

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.941.73+546.57+546.98

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ АДСОРБЦИОННЫХ
 КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

VII. Pd—Ag КАТАЛИЗАТОРЫ НА УГЛЕ

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

Исследованы свойства Pd—Ag катализаторов в виде разведенных слоев на поверхности угля в отношении гидрирования бензола. Катализаторы содержали в качестве постоянного компонента 1,0 и 0,2% Pd от веса угля, а соотношение Pd : Ag менялось от 49:1 до 1:49. Обнаружено, что при сравнительно большом заполнении поверхности угля палладием (1,0%) по мере увеличения содержания серебра активность катализаторов снижается. При малом заполнении поверхности угля палладием добавление серебра до 40 ат. % не влияет на активность катализатора. При дальнейшем увеличении его содержания активность резко повышается, проходя через максимум. Установлено, что характер изменения активности Pd (0,2%)/пром. уголь катализаторов по мере увеличения содержания серебра в общих чертах напоминает картину соответствующих катализаторов на очищенном носителе. Установлено, что в случае применения промышленного угля в качестве носителя наиболее активными являются Pd (0,2%)—Ag катализаторы, содержащие ~60 ат. % серебра.

Было установлено, что при постоянном количестве палладия в смешанном Pd—Ag катализаторе, по мере увеличения содержания каталитически неактивного по отношению к гидрированию бензола серебра, активность катализаторов уменьшается, и при содержании 70 ат. % серебра практически становится равной нулю [1, 2]. В работе [3] были исследованы свойства Pd—Ag катализаторов в виде разведенных слоев на поверхности силикагеля при гидрировании бензола. Было установлено, что, в отличие от металлических Pd—Ag катализаторов, характер действия серебра на активность Pd/SiO₂ катализаторов различен в зависимости от содержания палладия на поверхности силикагеля. В случае содержания сравнительно больших количеств палладия (1,0% от веса носителя) на поверхности SiO₂ с увеличением содержания серебра активность катализаторов меняется аналогично изменению активности смешанных Pd—Ag металлических катализаторов. При сравнительно малых содержаниях палладия (0,2% от веса носителя) на поверхности SiO₂ увеличение содержания серебра приводит к резкой активации катализатора. Это было неизвестным до сих пор явлением. Необходимо было шире и разносто-

роннее изучить его (подробности см. в работе [3]). В первую очередь нужно было выяснить, является ли действие серебра на палладий на носителе следствием „разведения“, или это зависит и от природы носителя. С этой целью нами предпринято изучение сложных Pd—Ag адсорбционных катализаторов на угле. Полученные результаты приводятся в данной статье.

Методика экспериментов и опытные данные

Способ приготовления катализаторов, метод изучения их активности, аппаратура и условия гидрирования бензола описаны в работе [3].

Носителем служил предварительно очищенный уголь БАУ Киевского завода РИАП (за исключением катализаторов третьей серии, для которых применялся этот уголь без предварительной очистки). Уголь измельчался, просеивался и отбиралась фракция с размерами зерен от 0,5 до 2,0 мм; последняя в течение 2 часов кипятилась в химически чистой соляной кислоте и затем промывалась кипящей водой до удаления ионов хлора. Обработанный таким образом активированный уголь прокаливался в печи под непрерывной откачкой при 500° до прекращения выделения газов. Затем при температуре 250°С обрабатывался струей водорода (скорость $H_2=2,6$ л/час) в течение 6 часов и хранился в закупоренных сосудах. Удельная поверхность этого образца угля, определенная по адсорбции воздуха при температуре жидкого азота, равна 380 м²/г*. Зольность очищенного угля 0,237%. В состав золы входили Si, Ca, Fe. Из них содержание Fe количественно определялось спектральным анализом и фотокolorиметрически и составляло 0,014%** . Установлено, что данный образец активированного угля является совершенно неактивным по отношению к реакции гидрирования бензола.

Приготовление исходного раствора аммиаката палладия $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$ и аммиаката серебра $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ производилось аналогично описанному в [3].

Были испытаны три серии катализаторов, отличающихся количеством постоянного компонента—палладия (1 и 2 серии) на поверхности угля и чистотой носителя (3 серия).

