

А. А. Алчуджан и А. М. Багдасарян

Исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования

Сообщение IV. Исследование смешанных Pt+Ag катализаторов на силикагеле

В работе Алчуджана и Кристостуряна [1] на примере гидрирования бензола было показано, что при введении серебра в металлический палладиевый катализатор (без носителя) по мере увеличения содержания серебра в катализаторе активность последнего снижается и при 65—70 ат. % Ag становится равной нулю. Таким образом, серебро влияет на каталитическую активность палладия таким же образом, как и на его парамагнитную восприимчивость. Известно, что по мере увеличения содержания серебра в Pd+Ag твердых растворах парамагнитная восприимчивость палладия ослабевает и при 53—55 ат. % Ag становится равной нулю*. Уменьшение парамагнитной восприимчивости палладия при введении серебра в палладий объясняется заполнением свободных S-d электронных уровней палладия электронами палладия [2]. По полученным в нашей лаборатории данным Алчуджана и Инджикяна, на каталитическую активность металлической платины (без носителя) серебро действует более резко, чем на активность палладиевого катализатора.

При наличии этих данных представлялись интересными и были изучены адсорбционные палладий-серебряные катализаторы на силикагеле (Pd+Ag-SiO₂) [3]. Так как полученные при этом данные о влиянии серебра на активность палладиевого катализатора, занимающего небольшую часть поверхности SiO₂, оказались многообразными и не вполне четко объяснимыми, необходимо было продолжить изучение смешанных адсорбционных катализаторов. С этой целью

* При опубликовании вышеупомянутой работы в распоряжении авторов не было экспериментальных данных, указывающих на прямую связь между парамагнитной восприимчивостью и активностью изученных ими катализаторов. Позже удалось измерить восприимчивость трех образцов таких катализаторов. Приводим соответствующие данные:

Ат. % Ag в Pd+Ag	0 (только Pd)	17	60
парамагнитная восприимчивость	$4,69 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$0,135 \cdot 10^{-6}$
каталитическая активность в % гидр. бензола	98	80	4

изучены адсорбционные $\text{Pt}+\text{Ag}-\text{SiO}_2$ катализаторы. Результаты изучения, сопоставляемые с данными по изучению $\text{Pd}+\text{Ag}-\text{SiO}_2$ катализаторов, излагаются в настоящем сообщении.

Экспериментальная часть

Активность изученных $\text{Pt}-\text{SiO}_2$ и $\text{Pt}+\text{Ag}-\text{SiO}_2$ катализаторов определялась на примере гидрирования бензола при пропускании смеси водорода и паров бензола над катализатором и характеризуется процентами гидрирования бензола, определенными рефрактометрически. Вся методика работы и аппаратура описаны ранее [1, 3]. Гидрирование бензола производилось при 175°C , объемном соотношении $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{H}_2 = 1 : 4$ и скорости подачи струи водорода $V_{\text{H}_2} = 1,75 \text{ л/ч}$.

Приготовление катализаторов производилось аналогично описанному ранее [3]. В качестве носителя пользовались тем же образцом SiO_2 , который применялся при изучении $\text{Pd}+\text{Ag}-\text{SiO}_2$ катализаторов. Для нанесения Pt на SiO_2 пользовались раствором $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ в концентрационном растворе аммиака [4]. Хлороплатинат аммония был приготовлен из специально очищенной платины [5]. Для нанесения на SiO_2 серебра применялся раствор аммиаката азотнокислого серебра. При совместном нанесении на SiO_2 платины и серебра пользовались смесью указанных растворов соединений платины и серебра, взятых в нужных объемных соотношениях. В такую смесь вводили нужное количество предварительно смоченного водой SiO_2 и всю массу перемешивали в течение 30 минут. За это время соединения платины и серебра практически полностью адсорбировались из раствора на SiO_2^* . После этого раствор выпаривался на водяной бане, полученный препарат высушивался в сушильном шкафу при 105° , переносился в реактор для гидрирования бензола и восстанавливался в струе водорода при 250° в течение двух часов—до образования на поверхности SiO_2 платины и серебра.

Были приготовлены и изучены катализаторы с последовательным нанесением на SiO_2 платины и серебра. Для этого из раствора на SiO_2 наносилось адсорбцией (только что описанным способом) соединение платины, затем этот препарат высушивался и восстанавливался до образования свободной платины, на полученный $\text{Pt}-\text{SiO}_2$ таким же образом наносилось серебро. Аналогично сначала на SiO_2 наносилось серебро, а затем платина. И в этих случаях восстановление производилось при 250° в течение двух часов в струе водорода.

