

А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян и А. М. Айказян

Исследование смешанных адсорбционных катализаторов дегидрирования

III. Pd—Au/SiO₂ как катализатор дегидрирования циклогексана

В предыдущих работах [1, 2] исследована каталитическая активность Pd/SiO₂ [1] и Pd—Ag/SiO₂ [2] смешанных адсорбционных катализаторов при дегидрировании циклогексана.

Представляло интерес изучить также влияние золота на каталитическую активность нанесенного на силикагель палладия при той же реакции и сопоставить результаты с данными по изучению гидрирования бензола как на Pd—Au/SiO₂-, так и на металлическом Pd—Au-катализаторе [3—5]. В этих работах показано, что введение золота в металлический палладий и в Pd/SiO₂-катализатор, содержащий 1,0% палладия от веса SiO₂, практически не дезактивирует палладий в отношении реакции гидрирования бензола. А в случае адсорбционных катализаторов, содержащих 0,2% палладия от веса SiO₂ и приготовленных совместным нанесением палладия и золота на поверхность носителя, активность их по мере увеличения содержания золота сначала даже возрастает, достигая максимума, а затем снижается.

Литературные данные по исследованию каталитических свойств системы Pd—Au немногочисленны. Исследуя кинетику реакции превращения *орто-пара*-водорода на указанных сплавах, Купер и Элей [6] показали, что энергия активации реакции, остающаяся неизменной вплоть до 60%-ного содержания золота в сплаве, резко возрастает в точке, соответствующей полному заполнению d-полосы сплава электронами. Согласно Борескову [7], добавление к палладию до 60% золота существенно не меняет его каталитической активности и энергии активации в отношении реакции окисления водорода и сернистого газа. Зубович [8—11] показал, что при разложении перекиси водорода [8, 10] и восстановлении *m*-нитрофенола [9, 11] с участием Pd—Au-катализаторов как на сульфатах [8, 9], так и на карбонатах [10, 11] щелочноземельных металлов максимум активности практически совпадает с образованием структур PdAu₂ (66,7 ат. % золота). Твердовским и другими показано, что скорость реакций каталитического гидрирования и электрохимического восстановления малеиновой кислоты [12], *m*-нитрофенола [13] и разложения перекиси водорода [14] на сплавах Pd—Au остается постоянной, начиная от чистого палладия вплоть до 60—65 ат. % золота. Для контактов, содержащих больше 60% золота, константы скорости реакций монотонно падают, а энергии активации реакций гидрирования малеиновой кислоты [12] и разложения перекиси водорода [14], остающиеся неизменными до указанного

состава, резко возрастают. Введение золота в палладий монотонно снижает скорость процесса разложения гипофосфита натрия, не меняя энергию активации реакции [14].

Согласно вышеприведенным данным, вид зависимости каталитических свойств сплавов Pd—Au от состава в основном определяется типом реакции, причем критическая точка соответствует полному заполнению d-полосы сплава. Однако в случае разложения муравьиной кислоты как в газовой [15,16], так и в жидкой [17] фазах наблюдается сдвиг этой критической точки. Элей [15], исходя из данных Люли, указал, что при увеличении содержания золота выше 30% происходит возрастание энергии активации, хотя в этом случае еще имеется значительное число незаполненных уровней в d-зоне. Аналогичные данные получили Элей и Люэтик [16], наблюдавшие рост энергии активации в сплавах, содержащих более 40% золота. Авторы полагают, что это различие обусловлено различным числом вакантных мест в d-зоне, необходимых для образования активированного комплекса. Примерно такие же результаты обнаружены недавно при исследовании каталитической активности дисперсных сплавов Pd—Au, высаженных на активированном угле, по отношению к реакции распада муравьиной кислоты в жидкой фазе [17]. В интервале составов от 7 до 45% золота наблюдается постоянство значений скоростей разложения. Энергия активации реакции распада при переходе к сплавам с большим содержанием золота резко возрастает.

