

А. А. Алчуджан и М. А. Мантикян

Исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования

Сообщение V. Исследование смешанных Pd—Pt-катализаторов на силикагеле

Серия работ по изучению активности многокомпонентных кристаллических и адсорбционных катализаторов, содержащих палладий и платину, нами начата с целью накопления экспериментального материала по изучению связи между магнитными и каталитическими свойствами катализаторов, так как, несмотря на определенные противоречия, такая связь несомненно существует. Действительно, являясь катализаторами в отношении гидрирования бензола, палладий и платина обладают свободными d-электронными зонами [1], вследствие чего, по мере растворения водорода в палладии [2], как и введения серебра, меди [3,4], золота [5] в палладий и золота в платину [6], парамагнитная восприимчивость их постепенно уменьшается и при определенном содержании этих добавок в соответствующих сплавах достигает нуля.

Работами нашей лаборатории было установлено, что по мере растворения водорода в палладии [7, 8] и увеличения содержания серебра [9] и меди [10] в нем, как и золота в платине [11], каталитическая активность этих систем при гидрировании бензола снижается и при содержании 65—70 ат. % H, Ag, Cu в Pd или Au в Pt также достигает нуля. Золото же, которое действует на магнитную восприимчивость палладия подобно серебру и меди, не дезактивирует его при той же реакции [12]. Уменьшение или полное исчезновение каталитической активности палладия и платины в указанных случаях следует объяснить заполнением s—d-электронных урочней этих металлов подобно тому, как объясняется исчезновение их парамагнетизма [13, 14].

Аналогичные исследования каталитической активности были проведены и на Pd—Ag [15], Pd—Au [16] и Pt—Ag [17] адсорбционных катализаторах в виде разведенных слоев на поверхности силикагеля.

Подобное поведение неактивных добавок (Ag, Cu, Au) побудило нас заняться изучением многокомпонентных катализаторов, содержащих два активных для данной реакции металла—палладий и платину, с целью исследования взаимного их влияния, особенно если иметь в виду, что магнитная восприимчивость Pd—Pt твердых растворов по мере увеличения содержания платины постепенно уменьшается и при содержании 65—70 ат. % Pt достигает определенного минимума [4, 18]. В литературе указывается на значительные затруднения в интерпретации изменения магнитной восприимчивости этой системы [13].

Изучение каталитических свойств системы Pd—Pt без носителя показало, что при постепенном увеличении платины в катализаторе каталитическая активность, уменьшаясь, достигает некоторого минимального значения и затем вновь возрастает [19]. Минимумом каталитической активности обладает катализатор с небольшим соотношением Pd:Pt, лежащим в пределах от 1:1 до 1:2. Полной взаимной дезактивации палладия и платины в этом случае обнаружить не удалось. Мы надеялись, что взаимовлияние палладия и платины более четко можно было бы обнаружить при нанесении их на носитель. Такое изучение было тем более интересным, что ранее нами было установлено резко различное действие одной и той же добавки (Ag, Au) на каталитическую активность палладия без носителя и на носителе [15, 16].

Результаты такого изучения приводятся ниже.

Экспериментальная часть*

Каталитическая активность смешанных Pd—Pt адсорбционных катализаторов, как и в случае Pd—SiO₂-катализатора, изучалась на примере гидрирования бензола, осуществленного струйным методом в цельнопаянной аппаратуре. Активность катализаторов выражалась в процентах гидрирования бензола в циклогексан. Применявшаяся аппаратура, исходные вещества, носитель, как и приготовление смешанных катализаторов методом совместной и последовательной адсорбции палладия и платины на силикагель, аналогичны описанным ранее [15].

Катализатор. Были приготовлены и испытаны Pd+Pt—SiO₂ адсорбционные катализаторы с различным содержанием палладия и платины в них. Для сравнения были приготовлены и подвергнуты испытанию также адсорбционные катализаторы, содержащие только палладий и только платину.

Исходными пропитывающими растворами для приготовления Pd+Pt—SiO₂-катализаторов служили химически чистые хлористый палладий и платинохлористоводородная кислота.

10 г химически чистого хлористого палладия промывались многократным декантированием дистиллированной водой, растворялись в 1 л воды и подкислялись соляной кислотой для предотвращения гидролиза. Концентрация палладия в растворе хлористого палладия определялась весовым путем. Полученный раствор имел титр $T_{Pd} = 0,00570$ г/мл.

