

УДК 541.128+542.941.7+546.74+5-6.98

А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян и М. М. Ахвердян

## Исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования

### VI. Исследование смешанных Pd—Ni- катализаторов на силикагеле

Нами описаны результаты изучения каталитической активности Pd—Ag/SiO<sub>2</sub> [1], Pd—Au/SiO<sub>2</sub> [2], Pd—Pt/SiO<sub>2</sub> [3] и Pt—Ag/SiO<sub>2</sub> [4] адсорбционных катализаторов в отношении реакции гидрирования бензола. Кроме изучения активности указанных катализаторов, содержащих диамагнитные (серебро и золото) и парамагнитный (платина) металлы в паре с парамагнитным металлом (палладий) на поверхности силикагеля, определенный интерес представляло гидрирование бензола на катализаторах, содержащих парамагнитный металл (палладий) в паре с ферромагнитным, в обычных условиях, металлом (никель). Это тем более интересно, так как для данной реакции оба они каталитически активны.

### Методика экспериментов

Каталитическая активность смешанных Pd/SiO<sub>2</sub>, Ni/SiO<sub>2</sub> и Pd—Ni/SiO<sub>2</sub> адсорбционных катализаторов изучалась на примере гидрирования бензола, осуществленного струйным методом в цельнопаяной аппаратуре. Активность катализаторов выражалась в процентах гидрирования бензола в циклогексан. Аппаратура, исходные вещества, носитель и метод приготовления смешанных катализаторов совместной адсорбцией палладия и никеля на силикагеля аналогичны описанным ранее [1].

*Условия гидрирования бензола* при изучении активности катализаторов были одинаковы: температура 175°, объемное соотношение H<sub>2</sub>:C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>=4:1 и скорость струи водорода  $v_{H_2}$ =1,75 л/час. Общее давление водорода, паров бензола и циклогексана 680 мм.

*Катализаторы.* Исходными веществами для приготовления Pd—Ni/SiO<sub>2</sub>-катализаторов служили аммиакат палладия [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и муравьинокислый никель.

Титр раствора аммиаката палладия, приготовленного по описанному методу [1], равнялся  $T_{Pd}$ —0,00296 г/мл.

Раствор соли никеля получали растворением чистого муравьинокислого никеля в бидистилляте. Его титр определяли весовым методом, применяя в качестве осадителя спиртовый раствор диметилглиоксима. Из 20 мл раствора муравьинокислого никеля было осаждено 0,0583 г никеля в виде красного осадка диметилглиоксима никеля, что составляло 0,00291 г никеля в одном мл раствора.

Все испытанные адсорбционные катализаторы (№№ 75—79) содержали  $6,15 \cdot 10^{-5}$  г-ат. палладия и переменные количества никеля. Катализатор № 75 содержал только палладий, а №№ 76—79, приготовлены совместным нанесением палладия и никеля на силикагель, соответственно от 20,0 до 66,7 ат. % никеля от суммы палладия и никеля. Был испытан также катализатор № 80, содержащий только  $6,15 \cdot 10^{-5}$  г-ат. никеля. Подробные данные относительно состава и устойчивой активности всех изученных катализаторов приведены в таблице. Навески катализаторов во всех случаях брались из расчета на 3 г силикагеля. Степень заполнения поверхности  $\text{SiO}_2$  находилась в пределах от 0,00158 до 0,005074. Последняя определялась из величины поверхности силикагеля ( $380 \text{ м}^2/\text{г}$ ), размеров атомов палладия ( $d = 2,75 \text{ \AA}$ ) и никеля ( $d = 2,49 \text{ \AA}$ ), принимая одноатомное распределение вещества на поверхности.