Катализаторы первой серии за №№ 1—9 содержали 1,0% Pd от веса угля и переменные количества Ag. Катализатор № 1 содержал только палладий, а №№ 2—9 содержали 2,0; 5,0; 11,0; 25,0; 40,0; 55,0; 65,0 и 85,0 ат. % серебра от суммы палладия и серебра. Для изучения брались навески в расчете на 1 г угля.

* Определение сделано в лаборатории проф. А. М. Рубинштейна в ИОХ им. Н. Д. Зелинского АН СССР.

** Определение сделано М. О. Хосровяном и С. С. Арутюняном в Центральной лаборатории Управления геологии и охраны недр при Совете Министров АрмССР, за что выражаем им свою благодарность.

Заполнение поверхности у катализаторов этой серии наибольшее и составляет для катализатора, содержащего только Pd (1,0% от веса угля) 0,0088 и при максимальном содержании Ag (1,0% Pd от веса угля; Pd : Ag = 3 : 17) 0,0637.

Характеры изменения скорости гидрирования по времени заметно не отличались друг от друга. Для примера приводятся данные только для катализаторов № 1 и № 7, представленные на рисунке 1. Как видно из этих кривых, с течением времени скорость гидрирования снижается и устанавливается на постоянном уровне. Такая установившаяся скорость и принимается во всех опытах как активность данного катализатора. Установление постоянной активности происходит тем раньше, чем больше процентное содержание серебра в катализаторе.

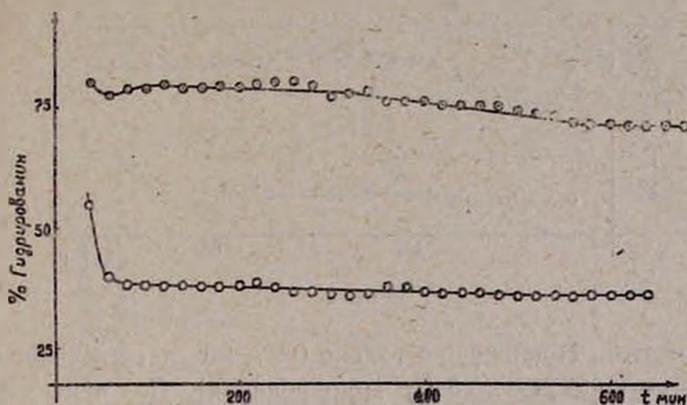


Рис. 1.

Изменение активности по мере увеличения процентного содержания серебра в Pd—Ag адсорбционных катализаторах данной серии представлено на рисунке 3, кривой 1. Как видно из этой кривой, по мере увеличения содержания Ag активность катализатора сначала резко снижается, затем до содержания 70 ат. % Ag остается почти постоянной и далее снова следует резкое снижение активности.

Приведенные данные показывают, что серебро снижает каталитическую активность адсорбционного палладиевого катализатора на угле, как было и в случае металлических Pd—Ag [1] и адсорбционных Pd (1,0%)—Ag/SiO₂ [3] катализаторов. Однако изменение активности Pd—Ag/C катализаторов при изменении соотношения Pd : Ag имеет совершенно иной характер. На кривой активности обнаруживается почти горизонтальная площадка в пределах содержания серебра от 40 до 70 ат. %.

Катализаторы второй серии, содержащие 0,2% Pd от веса угля и переменные количества серебра, пронумерованы от № 10 до № 20. Катализатор № 10 содержал только палладий. Остальные — соответственно 5,0; 15,0; 25,0; 40,0; 50,0; 58,0; 65,0; 85,0; 95,0 и 98,0 ат. %

Ag от суммы палладия и серебра. Навески катализаторов равнялись 10 г в расчете на уголь. Заполнение поверхности в этой серии составляет для катализатора, содержащего только Pd (0,2% от веса угля) 0,00176 и при максимальном содержании Ag (0,2% Pd от веса угля; Pd : Ag=1 : 49) 0,09666.

Результаты исследования активности катализаторов № 10 и № 16 приведены на рисунке 2. Кривая 1 выражает изменение активности катализатора № 10 во времени, а кривая 2 — катализатора № 16. Из этих кривых видно, что после первоначального снижения активность катализаторов повышается и в дальнейшем остается постоянной.