Раствор платинохлористоводородной кислоты готовился по методу, описанному в работе [19]. Он имел титр $T_{Pt} = 0,004556$ г/мл.

Условия гидрирования бензола. Активность Pd—SiO₂-, Pt—SiO₂- и Pd+Pt—SiO₂-катализаторов изучалась при одинаковых условиях гидрирования бензола: при температуре 175°C, объемном соотношении H₂:C₆H₆=4:1 и скорости струи водорода $V_{H_2} = 2,04$ л/ч. Общее давление водорода, паров бензола и циклогексана равнялось 680 мм.

* В выполнении экспериментальной части приняли участие студенты А. Аюпян и С. Гукасян.

Для изучения активности Pd+Pt-SiO₂-катализаторов каждый раз бралось одинаковое число 2-ат. Pd+Pt-6,15·10⁻⁵ 2-ат. Они содержали Pd и Pt в соотношениях 10:1; 3:1; 2:1; 1:1 и 1:2 и были приготовлены совместным нанесением обоих компонентов на силикагель. Были испытаны также два образца катализаторов соотношением Pd:Pt=2:1, приготовленных последовательным нанесением сначала палладия, затем платины и наоборот, и по три образца Pd-SiO₂- и Pt-SiO₂-катализаторов, содержащих различные количества палладия и платины. Навески катализаторов во всех случаях брались в расчете на 3 г силикагеля. Подробные данные относительно состава всех изученных катализаторов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Состав и активность Pd-SiO₂, Pt-SiO₂ и Pd+Pt-SiO₂ адсорбционных катализаторов

№ кат-ров	Состав компонентов				Pd:Pt ато-мов	Порядок адсорбции Pd и Pt	Степень заполнения а. 10 ^{3*}	Устойчивая активность катализаторов в % гидрирования
	Pd		Pt					
	2-ат. а. 10 ⁵	вес. % от веса SiO ₂	2-ат. а. 10 ⁵	вес. % от веса SiO ₂				
62	6,15	0,22	—	—	—	—	1,914	19,69
63	4,62	0,16	—	—	—	—	1,392	12,73
64	4,10	0,14	—	—	—	—	1,218	11,62
65	—	—	6,15	0,40	—	—	1,950	100**
66	—	—	3,075	0,20	—	—	0,975	57,22
67	—	—	2,05	0,13	—	—	0,634	13,47
68	5,60	0,20	0,56	0,0336	10:1	совместный	1,918	18,05
69	4,62	0,16	1,54	0,10	3:1	совместный	1,879	5,82
70	4,10	0,14	2,05	0,13	2:1	совместный	1,852	1,65
71	3,075	0,11	3,075	0,20	1:1	совместный	1,949	44,70
72	2,05	0,07	4,10	0,26	1:2	совместный	1,877	74,88
73	4,10	0,14	2,05	0,13	2:1	снач. Pd, зат. Pt	1,852	15,89
74	4,10	0,14	2,05	0,13	2:1	снач. Pd, зат. Pt	1,852	14,38

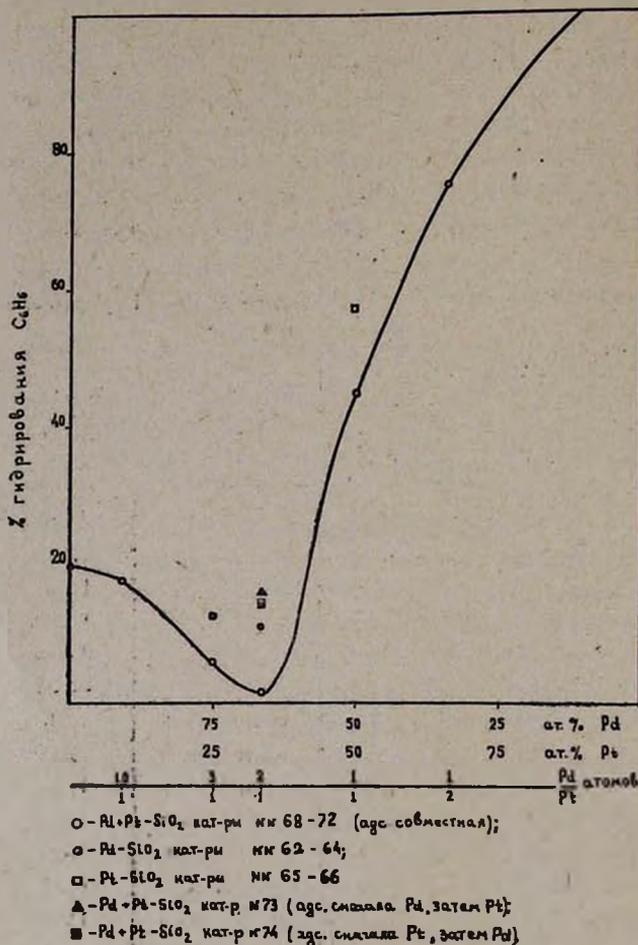
* Определялась, исходя из величины поверхности силикагеля и размеров атомов палладия и платины.

