

О КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ СИСТЕМЫ Pt+Cu

М. А. ИНДЖИКЯН

Исследована каталитическая активность платино-медных металлических катализаторов на примере гидрирования бензола. Показано, что по мере увеличения атомного процента меди в системе Pt + Cu при постоянном количестве платины в испытуемых образцах катализаторов активность катализатора уменьшается. При 75 ат % меди активность катализатора практически достигает нуля. Высказано мнение, что такое действие меди на активность платины связано с заполнением *d*-уровней платины электронами меди.

В предыдущих статьях приведены результаты изучения каталитических свойств систем Pt + Au [1] и Pt + Ag [2], изученных в отношении гидрирования бензола. В настоящей статье приводятся материалы по аналогичному изучению системы Pt + Cu.

Согласно Немилову и Курнакову [3], закаленные системы Pt + Cu образуют непрерывный ряд твердых растворов. В случае отожженных сплавов кривые твердости и сопротивления имеют сингулярные точки-минимумы, а на кривой коэффициентов электросопротивления имеется максимум, соответствующий 50% платины, что указывает на наличие соединения Pt + Cu. По данным работы [4], Pt + Cu выше 800° образуют непрерывный ряд твердых растворов; превращения в этой системе при комнатной температуре можно предотвратить быстрой закалкой. Все сплавы имеют кубическую гранцентрированную решетку со статистическим распределением атомов. При длительном отжиге достигается определенное распределение атомов, что рентгенографически характеризуется появлением сверхструктуры. Ниже 645°, в области от 5 до 28% платины образуются упорядоченные твердые растворы с гранцентрированной кубической решеткой с максимумом при 20 ат. % Pt (тип Cu₃Pt). В области 30—90% Pt ниже 800° возникают три смешанные фазы с измененными решетками Cu Pt (50 ат. % Pt, ромбоэдрическая решетка (Cu, Pt)₂ 75 ат. % Pt, псевдокубическая решетка) и CuPt₂ (87,5 ат. % Pt, вероятно, опять кубическая—гранцентрированная решетка). При нагревании выше 645° и 800° соответственно вновь устанавливается статистическое распределение. Таким образом, состояние системы Pt + Cu является достаточно сложным и в значительной степени меняется в зависимости от условий.

В твердых растворах Pt+Cu платина теряет парамагнитную восприимчивость [5]. На это указывается и в работе [6]; при содержании до 30% (а может быть, и выше) сплав обладает даже более диамагнитными свойствами, чем чистая медь. Имеются данные, согласно которым при содержании в сплавах Pt + Cu 50% платины, *d*-полоса полностью заполняется, что должно означать потерю платиной парамагнитности [7]. О том же упоминается в других источниках [8].

Экспериментальная часть

Методы приготовления и испытания активности катализаторов были аналогичны описанным ранее [2]. Катализаторы получали восстановлением совместных растворов платинохлористоводородной кислоты—

азотнокислой меди, взятых в определенных соотношениях, формальном в щелочной среде. Платинохлористоводородная кислота получалась растворением платины в царской водке, а азотнокислая медь —

Характеристика Pt + Cu систем, изученных как катализаторы*

Таблица 1

	Состав Pt : Cu	Активн., % гидрирования бензола	Число фаз по рентгенографическим данным	Дисперсность
5	90 : 10	18	1. Тверд. раствор, не более 5% меди, $a = 3,901$: 2. Фаза меди, линии на рентгенограмме плохо заметны.	Малодисперсны. Размеры кристаллитов 1000—500 Å. Крупнозернисты. Размер зерен ~ 2000 Å.
3	75 : 25	13	Одна фаза, $a \approx 3,91$.	Менее дисперсен, по размерам кристаллитов, чем катализатор № 4. Размер зерен ~ 600 Å.
2	50 : 50	7,5	1. Фаза почти чистой платины, $a = 3,913^{**}$. 2. Тверд. раствор, $a = 3,75$ ~ соответствует PtCu ₃ (3,71)	По размерам кристаллитов менее дисперсен, чем катализатор № 3. Размер зерен ~ 650 Å.
1	100 : 0	—	Чистая платина, бывшая в работе.	Размер зерен ~ 500 Å.
4	10 : 90	3	1. Чистая фаза меди, $a = 3,6081$ 2. Тверд. раствор, $a = 3,662$ 82—84% меди.	По размерам кристаллитов более дисперсен, чем остальные катализаторы. Размер зерен ~ 400 Å.