Методика экспериментов и опытные данные

Метод изучения активности Pd—Au/SiO₂ адсорбционных катализаторов дегидрирования, аппаратура, исходные вещества, носитель и метод приготовления катализаторов совместным и последовательным нанесением палладия и золота на силикагель были такими же, что и в предыдущих случаях [1, 2, 18, 19]. Для приготовления катализаторов применялись растворы химически чистых хлористого палладия с титром T_{Pd} 0,00588 г/мл и золотохлористоводородной кислоты с титром T_{Au} 0,009888 г/мл. Активность палладиевых и Pd—Au/SiO₂ адсорбционных катализаторов изучалась при одинаковых условиях дегидрирования циклогексана: при 320°C и скорости подачи циклогексана 0,2 мл/мин.

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

Катализаторы первой, второй и третьей серий содержали 1,0% палладия от веса SiO₂ и переменные количества золота. Все катализаторы первой серии готовились совместной адсорбцией. Один из них содержал только палладий, а остальные—соответственно 33,3; 66,7 и 85,7 ат. % золота от суммы палладия и золота. Для изучения

активности брались навески катализаторов в расчете на 0,25 г силикагеля. Так как активность катализаторов всех серий в процессе дегидрирования падает, за меру активности, как и раньше [2], принимались начальные проценты дегидрирования. Заполнение поверхности катализаторов данных серий составляло для катализатора, содержащего только палладий (1,0% от веса SiO_2), — 0,0087, а при наибольшем содержании золота (1,0% палладия от веса SiO_2 ; $\text{Pd}:\text{Au} = 1:6$) — 0,0663.

Результаты изменения активности по мере увеличения процентного содержания золота в катализаторах данной серии представлены на рисунке. Как видно из прямой 1 этого рисунка, по мере увеличения содержания золота активность катализатора при дегидрировании циклогексана несколько уменьшается. Золото влияет на сравнительно концентрированные слои палладия (1,0% палладия от веса SiO_2) так же, как и в случае гидрирования бензола (сравнить прямую 1 с прямой 1 на рисунке в работе [3]).

Вторая и третья серии катализаторов отличались от предыдущей только тем, что готовились последовательной адсорбцией обоих компонентов на носитель, причем после адсорбции и восстановления одного компонента на этом же препарате адсорбировался и также восстанавливался другой компонент. Катализаторы второй серии были получены последовательной адсорбцией и восстановлением сначала соли золота и затем палладия, а третьей серии — наоборот. Катализаторы каждой из этих серий содержали соответственно 33,3; 66,7 и 85,7 ат. % золота от суммы палладия и золота при постоянном количестве палладия. Навески катализаторов в обоих случаях брались в расчете на 0,25 г силикагеля.

Исследования показали, что золото в этих случаях заметно не подавляет активности палладия (см. прямую 1 рисунка), как это было обнаружено и в случае гидрирования бензола [3].

Катализаторы четвертой, пятой и шестой серий содержали 0,2% палладия от веса SiO_2 и переменные количества золота. Катализаторы четвертой серии готовились методом совместной адсорбции палладия и золота. Один из них содержал только палладий, а остальные — соответственно 20,0; 50,0; 66,7; 85,7 и 94,7 ат. % золота от

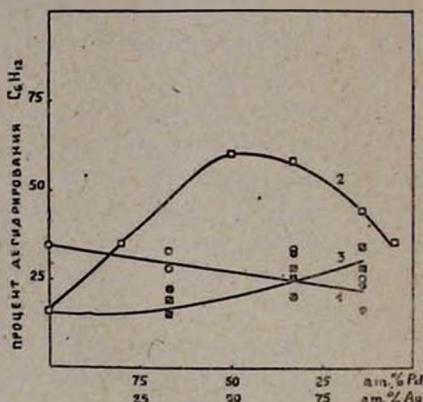


Рис. Зависимость активности $\text{Pd}-\text{Au}/\text{SiO}_2$ адсорбционных катализаторов от их состава. \circ — 1% Pd от веса SiO_2 (адс. совместная), \square — 1% Pd от веса SiO_2 (адс. сначала Au, затем Pd), \bullet — 1% Pd от веса SiO_2 (адс. сначала Pd, затем Au), \square — 0,2% Pd от веса SiO_2 (адс. совместная), \square — 0,2% Pd от веса SiO_2 (адс. сначала Au, затем Pd), \blacksquare — 0,2% Pd от веса SiO_2 (адс. сначала Pd, затем Au).