Таблица

Состав и активность Pd—Ni/SiO<sub>2</sub> адсорбционных катализаторов

№ катализаторов	Состав (% к SiO <sub>2</sub> )				Соотношение атомов Pd и Ni	Степень заполнения $\alpha \cdot 10^3$	Устойчивая активность катализаторов в % гидрирования
	палладий		никель				
	вес. % от SiO <sub>2</sub>	ат. %	вес. % от SiO <sub>2</sub>	ат. %			
75		100,0	—	—	—	1,914	18,5
76		80,0	0,03	20,0	4:1	2,309	10,0
77	0,22	57,0	0,09	43,0	4:3	3,099	6,5
78		50,0	0,12	50,0	1:1	3,494	6,0
79		33,3	0,24	66,7	1:2	5,074	3,0
80	—	—	0,12	100,0	—	1,580	1,0

### Результаты и их обсуждение

Как показывают кривые 1—6 рисунка 1, катализаторы №№ 75—80 практически сразу приобретали устойчивую активность. Согласно данным рисунка 2, по мере увеличения процентного содержания никеля в этих катализаторах активность их непрерывно уменьшается. Таким образом, установлено, что под влиянием никеля происходит подавление активности палладиевого катализатора, хотя чистый никель в количествах, содержащихся в смешанных катализаторах, почти не проявляет активности (катализатор № 80).

Палладий и никель образуют непрерывный ряд твердых растворов [5]. Палладий, растворяясь в никеле до 20%, не изменяет момента насыщения никеля. Это объясняют тем, что палладий в данном случае обладает, как никель, магнитным моментом, равным 0,6 борновским магнетонам. Увеличение концентрации палладия влечет за собой уменьшение магнитного момента, что можно объяснить уменьшением однозарядных ионов никеля  $\text{Ni}^+$  в сплаве [6]. Так или иначе,

видимо, при образовании Ni—Pd-сплавов происходит частичное спаривание d-электронов этих металлов, сопровождающееся уменьшением магнитного момента сплава.

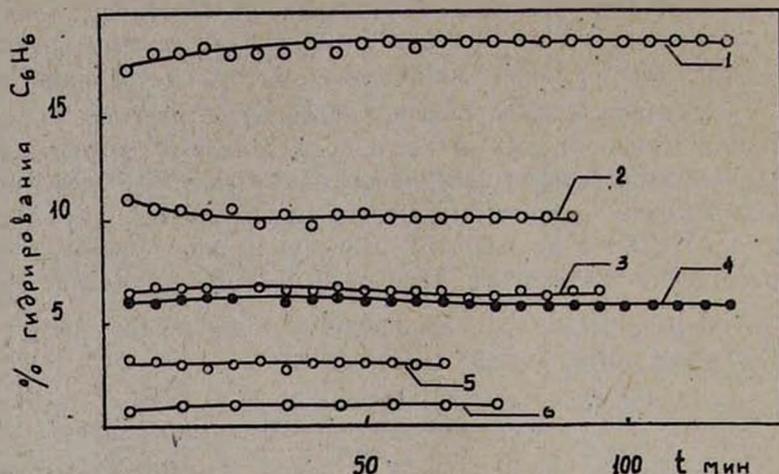


Рис. 1. Зависимость каталитической активности Pd—Ni/SiO<sub>2</sub> адсорбционных катализаторов от времени. 1—6 катализаторы №№ 75—80 соответственно.

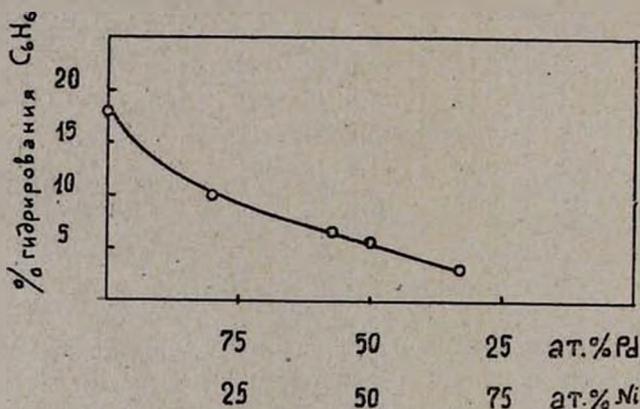


Рис. 2. Зависимость каталитической активности Pd—Ni/SiO<sub>2</sub> адсорбционных катализаторов №№ 75—79 от состава.

