

## ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ АДСОРБЦИОННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

### VIII. АКТИВНОСТЬ СМЕШАННЫХ АДСОРБЦИОННЫХ Pd—Ag/C КАТАЛИЗАТОРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ НАНЕСЕНИЯ Pd и Ag

А. А. АЛЧУДЖАН, А. Ш. ГРИГОРЯН и М. А. МАНТИКЯН

Исследована активность смешанных адсорбированных на угле Pd—Ag катализаторов в зависимости от последовательности адсорбции палладия и серебра. Показано, что активность катализаторов зависит от порядка нанесения на поверхность угля палладия и серебра. Установлено, что при нанесении на уголь сначала Ag, затем Pd активность катализаторов, по мере увеличения содержания серебра, как и в случае совместной адсорбции Pd и Ag, сначала остается постоянной, затем возрастает и, достигая максимума, снижается. Обнаружено, что при нанесении на уголь сначала Pd, затем серебра у катализаторов с большим содержанием палладия по мере увеличения содержания серебра активность сначала снижается, затем возрастает достигает некоторого небольшого максимума, после чего снижается. При малых же содержаниях палладия добавление серебра монотонно снижает активность катализатора.

Предположено, что наблюдаемые явления связаны с различием скоростей осаждения солей палладия и серебра в зависимости от их концентрации в растворе. Сделана попытка объяснить ход изменения активности катализаторов от состава. Показано, что значительную роль в формировании этих катализаторов и их активности играет род носителя (SiO<sub>2</sub>, C и т. д.).

В предыдущей работе [1] были изложены результаты изучения адсорбированных на поверхности активированного угля Pd—Ag катализаторов. Палладий и серебро наносились на поверхность угля совместной адсорбцией их солей. Количество палладия на угле сохранялось постоянным, а серебра — менялось. Активность катализаторов изучалась на примере гидрирования бензола.

Цель настоящей работы — выяснить влияние серебра на активность Pd/C катализаторов при изменении способа приготовления Pd—Ag/C катализаторов, например, путем последовательного нанесения Pd и Ag на уголь в одном случае сначала Pd, затем Ag, в другом — наоборот, что помогло бы уточнить влияние носителя.

#### Экспериментальная часть

Катализаторы готовились так, как и в [1], по способу, подробно описанному в [2]. Сначала адсорбировался один компонент (Pd или Ag в виде соли), который восстанавливался в токе водорода в тече-

ние 3 часов при температуре  $250^{\circ}\text{C}$ ; затем адсорбировался другой компонент, который также восстанавливался (за исключением катализаторов нятой серии, где палладий адсорбировался на Ag/C без предварительного восстановления серебра).

Активность катализаторов изучалась на примере гидрирования бензола в тех же условиях, что и в предыдущей работе [1].

*Катализаторы, полученные путем последовательного нанесения сначала Ag, а затем Pd. Катализаторы четвертой серии, полученные адсорбцией и восстановлением сначала соли серебра, а затем палладия, пронумерованные №№ 30—37 и содержащие 0,2%*

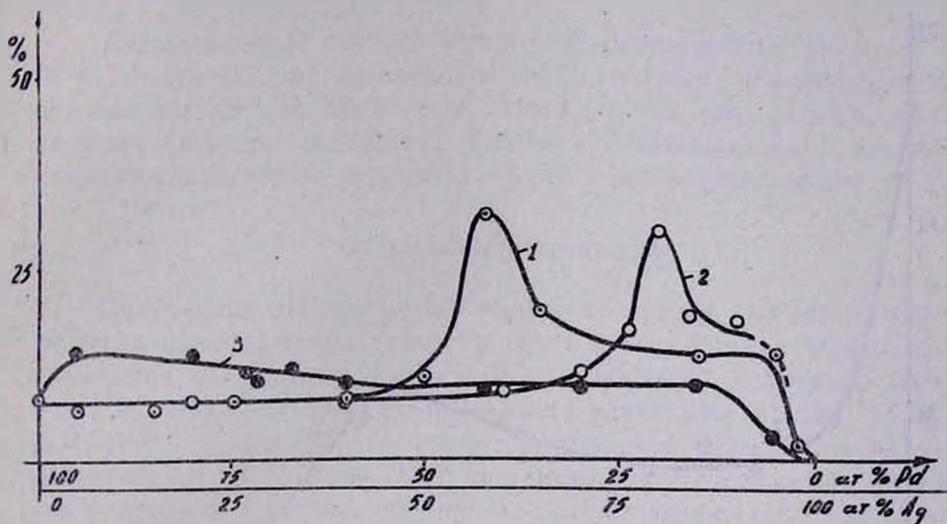


Рис. 1. Зависимость каталитической активности от состава Pd—Ag/C катализаторов 1—0,2 вес. % Pd; адсорбция совместная. 2—0,2 вес. % Pd; последовательная адсорбция сначала серебра, затем палладия и последовательное восстановление. 3—0,2 вес. % Pd; последовательная адсорбция сначала серебра, затем палладия и совместное восстановление.

