

О КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ СИСТЕМЫ Pt+Ag

М. А. ИНДЖИКЯН

Исследована каталитическая активность платино-серебряных металлических катализаторов на примере гидрирования бензола. Показано, что по мере увеличения атомного процента серебра в системе Pt + Ag при постоянном количестве платины в испытуемых образцах активность катализатора уменьшается. При 25 ат. % серебра активность катализатора практически исчезает. Такое действие серебра на активность платины связано с заполнением *d*-уровней платины электронами серебра.

В серии статей опубликованы работы, выполненные в Ереванском политехническом институте по изучению каталитических свойств систем, состоящих из переходных металлов и металлов с законченными электронными оболочками: Pd + Ag, Pd + Cu [1], Pd + Pt [2], Pt + Au [3]; Pd + Ag на SiO₂ [4], Pd + Au [5] и т. д.

Все эти системы изучались на примере гидрирования бензола. Было установлено, что по мере увеличения содержания Ag и Cu в Pd каталитическая активность уменьшается симбатно уменьшению парамагнитной восприимчивости этих систем. То же самое наблюдается при введении золота в платину.

Представляло интерес изучить каталитическую активность системы Pt + Ag без носителя, т. к. и в этом случае парамагнитная восприимчивость системы по мере увеличения содержания Ag должна падать. Эта общая закономерность, наблюдаемая при растворении Pt, Pd, Ni в меди, серебре и золоте [1].

Относительно системы Pt + Ag, по-видимому, следует придерживаться взгляда Немилова и Курнакова [2]. Немилов и Курнаков, изучая систему Pt + Ag: твердость по Бринелю, микроструктуру, электросопротивление и его температурный коэффициент, установили, что платина и серебро образуют твердые растворы и, вопреки данным других авторов, образования химических соединений в этой системе не обнаружено.

Экспериментальная часть

Методы приготовления и испытания активности катализаторов были аналогичны описанным в работе [3]. Катализаторы получались восстановлением совместных растворов платинохлористоводородной кислоты—азотнокислого серебра, взятых в определенных соотношениях.

Восстановление производилось формалином в щелочной среде. Выпадавшая чернь промывалась дистиллированной водой, затем 5%-ным раствором уксусной кислоты и снова водой до нейтральной реакции. Чернь высушивалась при $\sim 120^\circ$. Каталитическая активность и ее изменение во времени изучались при 200° в струе водорода и паров бензола при их объемном соотношении 4:1 и скорости струи 1,5 л/час. Каждый раз бралась навеска катализатора, содержащая 0,1 г платины. Испытание активности производилось без предварительной обработки катализатора водородом. Активность катализатора в процессе изучения менялась и затем устанавливалась на постоянном уровне; поэтому оценивалась конечная, установившаяся активность. Измерение активности производилось по проценту гидрирования бензола, определяемому измерением коэффициента преломления смеси бензол + циклогексан.

Полученные результаты и их обсуждение

Основные результаты исследования, т. е. изменение активности Pt + Ag металлических катализаторов в зависимости от их состава выражены кривой рисунка 1. Из кривой видно, что при введении серебра в платину уже первые небольшие порции серебра резко уменьшают активность катализаторов. При 25 ат. % серебра катализатор

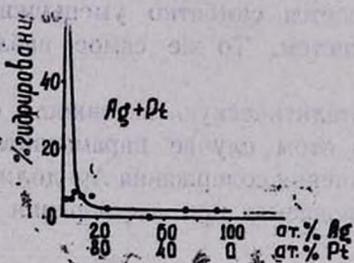


Рис. 1.

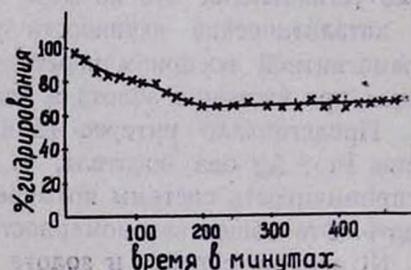


Рис. 2.

практически становится неактивным и остается таким при дальнейшем увеличении содержания серебра в катализаторе. По-видимому, это явление можно объяснить тем, что при введении в платину серебра электронные d -уровни платины заполняются S -электронами серебра, что, как и в других аналогичных случаях, приводит к снижению активности катализатора [1—4].

Такое же резкое снижение каталитической активности платины наблюдалось при нанесении платины и серебра на силикагель в виде разбавленных слоев [5].

