

А. А. Алчуджан и М. А. Маянкян

## Исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования

Сообщение III. Исследование смешанных Pd-Au катализаторов на силикагеле

В предыдущих сообщениях [1,2] описаны результаты изучения смешанных Pd-Ag адсорбционных катализаторов, приготовленных как совместным, так и последовательным нанесением их на поверхность силикагеля путем адсорбции.

При исследовании скорости гидрирования бензола на Pd-Ag катализаторах, содержащих постоянные количества палладия, но различные количества совместно адсорбированного с ним серебра, установлено, что при сравнительно больших концентрациях палладия на  $\text{SiO}_2$  (1,0 вес. % Pd от веса  $\text{SiO}_2$ , т. е. при степени заполнения поверхности  $\text{SiO}_2$  палладием—0,0087) серебро практически только снижает активность палладиевого катализатора, по мере же увеличения одержания Ag в катализаторе (при степенях заполнения 0,00174 и 0,0037 соответственно) активность последнего сначала возрастает, достигая некоторого максимума, а затем убывает. Таким образом, в случае разведенных слоев палладия малые добавки Ag активируют катализатор [1].

Характер изменения активности катализатора не меняется, если наносить на  $\text{SiO}_2$  сначала Ag, затем Pd; если же на  $\text{SiO}_2$  наносить сначала палладий, а затем Ag, адсорбционный катализатор совершенно теряет свою активность—даже при соотношении Pd:Ag=32:1. Таким образом, установлено, что активность Pd-Ag- $\text{SiO}_2$  адсорбционных катализаторов зависит от порядка нанесения на поверхность  $\text{SiO}_2$  палладия и серебра [2].

Была исследована кинетика гидрирования бензола на Pd-Ag адсорбционных катализаторах; установлено, что эта реакция нулевого порядка как по бензолу, так и по водороду, а кажущаяся энергия активации не зависит от соотношения Pd:Ag.

Установлено также, что здесь имеет место случай классического промотирования, когда характер кривой промотирования не зависит от температуры.

Была высказана мысль, что действие серебра на Pd- $\text{SiO}_2$  адсорбционные катализаторы заключается в изменении величины активной поверхности, вызываемом изменением содержания серебра; без энергетического изменения этой поверхности [1].

Представляло интерес изучение действия золота на адсорбированный на  $\text{SiO}_2$  палладий при тех же заполнениях поверхности  $\text{SiO}_2$  палладием, при каких изучалась система  $\text{Pd-Ag-SiO}_2$ .

Ниже приводятся результаты исследования.

### Экспериментальная часть и результаты исследования

Активность смешанных  $\text{Pd-Au}$  адсорбционных катализаторов, как и в случае  $\text{Pd-Ag}$  катализаторов на  $\text{SiO}_2$ , изучалась на примере гидрирования бензола. Метод изучения активности, аппаратура, исходные вещества, носитель, как и метод приготовления катализаторов совместным и последовательным нанесением  $\text{Pd}$  и  $\text{Au}$  на  $\text{SiO}_2$ , были такими же, что и в предыдущих случаях [1, 2]. Для приготовления катализаторов использовались растворы химически чистых хлористого палладия и золотохлористоводородной кислоты.

*Условия гидрирования бензола.* Активность палладиевого и  $\text{Pd-Au}$  адсорбционных катализаторов изучалась при одинаковых условиях гидрирования: при температуре  $175^\circ\text{C}$ , бензолородной смеси в объемном соотношении  $\text{C}_6\text{H}_6:\text{H}_2=1:4$  и скорости струи водорода  $V_{\text{H}_2}=2,58$  л/ч.

Все испытанные в данной работе катализаторы составляют шесть серий, отличающихся друг от друга количеством постоянного компонента — палладия и методом адсорбции обоих компонентов на силикагель.