Pd от веса угля и переменные количества серебра, обнаруживали активность, аналогичную совместно адсорбированным Pd—Ag/C катализаторам [1]. При этом, как и в случае совместно адсорбированных Pd—Ag/C катализаторов, при постоянстве содержания палладия на поверхности угля, по мере увеличения содержания серебра активность катализаторов сначала не меняется, затем возрастает и, достигая максимума, снижается. На рисунке 1 (кривая 1) показана зависимость активности совместно осажденных Pd—Ag/C катализаторов от содержания серебра (при постоянном количестве Pd—0,2% от веса угля). Кривая 2 представляет аналогичную зависимость для случая последовательной адсорбции и восстановления сначала серебра, а затем палладия. Как видно из этих кривых, при последовательной адсорбции и восстановлении сначала Ag, затем Pd получается аналогичный результат, что и при совместной адсорбции их, только максимум и вся

кривая активности сдвигаются правее. Такой сдвиг активности напоминает поведение приготовленных этим же способом Pd—Ag/SiO<sub>2</sub> катализаторов [3], но с той разницей, что в данном случае на кривых „активность-состав“ максимумам активности предшествует горизонтальная площадка.

Катализаторы пятой серии, пронумерованные от № 38 до № 48, получены при адсорбции сначала соли серебра, затем палладия, аналогично катализаторам четвертой серии, но с той разницей, что после нанесения на уголь соли серебра катализаторы не подвергались восстановлению как обычно, а лишь высушивались. Затем на них

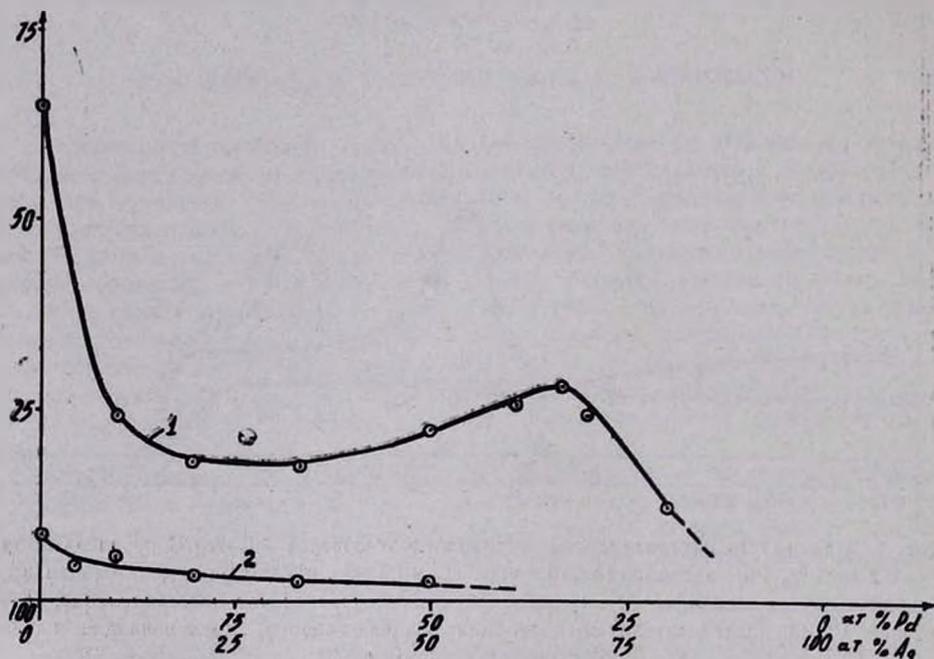


Рис. 2. Зависимость каталитической активности от состава Pd—Ag/C катализаторов. 1 — 1,0 вес. % Pd; последовательная адсорбция сначала палладия, затем серебра. 2 — 0,2% вес. % Pd; последовательная адсорбция сначала палладия, затем серебра.

наносилась соль палладия и только после этого производилось восстановление. В этом случае по мере увеличения содержания серебра изменение активности катализаторов происходит иначе, чем при последовательном нанесении солей серебра и палладия с предварительным их восстановлением. Как видно из кривой 3, после незначительной активации (при малых содержаниях серебра) активность катализаторов снижается и затем остается постоянной (примерно равной активности соответствующего Pd/C катализатора). Лишь при очень больших содержаниях серебра (90,0 ат. % и больше) активность снижается до нуля.