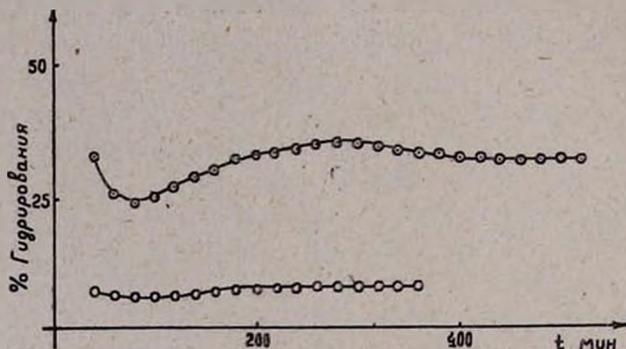


Рис. 2.

Катализатор, содержащий только 0,2% Pd от веса угля, обладает небольшой активностью (8,34% гидрирования). По мере увеличения содержания Ag (до 40 ат. %) активность Pd—Ag/C адсорбционных катализаторов данной серии остается постоянной, затем резко возрастает, и при содержании 58 ат. % Ag достигает максимума (31,74%; возрастание примерно в 4 раза). В дальнейшем активность уменьшается и при содержании 98 ат. % серебра становится равной 2,0% (рис. 3, кривая 2).

Эти данные показывают, что при разведении адсорбционного слоя в пять раз серебро проявляет резкое активирующее действие (ср. кривые 1 и 2 на рис. 3), как и в случае Pd—Ag/SiO₂ катализаторов [3].

Катализаторы третьей серии. Носителем для катализаторов третьей серии служил технический активированный уголь БАУ, без предварительной очистки. Катализаторы этой серии (№№ 21—29) содержали 0,2% Pd от веса носителя. Катализатор № 21 содержал только Pd, а №№ 22—29 содержали соответственно 20,0; 40,0; 58,0; 61,0; 65,0; 70,0; 85,0 и 95,0 ат. % Ag от суммы Pd и Ag. Навески катализаторов брались в количестве 10 г в расчете на уголь. Степень заполнения катализатора, содержащего только 0,2% Pd от веса угля — 0,00149 и при максимальном заполнении (0,2% Pd от веса угля; Pd : Ag=1 : 19) — 0,03104.

Кривая изменения активности этих катализаторов в зависимости от содержания Ag в них приведена на рисунке 4.

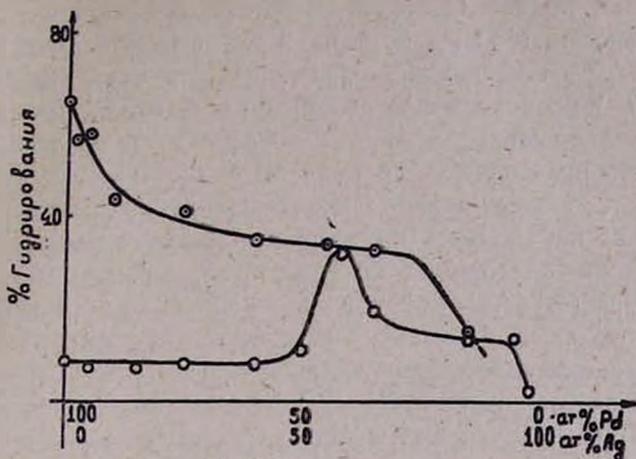


Рис. 3.

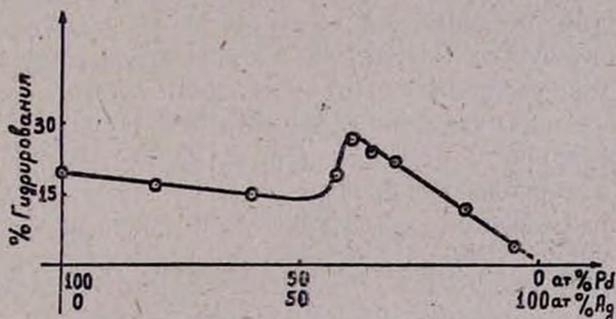


Рис. 4.

Необходимо отметить, что Pd/C катализатор этой серии обладает более высокой активностью, чем такой же катализатор второй серии (№ 10), для приготовления которого применялся очищенный носитель. Как видно из кривой, при добавлении Ag активность слегка уменьшается, затем, резко возрастая, при 61,0 ат. % Ag достигает максимума, после чего постепенно уменьшается.

