

А. А. Алчуджан и Е. Т. Кристостурян

Изучение смешанных Pd-Ag-, Pd-Cu- и Pd-Au-катализаторов при гидрировании бензола

Сообщение III. Изучение Pd-Au-катализаторов

Парамагнитная восприимчивость палладия в твердом растворе водорода в палладии—Pd-H по мере увеличения содержания водорода уменьшается и при 35—40 ат. % становится равной нулю. Аналогично этому, по мере увеличения содержания Ag, Cu и Au в твердых сплавах Pd-Ag, Pd-Cu, Pd-Au, парамагнитная восприимчивость уменьшается и при 53—55 ат. % Ag, Cu или Au становится равной нулю, а при больших содержаниях их эти сплавы становятся диамагнитными [1]. По современным представлениям, уменьшение парамагнитной восприимчивости палладия в этих случаях объясняется переходом электронов H, Ag, Cu и Au на свободные электронные уровни палладия спариванием их с электронами последнего [2].

Одним из нас было установлено, что водород дезактивирует палладиевый катализатор в отношении гидрирования бензола. Отсюда было сделано предположение, что дезактивация палладиевого катализатора водородом связана с переходом электрона водорода на свободный электронный уровень палладия, т. е. что механизм действия водорода на парамагнитную восприимчивость и каталитическую активность палладия одинаков. Из этого вытекало, что Ag, Cu и Au должны также дезактивировать палладий в отношении гидрирования бензола [3].

В предыдущих статьях [4, 5] нами приведены результаты изучения смешанных Pd-Ag- и Pd-Cu-катализаторов при гидрировании бензола. Было установлено, что по мере увеличения содержания Ag и Cu в Pd-Ag-, Pd-Cu-катализаторах каталитическая активность их уменьшается и при 65—70 ат. % Ag или Cu практически достигает нуля. Таким образом, подтвердилось предположение о том, что Ag и Cu, действующие на магнитную восприимчивость палладия аналогично водороду, таким же образом должны действовать на каталитическую активность палладия, как и водород. Представляло интерес изучить влияние Au на каталитическую активность Pd в отношении гидрирования бензола и сопоставить их с приведенными выше данными. В настоящей статье приводятся результаты этого изучения.

Экспериментальная часть

Палладий-золотые катализаторы приготавливались из раствора нитрата палладия и золотохлористоводородной кислоты— $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с точно установленными титрами описанным ранее способом [4]. Были приготовлены чистый Pd-катализатор и катализаторы переменного состава, содержащие в атомных процентах 97,2% Pd и 2,8% Au; 89,72% Pd и 10,28% Au; 58,14% Pd и 41,86% Au; 38,90% Pd и 61,10% Au и 24,38% Pd и 75,62% Au.

Активность катализаторов изучалась струйным методом на примере гидрирования бензола при 186°C и соотношении $\text{H}_2 : \text{C}_6\text{H}_6 = 4 : 1$ и скорости струи водорода $V_{\text{H}_2} = 0,75 \text{ л/ч}$. Для удобства сравнения активностей каждый раз брались такие количества Pd-Au-катализатора, которые содержали 0,35 г палладия.

Исходные вещества, метод анализа продуктов реакции и аппаратура описаны ранее [4].

Результаты изучения катализаторов

Чистый палладиевый катализатор. Результаты изучения 0,35 г чистого катализатора приведены на рисунке 1 в виде кривой I, показывающей, что чистый Pd-катализатор в условиях его изучения обладает высокой активностью.

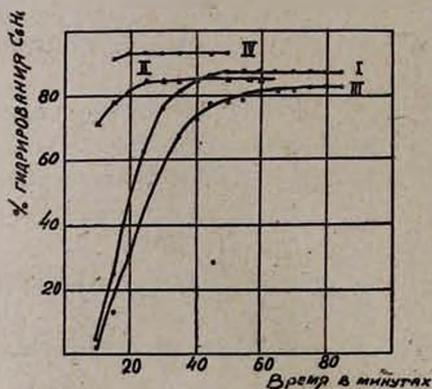


Рис. 1.

Катализатор, состоящий из 97,2 ат. % Pd и 2,8 ат. % Au, активностью практически не отличается от активности чистого Pd-катализатора (рис. 1, кривая II).

Катализатор, состоящий из 89,72 ат. % Pd и 10,28 ат. % Au, по активности также мало отличается от чистого Pd-катализатора (рис. 1, кривая III).