Так как размеры частичек никеля, нанесенного на носитель в виде разряженных слоев, не могут быть настолько большими, чтобы содержать устойчивые домены, в таком состоянии никель не должен обладать ферромагнетизмом и обладает так называемым сверхпарамагнетизмом [7]. Возможно, что в случае нанесения палладия и никеля на SiO<sub>2</sub> имеет место электронное взаимодействие между ними и неспаренные d-электроны палладия переходят на d-уровни никеля. В этом случае, по мере увеличения содержания никеля в Pd—Ni/SiO<sub>2</sub>-катализаторах, активность последних должна уменьшаться, как нами и было установлено. При этом принимается, что катализ связан с не-

спаренными d-электронами. Это малоизученная область катализа, исследование которой даст возможность выяснить, почему в обычных условиях ферромагнитное вещество может подавить каталитическую активность парамагнитного вещества.

### В ы в о д ы

Исследованы каталитические свойства сложных адсорбционных катализаторов, состоящих из парамагнитного палладия и ферромагнитного в обычных условиях никеля, нанесенных на  $\text{SiO}_2$ .

Несмотря на то, что палладий и никель активны в отношении гидрирования бензола, активность Pd—Ni/ $\text{SiO}_2$ -катализаторов по мере увеличения содержания никеля снижается.

Предполагается, что это явление связано со спариванием d-электронов никеля и палладия.

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса  
Кафедра общей и аналитической химии

Поступило 6 VI 1964

Ս. Հ. ՅԼԻՆՉՅԱՆ, Մ. Հ. ՄՊԵՏԻԿՅԱՆ և Մ. Մ. ՀԱԽՎԻՐՅԱՆ

## ՀԻԴՐՄԱՆ ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ ԽԱՌԸ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՌԵՍՈՒՆԱՍԻՐՈՒՅՑՈՒՆԸ

VI. Սիլիկազեի վրա ադսորբցված Pd—Ni խառը կատալիզատորների ուսումնասիրությունը

### Ա մ փ ո փ ո լ ո մ

Ուսումնասիրված են սիլիկազեի վրա ադսորբցված պարամագնիսական պալադիում և սովորական պայմաններում ֆերոմագնիսական նիկել պարունակող խառը ադսորբցիոն կատալիզատորների հատկությունները:

Ցույց է տրված, որ բենզոլի հիդրման պրոցեսում նիկելի քանակության աճմանը զուգընթաց Pd—Ni/ $\text{SiO}_2$  կատալիզատորների ակտիվությունը նվազում է, մինչդեռ հայտնի է, որ ինչպես պալադիումը, այնպես էլ նիկելը, լավ կատալիզատորներ են տվյալ պրոցեսի համար: Ենթադրվում է, որ Pd—Ni/ $\text{SiO}_2$  կատալիզատորների ակտիվության փոփոխության նման ընթացքը նիկելի և պալադիումի d-էլեկտրոնների զուգակցման հետևանք է:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ 33, 780, 1691 (1959).
2. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 153 (1959).
3. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 307 (1960).
4. А. А. Алчуджан, А. М. Багдасарян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 233 (1959).
5. F. Heinrich, Z. anorg. Chem. 83, 322 (1913); А. Т. Григорьев, Изв. института платины АН СССР 9, 13 (1932); С. Sadron, Ann. Phys. 17, 416 (1932); L. Neel, Ann. Phys. 18, 94 (1932); С. Язлев, ЖНХ 5, 2446 (1960).
6. С. Sadron, Ann. Phys. 17, 371 (1932); E. C. Stoner, Magnetism and Matter. Methuen and Co., London, 1934.
7. L. Neel, C. r. 228, 664 (1949); С. P. Bean, J. Appl. Phys. 26, 1381 (1955); П. Селвуд, Магнетохимия. ИЛ, Москва, 1958, 403.