*Катализаторы 1, 2 и 3 серий, содержащие 1,0% Pd от веса  $\text{SiO}_2$  и переменные количества Au.* Все катализаторы первой серии содержали 1,0 вес. %  $\text{Pd}$  по отношению к весу  $\text{SiO}_2$  и переменные количества золота и готовились методом совместной адсорбции. Один из катализаторов содержал только палладий, а остальные — соответственно 3,0; 8,0; 20,0; 50,0; 75,0; 85,0 и 95,0 ат. %  $\text{Au}$  от суммы палладия и золота. Для изучения брались навески катализатора, содержащие 1 г силикагеля. Заполнение поверхности катализаторов данной серии являлось максимальным из всех изучавшихся нами подобных систем и составляло для катализатора, содержащего только  $\text{Pd}$  (1,0% от веса  $\text{SiO}_2$ ), 0,0087 и при наибольшем содержании  $\text{Au}$  (1,0%  $\text{Pd}$  от веса  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Pd}:\text{Au}=1:19$ )—0,1911.

По мере увеличения содержания золота активность  $\text{Pd-Au-SiO}_2$  катализаторов данной серии несколько уменьшается (рис. 1, кривая 1). Приведенные данные показывают, что в случае сравнительно концентрированных адсорбционных слоев (1,0%  $\text{Pd}$  от веса  $\text{SiO}_2$ ), как и в случае только металлического палладия [3], золото на активность катализаторов, вплоть до содержания в них 85,0 ат. %  $\text{Au}$ , заметно не влияет. Уместно напомнить, что при тех же содержаниях палладия введение серебра резко снижает активность палладия [1].

Вторая и третья серии катализаторов отличались от предыдущей только тем, что готовились последовательной адсорбцией обоих компонентов на носитель, причем после адсорбции первого компонента

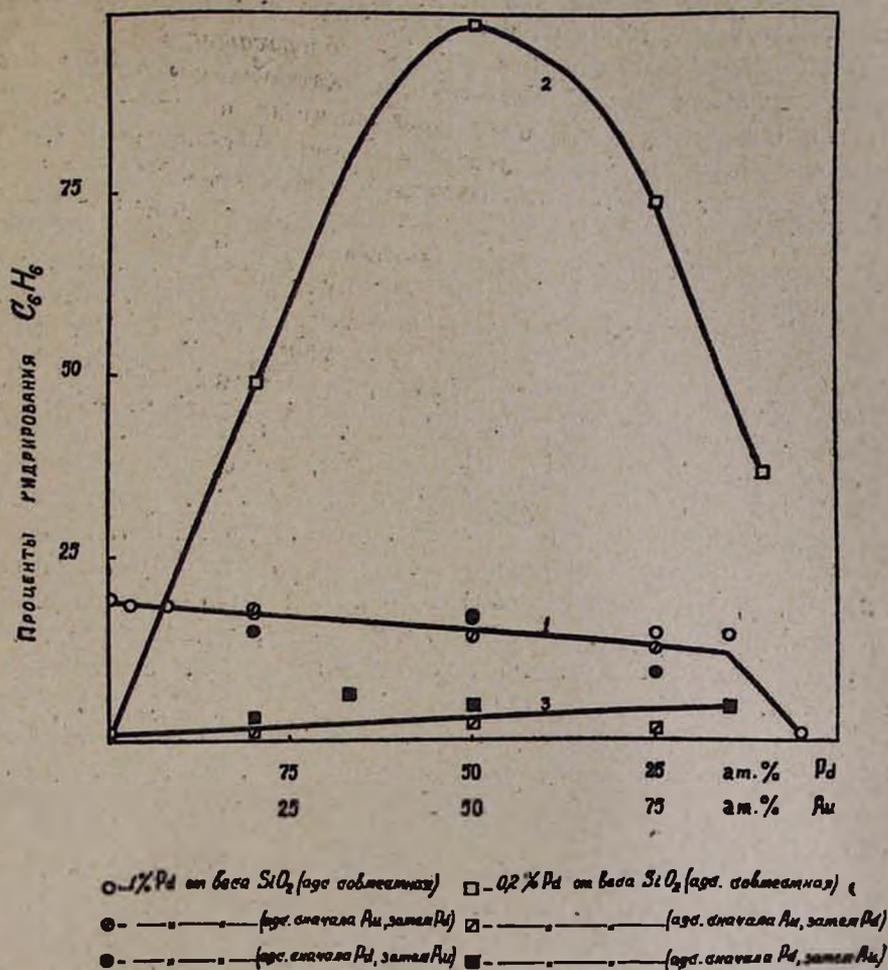


Рис. 1. Зависимость активности Pd-Au адсорбционных катализаторов от их состава.