В настоящей работе изучены четыре серии катализаторов: три серии получены совместным нанесением на SiO_2 $\text{Pt}+\text{Ag}$, четвертая серия—последовательным нанесением сначала Pt , затем Ag и наоборот.

* Это было установлено качественно. После адсорбции солей из раствора последний был отфильтрован в фарфоровую чашку, выпарен и прокален. Практически никакого налета металла не было обнаружено. Количественный опыт ставить не имело смысла,

рот. Данные о каждой серии катализаторов, кроме четвертой, приведены в таблице 1. Данные о четвертой серии будут приведены позже.

Таблица 1

№№ серий катализаторов	Вес образца в 2 SiO_2	Количество Pt в каждом образце в мг	$\% \text{ Pt}$ от веса SiO_2	Атомные $\% \text{ Ag}$ от суммы Pt+Ag в образцах								Степень заполнения поверхности SiO_2 Pt+Ag в серии	
				0	2	3	5,9	11,9	20	33,3	80	минимум	максимум
1	0,5	9,15	1,83	0	2	3	5,9	11,9	20	33,3	80	$8,9 \cdot 10^{-3}$	$44,5 \cdot 10^{-3}$
2	1,25	9,15	0,732	0	—	—	—	11,9	20	33,3	80	$3,56 \cdot 10^{-3}$	$17,8 \cdot 10^{-3}$
3	2,5	9,15	0,366	0	—	—	—	11,9	20	33,3	80	$1,78 \cdot 10^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$

Во всех образцах каждой серии содержалось одно и то же количество платины и переменные количества серебра. Во всех образцах всех серий катализаторов содержалось одинаковое количество платины ($9,15 \text{ мг}$). Соотношение Pt:Ag в первых трех сериях менялось в одинаковых пределах—от 1:0 до 1:4. Во всех случаях поверхность SiO_2 была покрыта Pt+Ag лишь в незначительной степени,—в пределах от $1,78 \cdot 10^{-3}$ до $44,5 \cdot 10^{-3}$.

Результаты изучения Pt-SiO₂ катализаторов

В каждой из трех серий (1, 2, 3) катализаторов один образец состоял из Pt-SiO₂, не содержащего серебра: из 2,5; 1,25 и 0,5 SiO₂ с одинаковым количеством ($9,15 \text{ мг}$) платины, но с различной степенью заполнения поверхности SiO₂ платиной, составляющей $1,78 \cdot 10^{-3}$; $3,5 \cdot 10^{-3}$ и $8,9 \cdot 10^{-3}$ соответственно. Результаты изучения активности этих образцов катализаторов приведены на рисунке 1, из которого видно, что в изученных нами пределах изменения степени заполнения SiO₂ платиной по мере увеличения степени заполнения удельная активность катализатора (активность, приходящаяся на единицу веса платины, в данном случае—по $9,15 \text{ мг}$ Pt в каждом образце) растет пропорционально степени заполнения.

Результаты изучения активности катализаторов, полученных совместным нанесением Pt+Ag на SiO₂, приведены на рисунках 2, 3 и 4 в виде кривых. Из них можно усмотреть следующее:

1) Катализатор Pt-SiO₂, содержащий 1,83% Pt, т. е. обладающий большей степенью заполнения SiO₂ платиной, чем соответствующие катализаторы 2-ой и 3-ей серий, является высокоактивным. При совместном нанесении Pt+Ag,

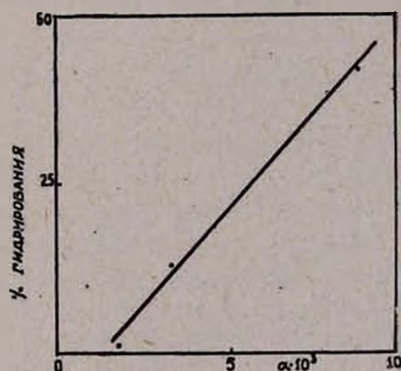


Рис. 1. Зависимость $\% \text{ Ag}$ гидрирования бензола (активности катализатора) от степени заполнения платиной Pt-SiO₂ катализаторов.

при том же содержании Pt на SiO_2 , уже небольшие порции серебра (2—3 ат. %) резко снижают активность катализатора, которая

при 30—35 ат. % Ag от суммы Pt+Ag на SiO_2 достигает нуля (рис. 2).