Катализатор, содержащий 58,14 ат. % Pd и 41,76 ат. % Au, несмотря на большое содержание золота, активностью не ниже, а даже несколько выше активности чистого палладиевого катализатора (рис. 1, кривая IV). При таком содержании Ag в Pd-Ag-катализаторе происходит резкое дезактивирование последнего. Активность этого катализатора после сохранения в течение одних суток в атмосфере водорода при комнатной температуре практически не изменилась.

Катализатор, содержащий 38,9 ат. % Pd и 61,1 ат. % Au. Результаты изучения этого катализатора приведены на рисунке 2. Кривая I показывает, что катализатор, содержащий больше золота, чем предыдущий, несколько активнее его (сравни кривую I

рис. 2 с кривой IV рис. 1). Кривая I рисунка 2 получена непосредственно после восстановления катализатора. После этого катализатор в течение 14 часов выдерживался в атмосфере водорода при комнатной температуре. Активность катализатора при этом не изменилась (сравни кривую II и I рис. 2), как и при длительной обработке водородом при комнатной температуре предыдущего катализатора. После получения кривой II катализатор в течение одного часа обрабатывался в струе водорода при 330° . Вследствие этого активность катализатора примерно вдвое снизилась (кривая III рис. 2). Такая же повторная обработка этого катализатора привела к еще большему снижению активности (кривая IV рис. 2). После этого катализатор в течение двух суток выдерживался в атмосфере водорода при комнатной температуре, что не привело к заметному изменению активности (кривая V рис. 2). Кривые VI и VII рисунка 2 получены после обра-

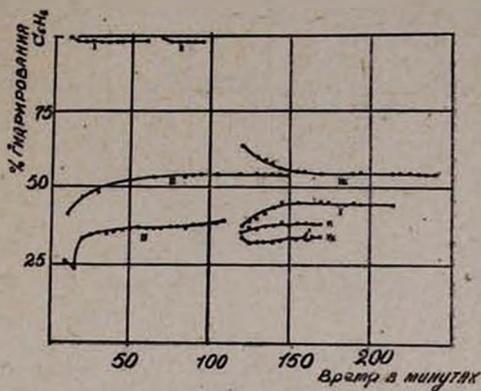


Рис. 2.

ботки катализатора в струе водорода при 330° в течение часа. Как видно из этих кривых, повторные высокотемпературные обработки этого катализатора в струе водорода приводят к последовательному снижению активности. Заметим, что после высокотемпературной обработки катализатора в водороде его активность в процессе гидрирования растет (кривые III, IV, VI и VII рис. 2). То же имело место после очень длительного (двое суток) хранения катализатора в атмосфере водорода при комнатной температуре (кривая V рис. 2). По-видимому, в этих условиях, кроме снижения активности за счет спекания, катализатор дезактивируется водородом, а при гидрировании бензола вновь активируется за счет удаления части дезактивирующего водорода [4, 6]. Обработка дезактивированного катализатора воздухом при 186° в течение часа активирует его (кривая VIII рис. 2), по-видимому, за счет удаления из катализатора новых порций дезактивирующего водорода [6].

Катализатор, содержащий 24,38 ат. % Pd и 75,62 ат. % Au, обладает такой же активностью (кривая I рис. 3), как и предыдущий (ср. кривые I рис. 2 и 3). После получения кривой I катализатор в течение 40 часов был сохранен в атмосфере водорода при комнатной температуре; при этом его активность практически не изменилась (кривая II рис. 3). Затем катализатор в течение часа был обработан в струе водорода при 330° ; при этом активность его сильно снизилась (сравни кривые II и III рис. 3). Катализатор в течение 14 часов был оставлен в атмосфере водорода при комнатной температуре, что не

привело к заметному изменению активности (кривая IV рис. 3). Часть катализатора была испытана обычным способом, затем в течение часа

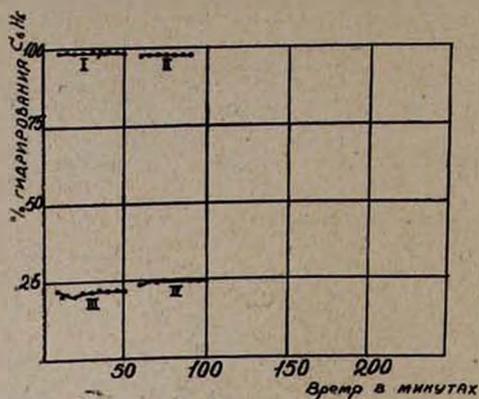


Рис. 3.