Сопоставляя кривую 2 на рисунке 3 с кривой на рисунке 4, можно заметить, что максимумы активностей в обоих случаях приходятся на почти одни и те же составы катализаторов (~60 ат. % Ag).

Обсуждение результатов

Обнаруженные при изучении активности Pd—Ag/C катализаторов закономерности лишь частично сходны с закономерностями изменений активности Pd—Ag/SiO₂ катализаторов.

Серебро при введении в состав катализатора в случае большого заполнения поверхности угля палладием (1,0% Pd от веса угля) по

мере увеличения содержания Ag дезактивирует его в общем аналогично тому, как действует Ag на палладиевый без носителя [1] и Pd (1,0%) / SiO₂ [3] катализаторы. В последних случаях резкое снижение активности (от 95% до 15% в случае металлических Pd—Ag и от 70% до 7% гидрирования бензола с применением Pd—Ag/SiO₂ катализаторов) происходит до содержания 40 ат. % Ag. Дальнейшее увеличение содержания серебра в катализаторах медленно снижает их активность практически до нуля. В случае же Pd—Ag/C катализаторов после аналогичного резкого снижения на кривой „активность—состав“ наблюдается почти горизонтальная площадка в пределах содержания серебра от 40 до 70 ат. %. Лишь большие количества серебра (Pd : Ag = 1 : 3 и больше) снижают активность до нуля.

Горизонтальные площадки на кривых „активность—состав“ при средних значениях содержания Ag обнаружены также в работах [4—6]. Наличие горизонтальных площадок авторы этих работ объясняют тем, что каталитическая активность Pd—Ag сплавов не зависит от абсолютного числа *d*-вакансий.

В случае малых заполнений поверхности угля палладием (0,2% Pd от веса угля) введение Ag до 40 ат. % не влияет на активность палладия в отличие от Pd—Ag/SiO₂ катализаторов, где малые количества Ag резко увеличивают их активность. При дальнейшем увеличении содержания серебра активность резко возрастает, проходя через максимум при 58 ат. % Ag (см. кр. 2, рис. 3).

На угле серебро не проявляет столь высокое активирующее действие на палладиевый катализатор (возрастание активности ~4 раза), как в случае Pd/SiO₂ катализаторов (возрастание активности ~12 раз).

Примерно одинаковая активность Pd/C и Pd/SiO₂ катализаторов, вероятно, является следствием того, что в случае таких монометаллических катализаторов на первый план выступает влияние величины поверхности носителя (одинаковое для угля и силикагеля), а влияние его природы проявляется слабо. Но с введением второго металлического компонента в состав адсорбционных катализаторов такое влияние уже проявляется.

Как показано в работе [3], увеличение активности палладиевых катализаторов за счет введения серебра является следствием увеличения величины активной поверхности палладия. При Pd—Ag/C это имеет место при средних значениях содержания серебра в катализаторе. Наличие горизонтальных участков на кривых „активность—состав“ и не столь резкое активирующее действие Ag и Pd/C по сравнению с таким действием на Pd/SiO₂ указывает на определенное влияние носителя. Говорить о существовании такого влияния мы считаем пока преждевременным.

У катализаторов с большим заполнением поверхности (1,0% Pd от веса угля), видимо, наблюдается взаимодействие палладия и серебра уже при введении начальных порций серебра, что и приводит

к постепенной дезактивации катализатора. В случае малых содержания палладия такое взаимодействие, видимо, затруднено.

В работах Зубовича [7] серебро проявляет токсическое воздействие на Pd/BaSO₄ катализаторы для реакций разложения H₂O₂ и восстановления *m*-нитрофенола, причем основное отравляющее действие оказывают начальные порции серебра. В нашем случае такое действие имеет место при больших заполнениях поверхности (1,0%, Pd от веса угля; кривая 1, рис. 1), а также при последовательном нанесении на носитель сначала Pd, а затем серебра*. Токсическое воздействие серебра Зубович объясняет спариванием холостых электронов палладия и серебра, а также поляризующим и деформирующим действием носителя в случае Pd/BaCO₃ катализаторов, где Ag не проявляет токсического действия.