он восстанавливался обычным в этой работе способом, затем на этом препарате адсорбировался и также восстанавливался другой компонент.

Катализаторы второй серии содержали соответственно 20,0; 50,0 и 75,0 ат. % Au от суммы палладия и золота и были получены последовательной адсорбцией и восстановлением сначала соли золота, а затем палладия.

Катализаторы третьей серии содержали соответственно те же количества золота (при постоянном количестве палладия), что и катализаторы второй серии, и были получены при адсорбции и восстановлении сначала соли палладия, а затем золота. Навески катализаторов в обоих случаях брались в расчете на 1 г силикагеля.

Исследования показали, что золото и в этих случаях активности палладия заметно не подавляет (см. рис. 1, кр. 1), в то время как

активность системы Pd-Ag полностью зависит от порядка нанесения на поверхность  $\text{SiO}_2$  палладия и серебра [2].

*Катализаторы 4, 5 и 6 серий, содержащие 0,2% Pd от веса  $\text{SiO}_2$  и переменные количества Au.* Катализаторы четвертой серии содержали 0,2 вес. % Pd от веса носителя и готовились методом совместной адсорбции палладия и золота. Катализатор 50 содержал только палладий, а катализаторы 51–54 содержали соответственно 20,0; 50,0; 75,0 и 90,0 ат. % Au от суммы палладия и золота при постоянном количестве палладия (0,2% от веса  $\text{SiO}_2$ ). Навески катализаторов брались в расчете на 10 г силикагеля. Степень заполнения катализатора, содержащего только 0,2% Pd от веса  $\text{SiO}_2$ , составляла 0,00174, а при максимальном заполнении Au (0,2% Pd от веса  $\text{SiO}_2$ ; Pd:Au=1:9)—0,0191. Кривая 2 рисунка 1 показывает, что катализатор, содержащий только палладий, почти не обладает активностью (0,68% гидрирования), но по мере увеличения содержания Au активность Pd-Au- $\text{SiO}_2$  адсорбционных катализаторов резко возрастает, при соотношении Pd:Au=1:1 достигая максимума (возрастание активности примерно в 140 раз), и затем, уменьшаясь, при 90,0 ат. % Au становится равной 37%. Как было показано ранее [1], аналогично действует серебро в Pd-Ag- $\text{SiO}_2$  катализаторах, но максимум активности в этом случае достигается при соотношении Pd:Ag=4:1.

Пятая серия катализаторов была получена последовательной адсорбцией и восстановлением сначала соли золота, а затем палладия. Она содержала соответственно 20,0; 50,0 и 75,0 ат. % Au от суммы палладия и золота.

Шестая серия катализаторов содержала соответственно 20,0; 33,3; 50,0 и 85,0 ат. % Au от суммы палладия и золота (при постоянном количестве палладия) и была получена при адсорбции и восстановлении сначала соли палладия, а затем золота. Навески катализаторов в обоих случаях брались в расчете на 10 г силикагеля.

Изменения активности катализаторов пятой и шестой серий в зависимости от содержания в них Au показаны кривой 3 рисунка 1, по которой видно, что при последовательном нанесении на  $\text{SiO}_2$  Au, затем Pd или наоборот практически неактивный Pd- $\text{SiO}_2$  катализатор, по мере увеличения содержания Au, активируется сравнительно слабо. При последовательном же нанесении на  $\text{SiO}_2$  Pd, а затем Ag последний полностью дезактивирует катализатор—как при 1,0, так и при 0,2% Pd от веса  $\text{SiO}_2$  [2].

Таким образом, влияние серебра и золота на активность Pd-Ag- $\text{SiO}_2$  и Pd-Au- $\text{SiO}_2$  адсорбционные катализаторы определяется не только различием в характере примеси (Ag и Au), но и способом приготовления катализаторов.

## В ы в о д ы

1. На примере гидрирования бензола изучена каталитическая активность Pd-Au-SiO<sub>2</sub> адсорбционных катализаторов, содержащих 1,0 и 0,2% Pd от веса SiO<sub>2</sub> и переменные количества Au. Pd и Au наносились на SiO<sub>2</sub> совместной или последовательной адсорбцией солей Pd и Au с последующим их восстановлением непосредственно после адсорбции.