активными.

была обработана струей воздуха при 186°. Это привело к повышению активности примерно на 50%.

Изучение этого катализатора показало, что Pd-катализатор не дезактивируется не только при малых содержаниях золота, но даже при содержании 75,6 ат. % Au, в то время как при содержании ~70 ат. % Ag или Cu в Pd-Ag- и Pd-Cu-катализаторах последние делают совершенно не-

Обсуждение полученных результатов

Как уже было сказано, при введении водорода, серебра и меди в палладий по мере увеличения их количества парамагнитная восприимчивость палладия становится все меньше и при определенных содержаниях их становится равной нулю. Аналогично действуют водород, серебро и медь на каталитическую активность палладия в отношении гидрирования бензола, как это установлено нами [3—5]. На парамагнетизм палладия золото действует так же, как действуют водород, серебро и медь. Следовало ожидать, что введение золота в палладий также приведет к дезактивации его в отношении гидрирования бензола. Обобщенная кривая зависимости активности катализаторов от содержания золота приведена на рисунке 4. Кривая этого рисунка показывает, что введение золота в палладий не снижает активности последнего, а даже несколько увеличивает. Последнее понятно, т. к. если золото оказывается инертной добавкой, то введение его в палладий может увеличить поверхность последнего, что приведет к возрастанию активности. Чистое золото в отношении гидрирования бензола каталитически неактивно, что проверено и в отношении применявшегося нами золотого пре-
парата.

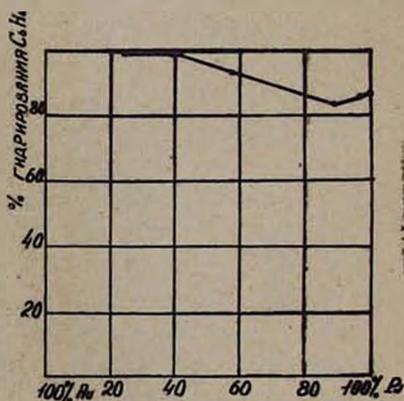


Рис. 4.

Из наших данных видно, что золото не только не снижает активности палладия, но в ряде случаев не меняет и других характеристик этого катализатора. Так, например, при нагревании в атмосфере водорода при 330° активность чистого Pd-катализатора резко снижается; при обработке же таким образом дезактивированного катализатора струей воздуха при 186° в течение одного часа активность резко возрастает (см. кривые V и VI рис. 4 в работе [4]). Аналогичная картина наблюдается с Pd-Au-катализатором, содержащим 75,62 ат. % Au или 61,1 ат. % Au (см. описания этих катализаторов). Однако обработка воздухом дезактивированных нагреванием при 330° в атмосфере водорода Pd-Ag-катализаторов, содержащих, например, 31,3; 41,2; 50,0; 60,0; 75,0 ат. % Ag, не увеличивает их активности [4]. Резкая дезактивация Pd-катализатора при нагревании в атмосфере водорода объясняется тем, что в этих условиях катализатор поглощает водород, образуется неактивная фаза β -Pd-H, а последующая активация дезактивированного катализатора воздухом объясняется разрушением неактивного β -Pd-H за счет сжигания водорода, содержащегося в палладии (кривая VI рис. 4 в работе [4]). При введении серебра в палладий растворимость водорода в последнем уменьшается [7], дезактивация катализатора вызывается серебром, но т. к. серебро (в отличие от водорода) обработкой воздухом нельзя удалить из катализатора, то естественно, что активность катализатора обработкой воздухом нельзя увеличить. Видимо, золото при высоких температурах не препятствует растворению водорода в палладии в той мере, которая могла бы препятствовать дезактивированию палладия водородом. На это указывает, например, то, что после дезактивации обработкой водородом при 330° Pd-Au-катализатора, содержащего 61,1 ат. % Au, активность его в процессе гидрирования возрастает (см. рис. 2, кривые III—VI), что следует объяснить тем, что водород, поглощенный катализатором и дезактивирующий его, расходуется на гидрирование. Такое поведение характерно для чистого палладиевого катализатора.