На рисунке 2 приведена кривая изменения активности платинового катализатора в процессе его испытания. Аналогично меняются активности некоторых изученных нами Pt + Ag катализаторов. Интересно, что наблюдается резкая разница в начальных и установившихся

активностях Pt + Ag катализаторов. При больших содержаниях серебра, когда конечная активность катализатора практически равняется нулю, с самого начала катализатор оказывается малоактивным или неактивным. Это видно из таблицы 1.

Таблица 1

Начальные и установившиеся активности Pt + Ag металлических катализаторов

Ат. отношение Pt: Ag	Платина	98:2	95:5	90:10	75:25	50:50	25:75
Начальная активность	92	66	94	12	5	0	2
Конечная активность	66	5	7	5	2	0	2

Такое изменение активности Pt + Ag катализаторов, по-видимому, имеет много причин, но, как нам кажется, важную роль играет адсорбция компонентов реакции (бензол, циклогексан), что вытекает из работ по изучению влияния компонентов реакции на активность палладиевого [6] и никелевого [7] катализаторов. Если Pt + Ag катализаторы обладают высокой начальной активностью, то в процессе испытания происходит постепенная, более сильная, чем на платине, адсорбция бензола и циклогексана, что приводит к дезактивации катализатора.

По-видимому, это имеет место при определенных соотношениях Pt + Ag, когда катализатор не полностью теряет активность. При больших содержаниях серебра катализатор вообще становится неактивным и, по-видимому, вообще неспособным к прочной адсорбции бензола и циклогексана. Аналогичное явление наблюдалось при изучении Pt + Au катализаторов на SiO₂ [8].

Ереванский политехнический институт,
кафедра неорганической химии

Поступило 28 VI 1966

Pt+Ag ՍԻՍԵՄԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Մ. Ա. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ ո մ

Ուսումնասիրված է Pt + Ag մետաղական կատալիզատորների ակտիվությունը՝ կախված կատալիզատորում պարունակվող արծաթի քանակից:

Կատալիզատորները պատրաստել ենք H₂[PtCl₆] և AgNO₃ համատեղ նստեցրել լուծույթը հիմնային միջավայրում ֆորմալինով վերականգնելու միջոցով: Կատալիզատորների ակտիվությունն ուսումնասիրված է գոլորշի ֆազում 200°C-ում, բենզոլի հիդրման միջոցով, H₂:C₆H₆ = 4:1 հարաբերության պայմաններում:

Փորձարկվող կատալիզատորի նմուշը միշտ պարունակել է 0,1 գ Pt: Չարգված է, որ արծաթը խիստ նվազեցնում է կատալիզատորի ակտիվու-

թյունը, իսկ 25% արծաթ պարունակելիս կատալիզատորը գործնականորեն դառնում է ոչ ակտիվ: Արծաթի ալդպիսի ազդեցութունը բացատրված է նրանով, որ նրա S-էլեկտրոնները լրացնում են պլատինի d-մակարդակները. որի շնորհիվ պլատինի կատալիտիկ ակտիվութունը նվազում է, ինչպես այդ տեղի է ունենում Pd, Ni, Pt պարամագնիսականության հետ, երբ նրանք լուծվում են Cu, Ag և Au մեջ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. Г. Лившиц, Физические свойства металлов и сплавов, Машгиз, Москва, 1956, стр. 68, В. К. Клемм, Магнетохимия, Москва, Госхимиздат, 1939 г., стр. 192.
2. В. А. Немилос, А. А. Рудницкий, Р. С. Полякова, Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, № 23, 104 (1949).
3. А. А. Алчуджан, М. А. Инджикян, ЖФХ, 33, 983, 1467 (1959).
4. А. А. Алчуджан, Е. Т. Кристостурян, Сб. научных трудов Ереванского политехнического института им. К. Маркса, 16, 137 (1957); Изв. АН АрмССР, ХН, 10 333 (1957); А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ, 33, 780 (1959).
5. А. А. Алчуджан, А. М. Багдасарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 233 (1959).
6. А. А. Алчуджан, Докторская диссертация, Москва, 1951, стр. 243—247.
7. А. А. Алчуджан, ЖОХ, 16, 420 (1946); 18, 261, 267 (1948).
8. М. А. Мантикян, Кандидатская диссертация, Ереван, 1965, стр. 243.