** Действительная активность не могла быть обнаружена, так как процент гидрирования достиг 100.

Результаты исследования и их краткое обсуждение

Для обнаружения взаимного влияния палладия и платины на поверхности силикагеля в виде разбавленных слоев были изучены активности Pd-SiO₂- и Pt-SiO₂ адсорбционных катализаторов в отдельности. На основании полученных данных подсчитана аддитивная активность названных катализаторов, т. е. сумма активностей таких количеств палладия и платины, которые содержатся в данном образце Pd+Pt-SiO₂-катализатора, полученного совместным нанесением компонентов на носитель, а затем выяснена зависимость активности их

от состава Pd + Pt—SiO₂-катализаторов (при одинаковой сумме 2-ат. Pd + Pt, но при изменяющихся отношениях Pd : Pt). Полученные результаты приведены в таблице 2 и в виде кривой на рисунке.



Зависимость каталитической активности Pd + Pt—SiO₂ адсорбционных катализаторов от их состава. Условия гидрирования: $t=175^{\circ}\text{C}$; $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_6=4:1$; $V_{\text{H}_2}=2,04$ л/ч.

Из кривой рисунка видно, что по мере увеличения содержания платины в Pd + Pt—SiO₂-катализаторах активность их уменьшается, при соотношении Pd : Pt = 2 : 1 достигает минимума и затем, по мере увеличения содержания платины, возрастает, как это имело место при применении этих же систем в кристаллическом виде [19]. Таким образом, установлено, что и на поверхности носителя происходит взаимное подавление активности двумя активными в отношении гидрирования бензола катализаторами.

Понижение активности при совместном нанесении компонентов

на поверхность носителя особенно четко видно из сопоставления данных таблицы 2. Наибольший эффект подавления активности имеет место в случае катализатора № 70 с соотношением Pd:Pt = 2:1. Если аддитивная активность взятых в отдельности палладия и платины равняется 25,09%, то при совместном нанесении этих же количеств указанных металлов активность равняется всего 1,65%, т. е. понижается

Таблица 2

Данные об активности Pd—SiO₂, Pt—SiO₂ и Pd+Pt—SiO₂ адсорбционных катализаторов

№ катализаторов	Состав компонентов				Аддитивная активность % гидр.	Активн. Pd+Pt—SiO ₂ при совм. нанесении в % гидр.
	Pd		Pt			
	з-ат. а · 10 ³	акт. % гид.	з-ат. а · 10 ³	акт. % гид.		
63,69	4,62	12,73	1,54	—	—	5,82
64,67,70	4,10	11,62	2,05	13,47	25,09	1,65
66,71	3,075	—	3,075	57,22	—	44,70

более, чем в 15 раз. Катализаторы с другим соотношением Pd:Pt ведут себя аналогично предыдущему, но с меньшим эффектом подавления. Это наглядно видно из рисунка, где черными кружками выражены активности Pd—SiO₂-катализаторов, содержащих такие количества палладия, какие содержатся в соответствующих Pd+Pt—SiO₂-катализаторах, а белыми квадратиками—активности Pt—SiO₂-катализаторов, содержащих такие количества платины, какие содержатся в соответствующих Pd+Pt—SiO₂-катализаторах.

Указанное выше взаимовлияние палладия и платины можно объяснить электронным взаимодействием платины и палладия. Так как минимумом каталитической активности обладает катализатор с соотношением Pd:Pt=2:1, следует полагать, что это связано с образованием каталитически неактивного интерметаллического соединения и эта фаза не содержит заметного избытка свободного палладия и платины, которые могли бы катализировать реакцию.