Возникает вопрос: есть ли противоречие между тем, что Au уменьшает парамагнитную восприимчивость палладия, но не снижает его каталитическую активность, в то время как H, Ag и Cu снижают и парамагнитную восприимчивость и каталитическую активность палладия в отношении гидрирования бензола. При этом следует иметь в виду, что при введении в палладий H, Ag, Cu и Au электроны последних заполняют электронные уровни палладия, образуют с одиночными электронами последнего электронные пары, вследствие чего и ослабевает парамагнитная восприимчивость палладия [1, 2]. Такой же механизм нами приписывается дезактивации палладия водородом, Ag и Cu, т. е. мы предполагаем, что каталитическая активность палладия (Pt, Ni и т. д.) обуславливается одиночными электронами в них. Однозначно ответить на вышеставленный вопрос трудно, во-первых, потому, что связь между магнитными и каталитическими свойствами

может быть завуалирована сложными явлениями, сопровождающими катализ; во-вторых, измерение магнитной восприимчивости Pd-Au-сплавов производилось при низких температурах. Возможно, что повышенные температуры, при которых мы изучали активность Pd-Au-катализаторов, иначе влияют на магнитные свойства палладия. Наконец возможно, что электронные пары, образующиеся за счет спаривания электронов Au и Pd, что и приводит к снижению парамагнетизма палладия, при гидрировании бензола распариваются за счет теплоты реакции. В самом деле, как наблюдалось в работе [8], в случае *o-n*-превращения водорода на Pd-Au-сплавах введение Au в Pd приводит к понижению активности Pd-Au-катализаторов особенно резко, когда *d*-уровни палладия должны быть полностью заполнены электронами золота. Однако в той же температурной области золото не дезактивирует палладий в отношении гидрирования бензола. Теплота *o-n*-превращения водорода равна примерно 300 кал/моль [9], в то время как теплота гидрирования бензола равна 48800—52500 кал/моль в пределах 300—500°K [10]. Эти данные наводят на мысль, что различное влияние золота на Pd в случае *o-n*-превращения водорода и гидрирования бензола может быть связано с резким различием тепловых эффектов этих процессов. При гидрировании бензола электронные уровни Pd, заполненные электронами золота, возбуждаются за счет теплоты реакции, электронные пары распариваются; поэтому дезактивация палладия золотом не происходит. В случае *o-n*-превращения водорода этого не происходит, т. к. тепловой эффект реакции незначителен. Интересно, что золото резко дезактивирует платину в отношении гидрирования бензола [11]. Видимо, прочность электронной пары, образовавшейся при заполнении уровней платины, значительно больше таковой, образовавшейся при заполнении уровней палладия электронами золота. Насколько верны эти предположения, может выясниться в результате накопления новых данных в этой области.

В ы в о д ы

1. Изучены 6 образцов металлических Pd-Au-катализаторов, содержащих от 2,8 ат. % до 75,62 ат. % золота.
2. Показано, что введение золота в палладий не дезактивирует последний в отношении гидрирования бензола, в то время как водород, Ag и Cu дезактивируют.
3. Сделано сопоставление между магнитными и каталитическими свойствами Pd-H-, Pd-Ag-, Pd-Cu- и Pd-Au-систем. Показано, что в то время как введение H, Ag и Cu в Pd снижает и при их определенных содержаниях в приведенных системах совершенно уничтожает как парамагнитную восприимчивость палладия, так и каталитическую активность в отношении гидрирования бензола, золото на парамагнитную восприимчивость палладия действует как H, Ag и Cu, но, в отличие от них, не дезактивирует палладий.

4. Сделано предположение, что при введении золота в палладий свободные уровни последнего хотя и заполняются электронами золота, вследствие чего парамагнитная восприимчивость палладия ослабевает, однако за счет очень большой теплоты гидрирования бензола. Электронные пары, образовавшиеся при заполнении свободных электронных уровней палладия электронами золота, распариваются, а потому палладий золотом не дезактивируется.

