- Maroto-Valiente A., Rodríguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A.: Thermochim. Acta 379, 195 (2001).
- Guerrero-Ruiz A., Yang S., Xin Q., Maroto-Valiente A., Benito-Gonzalez M., Rodríguez-Ramos I.: Langmuir 16, 8100 (2000).
- Canton P., Menegazzo F., Polizzi S., Pinna F., Pernicone N., Riello P., Fagherazzi G.: Catal. Lett. 88, 141 (2003).
- Bergeret G., Gallezot P.: *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J., ed.). Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 1997.

J. Patera^a, J. Krupka^a, J. Pašek^a, I. Paterová^a, K. Jiráková^b, and N. Murafa^c (^a *Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology in Prague;* ^b *Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague;* ^c *Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Řež*): **Determination of Specific Surface Area of Palladium in Hydrogenation Catalysts by Carbon Monoxide Chemisorption**

An apparatus for dynamic chemisorption measurement was built and a reliable experimental methodology based on determination of the specific surface area of Pd (S_{Pd}) and the average particle size of Pd (d_{AV}) in hydrogenation catalysts was developed using chemisorption of CO. Experimental conditions necessary for providing reproducibility of measured values were defined. The accuracy of the determination was verified by independent characterization techniques and by comparing chemisorption measurements of catalysts with the known characteristics. It was proved that the d_{AV} of Pd in the catalysts containing 2–5 wt.% Pd on commercial supports (Al_2O_3 , active carbon, SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), obtained by chemisorption measurements are in a good agreement with the results of other methods, the stoichiometry of CO adsorption on Pd being 1:2.