*Катализаторы, приготовленные последовательным нанесением сначала Pd, затем Ag. Катализаторы шестой серии*, пронумерованные от № 49 до № 56 и содержащие 1,0% Pd от веса угля, получены при адсорбции и восстановлении сначала соли палладия, а затем серебра. Изменение активности этих катализаторов по мере увеличения содержания серебра показано кривой 1 на рисунке 2. Как видно из кривой, начальные порции серебра сначала резко, а затем медленно снижают активность катализаторов (до атомного соотношения Pd:Ag=2:1), после чего активность медленно и незначительно повышается и, достигая максимума при соотношении атомов Pd:Ag=1:2, снижается.

*Катализаторы седьмой серии*, пронумерованные от № 57 до № 61, получены при последовательной адсорбции и восстановлении сначала Pd (0,2% от веса угля), затем Ag. По мере увеличения содержания серебра активность указанных катализаторов, медленно снижаясь, практически стремится к нулю (см. кривую 2 на рисунке 2).

### Обсуждение результатов

Полученные данные можно объяснить исходя из способа приготовления катализаторов, атомного соотношения Pd:Ag, абсолютного количества палладия на носителе и рода носителя. Сравнение характеров изменения активностей Pd—Ag катализаторов на SiO<sub>2</sub> [2, 3] и на С ([1] и данная работа) прежде всего показывает, что характер изменения активности Pd—Ag/C катализаторов от соотношения Pd:Ag при различных способах их приготовления значительно отличается от соответствующих данных для Pd—Ag/SiO<sub>2</sub> катализаторов. Так как в обоих случаях степени заполнения поверхности SiO<sub>2</sub> и С палладием и серебром существенно не отличаются, различие в активностях необходимо приписать различию в природе носителей — их химическому составу и структуре поверхностей.

Проще всего представить, что каталитически активная поверхность не сплошная. Так как степень заполнения поверхности SiO<sub>2</sub> и С палладием и серебром ничтожна, то атомы палладия и серебра могут располагаться на поверхности носителя в отдельности или в виде „пятен“, состоящих из различного числа атомов Pd+Ag, расположенных самым различным образом, например, атомы палладия преимущественно в нижних слоях, а атомы серебра на поверхности или наоборот, атомы Pd и Ag в виде перемежающихся слоев и т. д. В зависимости от этого и образуются каталитически активные места, структуру которых точно представить трудно. Активность катализатора будет зависеть от числа каталитически активных мест (от величины активной поверхности) и их характера и способности адсорбировать реагирующие вещества и десорбировать продукты реакции.

Как показали данные по изучению кинетики гидрирования бензола на Pd—Ag/SiO<sub>2</sub> [2] и на Pd—Ag/C катализаторах (кинетику

реакции на них будет посвящена отдельная статья) энергия активации реакции практически не зависит от общего соотношения атомов Pd:Ag. Трудно представить, что независимо от исходного соотношения атомов Pd:Ag образующиеся активные места имеют одинаковый состав и структуру. Вернее всего, что активные места имеют и различный состав и различные структуры. Активным компонентом в указанных катализаторах является палладий. Ответственными за каталитический акт являются неспаренные *d*-электроны палладия. Спаривание *s*-электронов Ag с *d*-электронами Pd приводит к уменьшению числа *d*-электронов, но каталитический акт все же совершается за счет остающихся неспаренных *d*-электронов палладия. В этом случае энергия активации может остаться постоянной. Такая мысль уже высказывалась Вертом и Мосевичем при изучении Pd—Ag/C катализаторов для реакции распада муравьиной кислоты [4], Вертом и Твердовским—при изучении металлических Pd—Ag катализаторов в случае реакций гидрирования и электрохимического восстановления малеиновой кислоты [5] и разложения гипофосфита натрия [6]. Полученные нами данные также могут быть объяснены, исходя из этой концепции и могут служить ее подтверждением.

Что касается возможности образования „пятен“, а следовательно и активных мест той или иной структуры, состоящих из того или иного числа атомов Pd и Ag, то это должно зависеть от относительных скоростей адсорбции исходных солей палладия и серебра, что в свою очередь должно зависеть от абсолютных концентраций растворов солей Pd и Ag и их соотношения и сродства к носителям—адсорбентам (SiO<sub>2</sub> и C). При изменении концентраций исходных солей палладия и серебра, или при последовательном их нанесении на носитель, или в зависимости от рода носителей могут образоваться разные по составу и структуре активные места.