суммы палладия и золота при постоянном количестве палладия. Навески катализаторов брались в расчете на 1 г силикагеля. Степень заполнения катализатора, содержащего только 0,2% палладия от веса SiO₂, составляла 0,00174, а при максимальном заполнении золотом (0,2% палладия от веса SiO₂; Pd : Au = 1 : 18) — 0,03630.

Кривая 2 рисунка показывает, что по мере увеличения содержания золота активность Pd—Au/SiO₂ адсорбционных катализаторов данной серии возрастает, при соотношении Pd : Au = 1 : 1 достигает максимума (возрастание активности примерно в 3,7 раза), а затем уменьшается. Как было показано ранее, аналогичное, но более резкое возрастание активности, максимум которого приходился на те же соотношения Pd : Au, было обнаружено и в случае гидрирования бензола [3].

Пятая серия катализаторов была получена последовательной адсорбцией и восстановлением сначала соли золота и затем палладия, а шестая серия — наоборот. Катализаторы каждой из этих серий содержали соответственно 33,3; 66,7 и 85,7 ат. % золота от суммы палладия и золота. Навески катализаторов в обоих случаях брались в расчете на 1 г силикагеля.

Изменения активности катализаторов пятой и шестой серий в зависимости от содержания в них золота показаны кривой 3 рисунка. Из этой кривой видно, что при последовательном нанесении на SiO₂ золота, затем палладия или наоборот Pd/SiO₂-катализатор по мере увеличения содержания золота активируется сравнительно слабо. Такая же зависимость была отмечена для этих катализаторов и при гидрировании бензола [3].

Обсуждение результатов

Экспериментальные данные показывают, что системы Pd—Au/SiO₂ в каталитическом отношении ведут себя одинаково как в случае реакции гидрирования бензола, так и при дегидрировании циклогексана.

Ранее было показано, что в случае введения серебра как в металлический палладий при гидрировании бензола [4], так и в состав адсорбционных катализаторов (в случае относительно большого заполнения поверхности SiO₂ палладием — 1,0% палладия от веса SiO₂) при гидрировании бензола [18] и дегидрировании циклогексана [2] наблюдается симбатное изменение каталитических и магнитных свойств этих катализаторов. Однако если введение золота в палладий, подобно серебру, снижает парамагнетизм палладия и при содержании примерно 55 ат. % золота в Pd—Au твердом растворе [20] сводит его к нулю, то каталитическая активность палладия золотом или не подавляется (металлический Pd—Au при гидрировании бензола [5]), или понижается очень незначительно (адсорбционные Pd—Au/SiO₂-катализаторы при гидрировании бензола [3] и дегидрировании циклогексана). Такое постоянство активности Pd—Au каталитических систем на всем участке составов, начиная от чистого палладия вплоть до 60—65 ат. % золота,

было отмечено и другими авторами [7, 12—14, 17]. Как одно из возможных объяснений такого поведения катализаторов нами [4, 5] было высказано предположение, что электронные пары, образующиеся за счет спаривания электронов палладия и золота и приводящие к снижению парамагнетизма палладия, при гидрировании бензола распариваются за счет большой теплоты реакции. Это, по-видимому, особенно легко происходит в случае Pd—Au. И это не удивительно, имея в виду особое положение золота среди элементов своей подгруппы. Его первый ионизационный потенциал выше (9,25 эв), чем у серебра (7,54 эв), и это, вероятно, отрицательно отражается на способности золота, по сравнению с серебром, образовывать с электронами других элементов, например палладия, электронные пары. Можно предположить, что и в случае дегидрирования циклогексана образование электронных пар затруднено.