Активирующее действие Ag на Pd/SiO₂ [8] и дезактивирующее действие Ag на Pd без носителя [1] нами было объяснено соответственно повышением и снижением парамагнетизма палладия. Мы пока не располагаем данными об изменении парамагнетизма Pd—Ag систем в адсорбционных слоях на угле. Однако трудно представить, что наблюдаемая картина изменений активности не является следствием взаимодействия Pd и Ag.

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

Поступило 8 XII 1966

ՀԻՐՄԱՆ ԽԱՌԸ ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

VII. Pd—Ag ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԸ ԱԾԽԻ ՎՐԱ

Ա. Հ. ԱԶՈՒՐՅԱՆ, Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Մ. Հ. ՄԱՆՏԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ ի մ

Ուսումնասիրված են ածխի վրա նստեցրած Pd—Ag խառը ադսորբցիոն կատալիզատորների կատալիտիկ հատկությունները բենզոլի հիդրման պրոցեսում: Հետազոտված է Pd—Ag/C կատալիզատորների երեք սերիա: I՝ ըստ կրողի կշռի 1,0% Pd և Ag-ի փոփոխական քանակներ (մինչև 85 ատ. %₀, Pd+Ag ատոմների գումարալին թվից) պարունակող կատալիզատորներ, II՝ ըստ կրողի կշռի 0,2% Pd և Ag-ի փոփոխական քանակներ (մինչև 98 ատ. %₀, Pd+Ag ատոմների գումարալին թվից) պարունակող կատալիզատորներ (երկու սերիաների դեպքում էլ որպես կրող օգտագործված է նախապես մաքրված ԲԱՈՒ ածուխ), III՝ ըստ կրողի կշռի 0,2% Pd ու Ag-ի փոփոխական

* Изучению катализаторов, приготовленных последовательным нанесением компонентов на носитель, посвящена отдельная статья.

քանակներ պարունակող կատալիզատորներ, նստեցրած տեխնիկական մաքրության ակտիվացրած Pd ածխի վրա:

Ցույց է տրված, որ ըստ կրողի կշռի $1,00\%$ Pd պարունակող կատալիզատորների ակտիվությունը Ag -ի պարունակության մեծացման հետ նվազում է: Ըստ կրողի կշռի $0,20\%$ Pd պարունակող կատալիզատորների դեպքում մինչև 40 ատ. $\%$ Ag -ի ավելացումը չի ազդում կատալիզատորի ակտիվության վրա. այնուհետև Ag -ի պարունակության հետագա մեծացման հետ կտրուկ աճում է, 580% Ag պարունակության դեպքում անցնելով մաքսիմումով (աճը մոտ 4 անգամ):

Տեխնիկական մաքրության ածխի վրա կրողի կշռի $0,2\%$ Pd պարունակող կատալիզատորների ակտիվությունը Ag -ի քանակության մեծացման հետ միասին փոխվում է համարյա նույն կերպ, ինչ որ երկրորդ սերիայի կատալիզատորներինը, անցնելով մաքսիմումով՝ 61 ատ. $\%$ Ag պարունակության դեպքում:

Ենթադրվում է, որ կատալիզատորների ակտիվության փոփոխման դիտված պատկերը ածխի վրա նստեցրած Pd և Ag -ի էլեկտրոնային փոխազդեցության հետևանք է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, Е. Т. Кристостурян, Сб. научн. тр. Ереванского политехнического института, вып. 16, 137 (1957); Известия АН АрмССР, ХН 10, 333 (1957); 12, 305 (1959); Е. Т. Кристостурян, Кандидатская диссертация, Ереван, 1954.
2. G. Rienäcker, S. Engels, Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss., Berlin, 4, 213, 716 (1962).
3. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ, 33, 780, 1691 (1959).
4. Ж. Л. Верт, И. А. Мосевич, Труды ГИПХ, 49, 244 (1962).
5. Ж. Л. Верт, И. П. Твердовский, Труды ГИПХ, 46, 199 (1960).
6. Ж. Л. Верт, И. П. Твердовский, Труды ГИПХ, 46, 257 (1960).
7. И. А. Зубович, ЖФХ, 29, 917, 1696 (1955); 31, 61, 589 (1957).
8. М. А. Мантикян, Кандидатская диссертация, Ереван, 1965.