2) Pt- SiO_2 катализатор, содержащий 0,732% Pt от веса SiO_2 и обладающий меньшей степенью заполнения SiO_2 платиной, чем соответствующий катализатор предыдущей серии, является и значительно менее активным. При совместном нанесении Pt+Ag, при одном и том же содержании Pt на SiO_2 , серебро резко дезактивирует катализатор. Активность этих катализаторов достигает нуля при 12 ат. % Ag, а может быть и при более низких содержаниях серебра, однако соответствующих данных нет (рис. 3).

3) Pt- SiO_2 катализатор, содержащий 0,366% Pt от веса SiO_2 , практически не обладал активностью по отношению к гидрированию бензола, хотя образец содержал такое же количество Pt (9,15 мг), как и соответствующие образцы катализаторов предыдущих серий. Степень заполнения поверхности

SiO_2 платиной в этом случае является значительно меньшей, чем в предыдущих случаях. Введение серебра не изменяет активности этого катализатора (рис. 4).

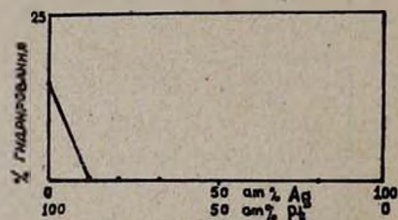


Рис. 3. Зависимость %/о гидрирования бензола (активности Pt+Ag- SiO_2 катализаторов) от содержания Ag в Pt+Ag, выраженного в атомных %/о. Вес SiO_2 1,25 г; количество постоянного компонента Pt—0,732% от веса SiO_2 ; Ag—переменный компонент; степень заполнения поверхности SiO_2 : минимум— $3,56 \cdot 10^{-3}$, максимум— $17,8 \cdot 10^{-3}$.

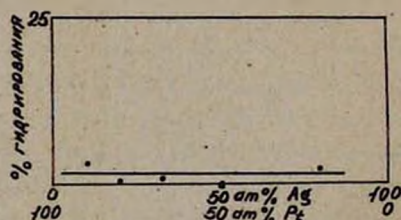


Рис. 4. Зависимость %/о гидрирования бензола (активности Pt+Ag- SiO_2 катализаторов) от содержания Ag в Pt+Ag, выраженного в атомных %/о. Вес SiO_2 2,5 г; количество постоянного компонента Pt—0,366% от веса SiO_2 ; Ag—переменный компонент; степень заполнения поверхности SiO_2 : минимум— $1,78 \cdot 10^{-3}$, максимум— $8,9 \cdot 10^{-3}$.

Ни в одной из описанных трех серий Pt+Ag- SiO_2 катализаторов серебро не активирует катализатор. Между тем при введении его в

неактивный Pd-SiO_2 катализатор последний резко активируется.

Результаты, полученные при изучении активности четвертой серии Pt+Ag-SiO_2 катализаторов, приготовленных последовательным нанесением Pt и Ag на SiO_2 , сведены в таблицу 2.

Как видно из таблицы 2, активность Pt+Ag-SiO_2 катализаторов практически не зависит от последовательности нанесения платины и серебра на SiO_2 . Независимо от того, нанесены ли Pt и Ag совместно или последовательно и в какой последовательности, будет ли поверхность SiO_2 в большей или меньшей мере заполнена платиной, введение серебра резко дезактивирует активные Pt-SiO_2 катализаторы, а неактивный Pt-SiO_2 катализатор не активируется.

Таблица 2

Порядок нанесения Pt и Ag	% Pt от веса SiO_2	Ат. % Ag от суммы Pt+Ag на SiO_2	Активность в % гидрирования бензола
только Pt	1,83	—	41,8
Pt+Ag совместно	1,83	20	2,5
сначала Ag, затем Pt	1,83	20	3,8
только Pt	0,732	—	13,27
Pt+Ag совместно	0,732	20	0
сначала Pt, затем Ag	0,732	20	0,48
сначала Ag, затем Pt	0,732	20	4,36
только Pt	0,366	—	0,97
Pt+Ag совместно	0,366	11,9	0
сначала Pt, затем Ag	0,366	11,9	0
сначала Ag, затем Pt	0,366	11,9	0,48

Активность одного из образцов описанных катализаторов была изучена в широком интервале температур—от 125 до 200°,—и установлено, что во всей этой области температур катализатор практически неактивен. Таким образом, ничтожные активности Pt+Ag-SiO_2 катализаторов объясняются наличием в них серебра, а не режимом гидрирования бензола. В одном случае катализатор был обработан в струе воздуха при 175° в течение часа. Никакого возрастания активности не наблюдалось, откуда следует, что ничтожная активность Pt+Ag-SiO_2 катализаторов не связана с отравлением их участниками реакции.