Здесь уместно вспомнить и о том, что, возможно, влияние электронной структуры на каталитическую активность не ограничивается лишь участием d-полосы сплава. Тот факт, что золото, имея заполненную d-полосу, проявляет каталитическую активность в отношении некоторых реакций, объясняется в литературе частично заполненной s-полосой [21, 22]. Данные по растворимости водорода сплавами Pd—Au [23] допускают возможность участия s-электронов сплава в образовании связи между водородом и сплавом, т. к. при содержании 55—60% золота в Pd—Au-сплаве растворение водорода вследствие заполнения d-полосы палладия должно было прекратиться, между тем оно продолжается даже в Pd—Au-сплавах, содержащих значительно большее количество золота. Возможно, лишь частичным заполнением s-полосы и объясняется каталитическая активность сплавов, содержащих более 60% золота, т. е. имеющих уже заполненную d-полосу, но продолжающих проявлять активность в отношении реакции каталитического гидрирования и электрохимического восстановления малеиновой кислоты [12], гидрирования бензола [3—5] и дегидрирования циклогексана.

Важно отметить, что, по предположениям Андерсона и Кембола [24], основывающимся на ряде экспериментальных работ, серебро, медь и золото при высоких температурах ускоряют реакции, катализируемые переходными металлами при низких температурах. Из этого можно сделать вывод, что при этом действуют неспаренные электроны этих металлов, и следовательно, вероятно, при высоких температурах электроны этих металлов могут не спариваться с d-электронами палладия. Таким образом, в определенных условиях может не наблюдаться симбатности между изменением активности и парамагнетизма при добавлении серебра, меди и золота к палладию, что и наблюдается нами в случае введения золота в палладий.

Выводы

1. На примере дегидрирования циклогексана изучена каталитическая активность Pd—Au/SiO₂ адсорбционных катализаторов, содержащих 1,0 и 0,2% палладия от веса SiO₂ и переменные количества золота. Отношение Pd: Au менялось в пределах от 4:1 до 1:18 при крайних степенях заполнения поверхности SiO₂ от 0,00174 до 0,0663.

2. Показано, что введение золота при относительно больших содержаниях палладия на SiO₂ (1,0% палладия от веса SiO₂), независимо от метода нанесения палладия и золота на поверхность носителя, мало влияет на активность адсорбционного катализатора.

3. Установлено, что в случае адсорбционных катализаторов, содержащих 0,2% палладия от веса SiO₂ и приготовленных совместным нанесением палладия и золота на поверхность носителя, активность их по мере увеличения содержания золота сначала возрастает, достигая максимума, а затем снижается. При последовательном же нанесении на SiO₂ золота, а затем палладия или наоборот катализатор активизируется сравнительно незначительно.

4. Сделано предположение, что отсутствие дезактивации палладия золотом можно объяснить затрудненностью спаривания электронов золота с электронами палладия при высоких температурах.

5. Полученные данные сопоставлены с данными изучения таких же катализаторов в реакции гидрирования бензола.

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Кафедра общей и аналитической химии

Поступило 6 II 1964

Ս. Հ. Ալուշյան, Մ. Հ. Մանթիկյան և Ա. Մ. Հայկազյան

ԴԵԶԻԴՐՄԱՆ ԽԱՌԸ ԱԴՍՈՐԲԻՈՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

III. Pd—Au/SiO₂ որպես ցիկլոհեքսանի դեհիդրման կատալիզատոր

Ա մ փ ո փ ո ի մ

Ուսումնասիրված է Pd—Au/SiO₂ ադսորբցիոն կատալիզատորների կատալիտիկ ակտիվությունը ցիկլոհեքսանի դեհիդրման պրոցեսում: Տարբեր սերիաների կատալիզատորները պարունակել են SiO₂-ի կշռի 1,0 և 0,2%-ի չափով պալադիում և ոսկու փոփոխական քանակներ ու պատրաստվել են SiO₂ վրա ինչպես համատեղ, այնպես էլ հաջորդաբար ադսորբցիալի ենթարկված պալադիումի և ոսկու աղերի վերականգնմամբ: Պալադիումի և ոսկու ատոմական հարաբերությունը փոփոխվել է 4:1-ից մինչև 1:18, իսկ SiO₂-ի մակերեսի ծածկման աստիճանը՝ 0,00174-ից մինչև 0,0663:

Ուսումնասիրությունները ցույց տվեցին, որ SiO₂-ի կշռի 1,0% չափով պալադիում պարունակող կատալիզատորների դեպքում ոսկու փոփոխական քանակները, անկախ ադսորբցիոն կատալիզատորի պատրաստման եղանակից, նրանց ակտիվության վրա քիչ են ազդում:

Известия XVII, 4—2



SiO_2 -ի վրա պալադիումի և ոսկու համատեղ ադսորբցիայով պատրաստված և SiO_2 -ի կշռի 0,2% պալադիում պարունակող կատալիզատորների ակտիվությունը ոսկու պարունակության անման զուգընթաց, նախ անում է, $\text{Pd} : \text{Au} = 1 : 1$ դեպքում հասնում առավելագույնի (աճը 3,7 անգամ), և ապա նորից նվազում, իսկ կոմպոնենտների հաշորդական ադսորբցիայով պատրաստված (սկզբում Au, հետո Pd կամ ընդհակառակը) կատալիզատորները ոսկու ադրեցությունը ակտիվանում են համեմատաբար աննշան չափով:

Ենթադրվում է, որ ոսկու ադրեցության տակ պալադիումի ակտիվության նվազման բացակայությունը կարելի է բացատրել բարձր ջերմաստիճաններում պալադիումի էլեկտրոնների հետ ոսկու էլեկտրոնների զուգավորման դժվարությամբ:

Ստացված արդյունքները համեմատված են բենզոլի հիդրման նկատմամբ նման կատալիզատորների ուսումնասիրության տվյալների հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, А. М. Айказян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 303 (1963).
2. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, А. М. Айказян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 315 (1963).
3. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 153 (1959).
4. А. А. Алчуджан, Е. Т. Крестостурян, М. А. Инджикян, М. А. Мантикян, Ю. П. Симанов, Катализ в высшей школе (вып. I, часть 2). МГУ, Москва, 1962, 128; Юбилейный сборник научных трудов ЕПИ им. К Маркса. 1961, 251.
5. А. А. Алчуджан, Е. Т. Крестостурян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 305 (1959).
6. А. Couper, D. D. Eley, Disc. Farad. Soc. 8, 172 (1950).
7. G. K. Boreskov, J. chim. phys. 51, 759 (1954); Г. К. Боресков, Гетерогенный катализ в химической промышленности. ГХИ, Москва, 1955, 5; М. Г. Слинько, там же, 326.
8. И. А. Зубович, ЖФХ 29, 917 (1955).
9. И. А. Зубович, ЖФХ 29, 1696 (1955).
10. И. А. Зубович, ЖФХ 31, 61 (1957).
11. И. А. Зубович, ЖФХ 31, 589 (1957).
12. И. А. Мосевич, И. П. Твердовский, Ж. Л. Верт, Труды ГИПХ 48, 176 (1960).
13. И. А. Мосевич, И. П. Твердовский, Ж. Л. Верт, Труды ГИПХ 48, 184 (1960).
14. И. А. Мосевич, И. П. Твердовский, Ж. Л. Верт, Труды ГИПХ 48, 191 (1960).
15. Д. Д. Эльвй, Катализ. Труды первого международного конгресса. ИЛ, Москва, 1960, 785.
16. D. D. Eley, P. Luetic, Trans. Farad. Soc. 53, 1483 (1957).
17. Ж. Л. Верт, И. А. Мосевич, Труды ГИПХ 49, 244 (1962).
18. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ 33, 780 (1959).
19. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ 33, 1691 (1959).
20. E. Vogt, H. Krüger, Ann. Physik. 18, 755 (1933).
21. G.-M. Schwab, Chimica e Industria 35, 810 (1953).
22. J. Brihta, P. Luetic, Croat. chim. acta 29, 419 (1957).
23. И. А. Мосевич, И. П. Твердовский, Ж. Л. Верт, Труды ГИПХ 42, 199 (1959).
24. Дж. Андерсон, Ч. Кембол, Катализ. Труды первого международного конгресса. ИЛ, Москва, 1960, 63.