Примечание: a — период кубической решетки в Å.

* Рентгенограммы выполнены в лаборатории химфака МГУ доц. Ю. П. Симановым и им же интерпретированы. Определение дисперсности не во всех случаях удалось из-за отсутствия соответствующего для этих случаев микрофотометра (Зикбана).

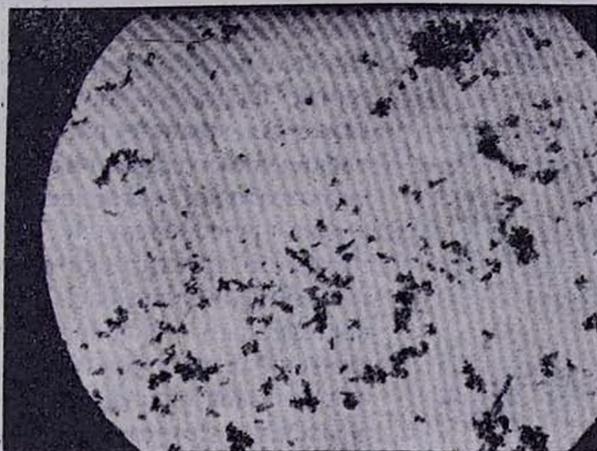
** Содержит 0,5% Cu, т. к. для чистой платины соответствующая величина равна 3,9161. (Орионт, Структура неорганических веществ, изд. 1950, стр. 311).

растворением химически чистой меди фирмы Мерк в перегнанной азотной кислоте. Выпадавшая чернь промывалась дистиллированной водой, затем 5%-ным раствором уксусной кислоты и снова водой до нейтральной реакции. Чернь высушивалась при 120°C. Каталитическая активность и ее изменение во времени изучались при 200°, в струе водорода и паров бензола при их объемном соотношении 4 : 1, скорости струи 1,5 л/час. Каждый раз бралась навеска катализатора, содержащая 0,3 г платины. Испытание активности проводилось без предварительной обработки катализатора водородом. Активность катализатора в процессе изучения менялась и затем устанавливалась на постоянном уровне; поэтому оценку активности производили по конечной, установившейся активности. Измерение активности произво-

дилось по проценту гидрирования бензола, определяемому измерением коэффициента преломления смеси бензол — циклогексан.

Полученные результаты и их обсуждение

Было изучено семь образцов катализаторов различного состава. Катализаторы, бывшие в работе, подвергнуты рентгенографическому и электрономикроскопическому изучению. Полученные данные позволяют произвести качественную характеристику систем Pt + Cu, приведенную в таблице 1.



а :



б

Рис. 1. Электрономикроскопические снимки платиновых катализаторов: увеличение в 8000 раз.
а) не бывший в работе; б) обработанный.

Электрономикроскопическое изучение показывает, что свежий, не бывший в работе катализатор менее агрегирован, чем бывший в

работе. При этом размеры зерен существенно не меняются, что хорошо видно из рассмотрения электрономикроскопических снимков лупой. В качестве примера приводим электрономикроскопические снимки платинового катализатора—свежего (рис. 1а) и отработанного (рис. 1б). Таким образом, по уменьшению размеров кристаллитов катализаторы можно расположить в ряд: № 5 > № 4 > № 2 ≈ № 3, по уменьшению размеров зерен: № 5 > Pt № 2 ≈ № 3 > № 1 > № 4. Укажем, что в случае наличия двух фаз подавляющей по количеству фазой является фаза Pt + Cu (фаза на основе платины).