Обсуждение полученных результатов

Заметим, что изученные в работе Алчуджана и Мантикяна [3] Pd+Ag-SiO_2 катализаторы содержали 1% и 0,2% Pd от веса SiO_2 , т. е. по числу *г-ат.* палладия, содержащихся в образцах Pd-SiO_2 катализаторов, совпадали с образцами Pt-SiO_2 катализаторов,

содержащих 1,83% и 0,366% Pt от веса SiO_2 . Таким образом, степени заполнения поверхности SiO_2 палладием и платиной в катализаторах, содержащих соответственно 1% Pd и 1,83% Pt и 0,2% Pd и 0,366% Pt от веса SiO_2 , практически одинаковы*.

При относительно больших степенях заполнения ($8,7 \cdot 10^{-3}$) поверхности SiO_2 палладием, по мере увеличения содержания серебра, активность катализатора лишь в начале (до 3 ат. % Pd от суммы Pd+Ag) слегка возрастает (от 68% гидрирования на Pd- SiO_2 катализаторе до ~88% гидрирования), а затем, по мере увеличения содержания серебра, убывает и при 90 ат. % Ag становится равной нулю. Явно многообразно действует серебро на катализаторы, содержащие малые количества палладия. При содержании 0,2% и 0,1% Pd от веса SiO_2 катализаторы оказываются очень неактивными: их активность измеряется ~8 и 3% гидрирования бензола соответственно**. Однако при введении на поверхность SiO_2 серебра совместно с палладием по мере увеличения содержания серебра активность Pd+Ag- SiO_2 катализаторов возрастает, при ~20 ат. % Ag от суммы Pd+Ag достигает максимума (возрастает в 12 раз), затем начинает снижаться и при 90—95 ат. % Ag практически становится равной нулю. Такая же картина наблюдается при последовательном нанесении на SiO_2 сначала Ag, затем Pd. Однако если на SiO_2 сначала наносить Pd, затем Ag, то активность как высокоактивного, так и малоактивных Pd- SiO_2 катализаторов резко подавляется и практически сводится к нулю, даже при небольших количествах серебра (в случае Pd- SiO_2 катализаторов при атомном отношении Pd : Ag = 32 : 1).

Не излагая всех вопросов, изученных при исследовании влияния серебра на Pd- SiO_2 катализаторы, укажем, что это влияние представляет сложную картину и, по-видимому, включает в себя электронное взаимодействие Pd и Ag на поверхности SiO_2 , как это ясно из изложенных в начале статьи результатов изучения Pd+Ag катализаторов без носителя. Однако раскрытие механизма влияния серебра на активность Pd+ SiO_2 катализаторов требует дальнейших исследований.

Иначе, чем Pd+Ag- SiO_2 , ведут себя Pt+Ag- SiO_2 катализаторы. При таких же заполнениях поверхности SiO_2 палладием введение серебра в Pt- SiO_2 катализаторы неизменно снижает активность последних. Никакого активирования Pt- SiO_2 катализаторов, как это имело место при введении серебра в разбавленные слои Pd- SiO_2 катализаторы, не наблюдалось. При введении серебра в Pt- SiO_2 катализаторы происходит очень резкое дезактивирование, в то время как дезактивирование серебром активных Pd- SiO_2 катализаторов (например, содержащего 1% Pd от веса SiO_2) происходит не так

* Если, конечно, принять, что Pd и Pt на поверхности SiO_2 образуют одноатомный слой.

** При одинаковых количествах Pd во всех испытанных образцах Pd- SiO_2 катализаторов.

резко. Интересно, что такое же отношение наблюдается, как уже указывалось, при введении серебра в палладиевый [1] и платиновый катализаторы без носителя. Несомненно, различие в действии серебра на Pd и Pt, как находящихся на поверхности SiO_2 , так и без носителя, связано с электронными структурами Pd и Pt. Однако в то время как Ag качественно одинаково действует на каталитическую активность Pd и Pt без носителя, оно различно действует на них на поверхности SiO_2 .

Сейчас трудно объяснить причину всех установленных фактов; поэтому пока следует воздержаться от таких попыток и заняться дальнейшим изучением сложных металлических катализаторов без носителей и на носителях с целью накопления новых данных.