В предыдущих работах [15—17] было указано, что способ приготовления многокомпонентных адсорбционных катализаторов, т. е. порядок нанесения составных частей на носитель, является существенным для их активности. Нами изучались Pd+Pt—SiO₂-катализаторы, полученные последовательным нанесением сначала Pd, затем Pt и наоборот, при соотношении Pd:Pt=2:1 (катализаторы №№ 73 и 74). Активность их равна 15,89 и 14,38% соответственно. Как видно из приведенных данных, активность указанных катализаторов хотя и не очень близка к аддитивной активности (25,09%), все же заметно отличается от значения активности (1,65%) совместно нанесенного катализатора того же состава. Это можно объяснить тем, что при последовательном

нанесении платины и палладия лишь часть образует скопления с соотношением Pd : Pt близким к 2 : 1. В этом случае катализатор содержит значительные количества отдельных фаз палладия и платины, активных в отношении гидрирования бензола.

При совместном нанесении Pd и Pt на поверхность SiO_2 взаимное подавление активности Pd и Pt происходит значительно резче, чем это имело место в Pd-Pt-катализаторах без носителя [19].

Выводы

1. Исследованы каталитические свойства Pd—Pt-катализаторов в виде разведенных слоев на поверхности силикагеля на примере гидрирования бензола. Оба компонента являются каталитически активными в отношении указанной реакции. Катализаторы содержали 0,07—0,22 вес. % палладия и 0,0366—0,40 вес. % платины от веса SiO_2 . Соотношение Pd : Pt в этих катализаторах изменялось от 10 : 1 до 1 : 2. Степень заполнения поверхности SiO_2 находилась в пределах от 0,000634 до 0,001950.

2. Установлено, что по мере увеличения содержания платины в Pd-Pt— SiO_2 -катализаторах каталитическая активность их уменьшается, достигает минимума и затем, при относительно больших концентрациях платины, вновь возрастает.

3. Обнаружено явление подавления активности Pd— SiO_2 -катализатора в отношении гидрирования бензола каталитически активной для той же реакции платиной.

4. Отмечено, что наибольший эффект взаимного подавления активности имеет место в случае катализатора с соотношением Pd : Pt = 2 : 1.

5. Высказано предположение, что при таких небольших соотношениях Pd : Pt вследствие тесного электронного взаимодействия образуются интерметаллические соединения, имеющие незначительную каталитическую активность. Образование фазы Pd : Pt с соотношением 2 : 1 затрудняется при последовательном нанесении палладия и платины на поверхность носителя, вследствие чего образующиеся катализаторы обладают заметно высокой активностью.

6. При совместном нанесении платины и палладия на SiO_2 взаимное подавление активности происходит резче, чем это имеет место в платина-палладиевых катализаторах без носителя.

Ս. 2. Այլուրում եվ Մ. 2. Մանեիկյան

ՀԻԴՐՄԱՆ ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ ԽԱՌԸ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՅՅՈՒՆԸ

Հաղորդում V: Միլիկագելի վրա ադսորբցված Pd-Pt խառը կատալիզատորների ուսումնասիրությունը

Ա մ փ ո փ ու մ

Հայտնի է, որ Pd-Pt կարծր լուծույթների պարամագնիսականությունը պլատինի քանակի աճման հետ միասին նվազում է, 65—70 ատ. % Pt պարունակության դեպքում հասնում որոշ միներալ արժեքի, իսկ այնուհետև գործնականորեն մնում է հաստատուն: Նպատակ ունենալով բացահայտել այդ սիստեմների մագնիսական և կատալիտիկ հատկությունների հավանական կապը, ուսումնասիրվել էր նրանց կատալիտիկ ակտիվությունը բենզոլի հիդրոման պրոցեսում: Ցույց էր տրվել, որ Pt-ի քանակի աճման հետ միասին Pd-Pt բյուրեղային (առանց կրողի) կատալիզատորների կատալիտիկ ակտիվությունը նվազում է, հասնում նվազագույնի և այնուհետև նորից աճում: Pd:Pt հարաբերության ոչ մի արժեքի դեպքում այս սիստեմի ակտիվությունը լրիվ չէր ոչնչանում [19]:

Պլատինի ու պալադիումի փոխազդեցությունն ավելի ցայտուն կերպով բացահայտելու նպատակով սույլալ աշխատանքում ուսումնասիրված է սիլիկագելի վրա ադսորբցված Pd-Pt կատալիզատորների կատալիտիկ ակտիվությունը նույն ռեակցիայի ժամանակ: Երկու կոմպոնենտներն էլ լավ կատալիզատորներ են սույլալ պրոցեսի համար: Պալադիումի ու պլատինի ատոմական հարաբերությունը փոփոխվել է 10:1-ից մինչև 1:2, իսկ SiO₂-ի մակերեսի ժածկման աստիճանը՝ 0,000634-ից մինչև 0,001950:

Ցույց է տրված, որ Pd-Pt-SiO₂ կատալիզատորների ակտիվությունը պլատինի քանակի աճման հետ զուգընթաց նվազում է՝ հասնում համարյա դերոլի, և ապա՝ պլատինի համեմատաբար մեծ կոնցենտրացիաների դեպքում նորից աճում է: Հայտնաբերված է բենզոլի հիդրման պրոցեսի համար ակտիվ պլատին և պալադիում կատալիզատորների՝ Pd+Pt-SiO₂ փոխադարձ ակտիվազրկման երևույթ: Ակտիվության փոխադարձ ոչնչացման ամենամեծ էֆեկտը տեղի ունի Pd:Pt = 2:1 հարաբերության դեպքում:

Ենթադրվում է, որ նման հարաբերության դեպքում, էլեկտրոնային սերտ փոխազդեցության հետևանքով առաջանում են չնչին կատալիտիկ ակտիվություն ունեցող միջմիտաղական միացություններ: Այդպիսի ֆազի գոյացումը դժվարանում է SiO₂-ի վրա պալադիումի և պլատինի հաջորդական (ոչ համատեղ) նստեցմամբ և վերականգնմամբ ստացված կատալիզատորի դեպքում: Հավանաբար նրա մակերեսը պարունակում է բենզոլի հիդրման համար զգալի քանակներով ակտիվ պալադիումի և պլատինի ատոմներ: Ֆազեր, որի հետևանքով այդպիսի կատալիզատորները ցուցաբերում են զգալիորեն բարձր ակտիվություն: SiO₂-ի վրա պլատինի և պալադիումի համատեղ ադսորբցիայի ժամանակ ակտիվության փոխադարձ ոչնչացումը կատարվում է ավելի խիստ, քան այդ տեղի ունի Pd-Pt սիստեմում, առանց կրողի [19]:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. Селвуд, Магнетохимия. ИИЛ, Москва, 1958.
2. Biggs, Philos. Mag. **32**, 131 (1916); B. Svensson, Ann. der Phys. **18**, 299 (1933); A. Steverts, W. Danz, Z. phys. Chem. B, **38**, 61 (1937).
3. B. Svensson, Ann. der Phys. **14**, 699 (1932).
4. E. Vogt, H. Krüger, Ann. der Phys. **18**, 755 (1933).
5. E. Vogt, Z. Elektrochem. **37**, 460 (1931).
6. C. Johanson, I. Linde, Ann. der Phys. **5**, 762 (1930).
7. А. А. Алчуджан, А. В. Фрост, ЖФХ **28**, 1007, 1015 (1952).
8. А. А. Алчуджан, ЖФХ **28**, 1591, 1600, 1730 (1952).
9. А. А. Алчуджан, Е. Т. Кристостурян, Сб. научных трудов ЕПИ им. К. Маркса **18**, 137 (1957).
10. А. А. Алчуджан, Е. Т. Кристостурян, Изв. АН АрмССР, ХН **10**, 333 (1957).
11. А. А. Алчуджан, М. А. Инджикян, ЖФХ **33**, 983 (1959).
12. А. А. Алчуджан, Е. Т. Кристостурян, Изв. АрмССР, ХН **12**, 305 (1959).
13. Я. Г. Дорфман, Магнитные свойства и строение вещества. ГИТТЛ, Москва, 1955.
14. Я. Г. Дорфман, И. И. Кикоин, Физика металлов. ГИТТЛ, Москва, 1934; Mot', Jones, The properties of Metals and Alloys. Oxford, 1936; I. Lacher, Proc. Roy. Soc. Ser. Mat. a Phys. A, **161**, 524 (1937).
15. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ **33**, 780, 1691 (1959).
16. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, Изв. АН АрмССР, ХН **12**, 153 (1959).
17. А. А. Алчуджан, А. М. Багдасарян, Изв. АН АрмССР, ХН **12**, 233 (1959).
18. E. Vogt, Ann. der Phys. **5**, 1 (1932).
19. А. А. Алчуджан, М. А. Инджикян, ЖФХ **33**, 1467 (1959).