Рассмотрение всех этих данных и их сопоставление с активностью катализаторов приводят к заключению, что активность не определяется размерами кристаллитов, зерен, наличием двух фаз и т. п. Как видно из кривой рисунка 2, по мере увеличения содержания меди в Pt + Cu катализаторах активность уменьшается и уже при содержании 75 ат. % меди катализатор практически становится неактивным. По-видимому, это объясняется постепенным заполнением *d*-уровней платины *S*-электронами меди, чем также объясняется снижение парамагнитности платины и других платиновых металлов и никеля при растворении в меди, серебре и золоте. Аналогично Pt + Ag [2] катализаторам, если Pt + Cu катализаторы сохраняют значительную конечную активность, они обладают высокой начальной активностью. Наоборот, катализаторы, у которых конечная активность ничтожна, обладают ничтожной начальной активностью. Соответствующие данные приведены в таблице 2. Это означает, что если снижение активности во время испытания Pt и Pt + Cu катализаторов (см. кривую рис. 2 в работе [2] и ее интерпретацию) связано с адсорбцией C_6H_6 и C_6H_{12} , что установлено во многих случаях гидрирования бензола на Ni, Pd, Pt и их сплавах, то неактивные катализаторы вообще не способны к существенной адсорбции этих веществ и, следовательно, их активации.

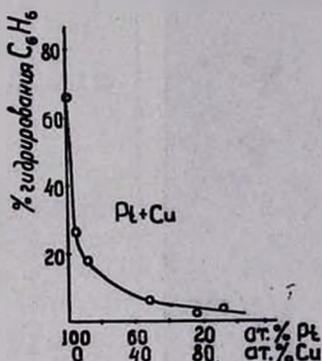


Рис. 2. Зависимость активности Pt + Cu катализаторов от состава.

Таблица 2

Начальные и установившиеся активности Pt + Cu катализаторов

Ат. отношение Pt : Cu	Платина	95:5	90:10	75:25	50:50	25:75	10:90
Начальная активность	92	88	50	56	13	2	5
Конечная активность	66	27	18	13	7,5	2	3

Pt+Cu ՍԻՍԵՄԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Մ. Ա. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է Pt + Cu մետաղական կատալիզատորների ակտիվությունը՝ կախված կատալիզատորում պարունակվող պղնձի քանակից: Կատալիզատորները պատրաստել ենք $H_2(PtCl_6)$ և $Cu(NO_3)_2$ համատեղ խառնուրդի լուծույթը հիմնախին միջավայրում ֆորմալինով վերականգնելով: Կատալիզատորի ակտիվությունն ուսումնասիրված է գոլորշի ֆալում, $200^\circ C$ -ում բենզոլի հիդրման միջոցով, $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$ հարաբերության պայմաններում:

Փորձարկվող կատալիզատորի նմուշը միշտ պարունակել է 0,3 գ Pt: Պարզված է, որ պղինձը խիստ նվազեցնում է կատալիզատորի ակտիվությունը, որը 75 ատ. % պղինձ պարունակելիս գործնականորեն դառնում է ոչ ակտիվ: Պղնձի այդպիսի ազդեցությունը բացատրված է նրանով, որ նրա S-էլեկտրոնները լրացնում են պլատինի d-մակարդակները, որի շնորհիվ պլատինի կատալիտիկ ակտիվությունը նվազում է, ինչպես այդ տեղի է ունենում Pd, Ni և Pt-ի պարամագնիսականության հետ, երբ նրանք լուծված են Cu, Ag և Au մեջ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, М. А. Инджикян, ЖФХ, 23, 983 (1959).
2. М. А. Инджикян, Арм. хим. ж., 20, 349 (1967).
3. В. А. Немилов, Усп. хим., 5, 1120 (1936).
4. G. Rlenäcker, B. Sarry, Z. anorg. Chem., 257, 44 (1948).
5. Э. Фогт, Усп. хим., 5, 1287 (1936); Ang. Chem., 17, 739 (1935).
6. H. J. Seeman, Z. Metallkunde, 24, 12, 299 (1932).
7. G. Rlenäcker, Gaubatz, A.C.S. Abstr, 35, 3944 (1941)..
8. E. Vogt, Ann. Physik, 18, 771 (1933); В. Клемм, Магнетохимия. Госхимиздат, Москва, 1939 г., стр. 192.