Ереванский политехнический институт

им. К. Маркса

Кафедра общей и аналитической химии

Поступило 2 IV 1959

Ա. Ս. Ալլուջյան, Ա. Մ. Բաղդասարյան

ՀԻԴՐՄԱՆ ԽԱՌԸ ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հաղորդում IV. Միլիկագելի վրա խառը $\text{Pt}+\text{Ag}-\text{SiO}_2$ կատալիզատորների հետազոտությունը

Ա մ փ ո փ ու մ

Տվյալ հոդվածում նկարագրված են քննչուի հիդրման 4 սերիա $\text{Pt}+\text{Ag}-\text{SiO}_2$ ադսորբցիոն կատալիզատորների ուսումնասիրման արդյունքները:

SiO_2 -ի մակերեսի լցվածությունը $\text{Pt}+\text{Ag}$ -ով նվազագույն դեպքում կազմել է մակերեսի $1,78 \cdot 10^{-3}$ մասը, առավելագույն դեպքում՝ $44,5 \cdot 10^{-3}$ մասը:

Ցույց է արված, որ բոլոր դեպքերում, երբ արծաթը մտցվում է $\text{Pt}-\text{SiO}_2$ կատալիզատորի մեջ, վերջինիս ակտիվությունը խիստ նվազում է և $\text{Pt}+\text{Ag}$ -ում արծաթի 30—120%-ի դեպքում հասնում է գերուի: Ոչ մի դեպքում չի նկատվել, որ արծաթը $\text{Pt}-\text{SiO}_2$ կատալիզատորին ակտիվացնի: Արծաթը խիստ նվազեցնում է կատալիզատորի ակտիվությունը, եթե SiO_2 -ի վրա նստեցվում և վերականգնեցվում է նախ պլատինը, ապա արծաթը, կամ ընդհակառակը: Այս տվյալները համեմատված են նախկինում նման ձևով կատարված $\text{Pd}+\text{Ag}-\text{SiO}_2$ կատալիզատորների ուսումնասիրման արդյունքների հետ: Արծաթը $\text{Pd}-\text{SiO}_2$ կատալիզատորների վրա ազդում է այլ կերպ, քան $\text{Pt}-\text{SiO}_2$ -ի վրա: SiO_2 վրա պլազմիումի համեմատաբար մեծ կոնցենտրացիայի դեպքում, արծաթը գործնականորեն միայն նվազեցնում է կատալիզատորի ակտիվությունը, իսկ նրա կոնցենտրացիաների դեպքում, երբ կատալիզատորները չնչին ակտիվություն ունեն, խիստ ակտիվացնում է նրանց, ըստ որում $\text{Pd}+\text{Ag}-\text{SiO}_2$ -ում արծաթի քանակության աճի հետ մեկտեղ աճում է նաև կատալիզատորների ակտիվությունը, հասնում առավելագույնի, ապա նվազում: Եթե SiO_2 -ի վրա նախ նստեցվում և վերականգնեցվում է արծաթը, ապա պլազմիումը, ապա կատալիզատորի վրա արծաթն ազդում է ինչպես պլազմիումի և արծաթի համատեղ նստեցման դեպքում, իսկ եթե նախնստեցվում կատարվում է հակառակ հաջորդականությամբ, ապա կատալիզատորը լրիվ ակտիվացրվում է:

Արծաթի ալդաիսի տարբեր ազդեցությունը $Pt-SiO_2$ և $Pd-SiO_2$ կատալիզատորների վրա մեծ չափով պետք է բացատրել պլատինի և պալադիումի տարբեր էլեկտրոնային կառուցներով և հետևապես պլատինի ու արծաթի և տարբեր էլեկտրոնային փոխազդեցությամբ: Այդ հարցերը պարզելու նպատակով խառը կատալիզատորի ուսումնասիրությունը շարունակվում է:

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Алчуджан, Е. Т. Кристостурян, Сб. научных трудов ЕПИ им. К. Маркса, хим. серия 18, 137 (1957).
2. Я. Г. Дорфман, Магнитные свойства и строение вещества. ГИТТЛ, Москва, 1955, 175—277, 279, 282.
3. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ (в печати).
4. Руководство по препаративной неорганической химии под ред. Брауера. ИИЛ, Москва, 1956, 719.
5. Ю. В. Корякин, Чистые химические реактивы. Госхимиздат, Москва, 1947, 429, п. 2