Исходя из вышесказанного можно конкретнее представить механизм образования катализаторов различных составов. Установлено, что при последовательном нанесении сначала палладия, затем серебра на поверхность как SiO<sub>2</sub>, так и угля, небольшие количества серебра подавляют активность катализаторов. При совместном нанесении палладия и серебра при сравнительно больших количествах палладия (1,0% от веса носителя) малые порции серебра также подавляют активность катализатора. Можно полагать, что при больших количествах палладия и больших соотношениях атомов Pd:Ag сначала преимущественно адсорбируется соль палладия, а поверх этой соли—соль серебра; таким образом получается картина, аналогичная последовательному нанесению сначала палладия, затем серебра и серебро подавляет активность катализатора. В случае малых содержаний палладия (0,2% от веса угля) разница в скоростях адсорбции солей палладия и серебра сглаживается и, наоборот, скорость адсорбции соли серебра относительно растёт. Таким образом, в нижнем слое оказывается преимущественно серебро, а поверх серебра—палладий. При

последовательном нанесении сначала серебра, затем палладия катализаторы получают активными и по мере увеличения количества серебра активность катализаторов после горизонтальной площадки растёт, достигает максимума и затем снижается (кривая 2 на рисунке 1). При совместном нанесении палладия и серебра (кривая 1 на рисунке 1) наблюдается аналогичная картина. Это должно означать, что по мере увеличения количества серебра преимущественно адсорбируется последнее и палладий оказывается в верхних слоях над серебром; при этом получают активные катализаторы. При значительном количестве серебра адсорбция последнего происходит продолжительно и серебро начинает покрывать палладий; тогда активность катализатора начинает уменьшаться; отсюда и появление максимума активности.

Ереванский политехнический институт  
им. К. Маркса,  
кафедра общей и неорганической химии

Поступило 23 III 1967

## ՀԻՒՐՄԱՆ ԽԱՌԸ ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

VIII. Pd—Ag/C ՀԻՒՐՄԱՆ ԽԱՌԸ ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ՝  
ԿԱԽՎԱԾ Pd ԵՎ Ag ՆՍՏԵՑՄԱՆ ՀԱՋՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԻՑ

Ա. Հ. ԱԼՁՈՒՋՅԱՆ, Ա. Շ. ԳՐԻԿՈՐՅԱՆ և Մ. Հ. ՄԱՆՏԻՎՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ու լ մ

Հետադրույթած է ածխի վրա ադսորբույթած խառը Pd—Ag կատալիզատորների ակտիվությունը՝ կախված պալադիումի և արծաթի ադսորբման հաջորդականությունից: Ցույց է տրված, որ Pd—Ag/C ադսորբցիոն կատալիզատորների ակտիվությունը կախված է ածխի մակերեսին պալադիումի և արծաթի նստեցման հաջորդականությունից: Հաստատված է, որ ածխի վրա նախ Ag, ապա Pd նստեցնելիս կատալիզատորների ակտիվությունը (պալադիումը հաստատուն՝ կրողի կշռի քանակի 0,20%-ի չափով) արծաթի քանակի ավելացման հետ, ինչպես և Pd-ի և Ag-ի համատեղ ադսորբման դեպքում, նախ մնում է հաստատուն, ապա աճում է և հասնելով առավելագույնի, նվազում է: Ածխի վրա նախ Pd, ապա Ag նստեցնելիս (պալադիումի մեծ պարունակությամբ՝ կրողի կշռի 10%-ի չափով) կատալիզատորի մեջ արծաթի քանակի մեծացման զուգընթաց, նրա ակտիվությունը նախ նվազում է, ապա աճելով հասնում է որոշ, ոչ մեծ առավելագույնի, որից հետո ընկնում է: Պալադիումի փոքր պարունակությունների դեպքում (0,20% ըստ կրողի կշռի) արծաթի ավելացումը համաչափորեն իջեցնում է կատալիզատորի ակտիվությունը:

Ենթադրվում է, որ դիտված երևույթները կապված են պալադիումի և արծաթի աղերի նստեցման արագությունների տարբերության հետ՝ կախված

լուծույթներում նրանց կոնցենտրացիայից: Այդ տեսանկյունով փորձ է արվում բացատրել կատալիզատորների ակտիվության փոփոխման ընթացքը՝ կախված նրանց բաղադրության փոփոխումից:

Ցույց է տրված, որ կրողի տեսակը ( $\text{SiO}_2$ , C և այլն) նշանակալի դեր է խաղում այդ կատալիզատորների ձևավորման և ակտիվության գործում:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. A. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мавтикян, Арм. хим. ж., 20, 487 (1967).
2. A. A. Алчуджан, М. А. Мавтикян, ЖФХ, 33, 780 (1959).
3. A. A. Алчуджан, М. А. Мавтикян, ЖФХ, 33, 1691 (1959).
4. Ж. Л. Верт, И. А. Мосевич, Тр. ГИПХ, 49, 244 (1962).
5. Ж. Л. Верт, И. П. Твердовский, Тр. ГИПХ, 46, 199 (1960).
6. Ж. Л. Верт, И. П. Твердовский, Тр. ГИПХ, 46, 257 (1960).