Ереванский политехнический институт
Кафедра общей и аналитической химии

Поступило 6 VI 1959

Ա. Հ. ԱՅՈՒՋՅԱՆ և Լ. Ց. ՔՐԻՍՏՈՍՅԱՆ

Pd-Ag, Pd-Cu եւ Pd-Au ԽԱՌԸ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԵՆԶՈԼԻ ՀԻԴՐՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ

Հաղորդում III. Պալլադիում-ոսկի խառը կատալիզատորների ուսումնասիրությունը

Ա մ փ ո փ ու մ

Մեր նախորդ աշխատանքներից [4,5] պարզվեց, որ պալլադիումի կատալիզատորների մեջ արծաթի կամ պղնձի պարունակության աճի հետ ընկնում է նրանց կատալիտիկ ակտիվությունը բենզոլի հիդրման պրոցեսում և մոտավորապես 60—70% արծաթ կամ պղնձ պարունակող պալլադիումի կատալիզատորները դառնում են ոչ ակտիվ:

Հայտնի է, որ Pd-Au, Pd-Cu համաձուլվածքներում արծաթի կամ պղնձի պարունակության աճի հետ միասին պարամագնիսականությունը նվազում է և 3—55 ատ. % արծաթ կամ պղնձ պարունակելու դեպքում հասնում է դերոլի:

Հաստատվեց այն ենթադրությունը, որ Pd-Ag և Pd-Cu կարծր լուծույթում պարամագնիսականության անկմանը զուգընթաց (որը բացատրում են պալլադիումի ազատ էլեկտրոնային մակարդակների լրացմամբ՝ ի հաշիվ արծաթի կամ պղնձի էլեկտրոնների), պետք է ընկնի նաև այդ սիստեմների կատալիտիկ ակտիվությունը: Քանի որ ոսկին պալլադիումի պարամագնիսականության վրա նույն ազդեցությունն ունի, ինչ արծաթը և պղնձը, հետաքրքիր էր պարզել նաև ոսկու ազդեցությունը պալլադիումի ակտիվության վրա:

Մեր կատարած բաղմամբիվ փորձերը ցույց տվեցին, որ ոսկին բոլորովին այլ կերպ է ազդում պալլադիումի կատալիտիկ ակտիվության վրա, Փորձարկված են 3—75 ատ. % ոսկի պարունակող Pd-Au կատալիզատորներ և պարզվել է, որ ոսկին գործնականորեն չի ազդում պալլադիումի կատալիտիկ ակտիվության վրա (թերևս ոսկու մեծ քանակությունների դեպքում նկատվում է որոշ ակտիվացում):

Փորձ է արված ոսկու նման ռաննորմալ ազդեցությունը բացատրել նրանով, որ սովորական պայմաններում առաջացող էլեկտրոնային զուգերը քայքայվում են հիդրման պրոցեսում ի հաշիվ սեպտիայի մեծ զրական ջերմային էֆեկտի, և այդ պատճառով պալլադիումի կատալիտիկ ակտիվությունը մնում է անփոփոխ:

ЛИТЕРАТУРА

1. *B. Svensson*, Ann. d. Phys. **14**, 699 (1932); *E. Vogt*, Z. Electroch. **37**, 460 (1931).
2. *Я. Г. Дорфман, И. И. Кикоин*, Физика металлов. ГТТИ, Москва, 1934; *Я. Г. Дорфман*, Магнитные свойства и строение вещества. ГИТЛ, Москва, 1955, 275—277, 279, 282; *Mott, Jones*, The properties of Metals and Alloys. Oxford, 1936. *J. Lacher*, Proc. Roy. Soc. Ser. Mat. & Phys. A. **161**, 524 (1937).
3. *А. А. Алчуджан*, Докторская диссертация. Институт нефти, Москва, 1951.
4. *А. А. Алчуджан, Е. Т. Кристостурян*, Сб. научн. тр. ЕПИ, хим. серия **16**, 137 (1957).
5. *А. А. Алчуджан, Е. Т. Кристостурян*, Изв. АН АрмССР, ХН **10**, 333 (1957).
6. *А. А. Алчуджан, А. В. Фрост*, ЖФХ **28**, 1007 (1952); **28**, 1015 (1952); *А. А. Алчуджан*, ЖФХ **28**, 1591 (1952); **28**, 1600 (1952); **28**, 1730 (1952).
7. *Ж. Л. Верт, И. П. Твердовский*, ЖФХ **28**, 317 (1954).
8. *А. Саирег, D. D. Eley*, Trans. Farad. Soc. **8**, 172 (1950).
9. *А. Фаркас*, Ортоводород, параводород и тяжелый водород. ОНТИ, Москва, 1936, 51.
10. *В. Р. Жаркова, А. В. Фрост*, ЖОХ **8**, 584 (1950).
11. *А. А. Алчуджан, М. И. Инджикян*, ЖФХ, в печати (1959).