2. Показано, что введение золота при относительно больших содержаниях палладия на SiO<sub>2</sub> (1,0% Pd от веса SiO<sub>2</sub>), независимо от метода нанесения палладия и золота на поверхность носителя, мало влияет на активность адсорбционного катализатора в отличие от серебра, практически только снижающего активность катализатора.

3. Установлено, что в случае адсорбционных катализаторов, содержащих 0,2% Pd от веса SiO<sub>2</sub> и приготовленных совместным нанесением Pd и Au на поверхность носителя, активность их по мере увеличения содержания золота в Pd-Au-SiO<sub>2</sub> катализаторах сначала возрастает, достигая максимума, а затем снижается, т. е. золото действует на активность катализатора аналогично серебру.

4. Обнаружено, что при последовательном нанесении на SiO<sub>2</sub> Au, а затем Pd или наоборот катализатор, содержащий 0,2% Pd от веса SiO<sub>2</sub>, активируется сравнительно незначительно, в то время как при последующем нанесении на поверхность SiO<sub>2</sub> сначала серебра, а затем палладия активность катализатора по мере увеличения содержания серебра возрастает, достигая максимума, а затем снижается, а при введении сначала палладия, а затем серебра катализатор оказывается неактивным.

Ереванский политехнический институт  
им. К. Маркса

Поступило 20 I 1959

Ս. Հ. Ալուշյան և Մ. Հ. Մանտիկյան

### ՀԻԴՐՄԱՆ ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ ԽԱՌԸ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հաղորդում III. Սիլիկազեի վրա ադսորբցված պալադիում-սպի խառը  
կառավիգառքների ուսումնասիրությունը

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է Pd-Au-SiO<sub>2</sub> ադսորբցիոն կատալիզատորների կատալիտիկ ակտիվությունը բենզոլի հիդրման պրոցեսում: Տարբեր սերիայի կատալիզատորները պարունակել են SiO<sub>2</sub>-ի կշռի 1,0 և 0,2%-ի չափով Pd և ոսկու փոփոխական քանակներ ու պատրաստվել են SiO<sub>2</sub> վրա համատեղ, իսկ որոշ դեպքերում՝ հաջորդաբար ադսորբցիայի ենթարկված Pd և Au աղերի վերականգամբ: Պալադիումի և ոսկու ատոմական հարաբերությունը փոփոխվել է 32:1-ից մինչև 1:19, իսկ SiO<sub>2</sub>-ի մակերեսի ժամկան աստիճանը՝ 0,00174-ից մինչև 0,1911:

Ուսումնասիրությունները ցույց տվեցին, որ  $\text{SiO}_2$  կշռի 1,00%-ի չափով Pd պարունակող կատալիզատորի դեպքում, ի տարբերություն արծաթի, որը խիստ կերպով նվազեցնում է նրա ակտիվությունը, ոսկու փոփոխական քանակները, անկախ ադսորբցիոն կատալիզատորի զատրաստման եղանակից, նրա ակտիվության վրա քիչ են ազդում [1]:

$\text{SiO}_2$ -ի վրա Pd և Au համատեղ ադսորբցիայով պատրաստված և  $\text{SiO}_2$ -ի կշռի 0,20%-ի չափով Pd պարունակող Pd-Au- $\text{SiO}_2$  կատալիզատորի դեպքում ոսկու քանակության աճման հետ զուգընթաց աճում է նրանց ակտիվությունը, հասնելով առավելագույնի, ապա նորից նվազում, ինչպես այդ տեղի ունի Pd-Ag- $\text{SiO}_2$  դեպքում:

$\text{SiO}_2$  վրա կոմպոնենտների հաջորդական ադսորբցիայով պատրաստված (սկզբում Au, հետո Pd կամ ընդհակառակը) և 0,20% Pd պարունակող կատալիզատորները ոսկու ազդեցությամբ ակտիվանում են համեմատաբար աննշան չափով:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ա. Ա. Ալչудյան, Մ. Ա. Մանտիկյան, ЖФХ 33, 780 (1959).
2. Ա. Ա. Ալչудյան, Մ. Ա. Մանտիկյան, ЖФХ (в печати)
3. Ե. Դ. Կրիստոստյան, Кандидатская диссертация. Ереван, 1954.