ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVI, № 5, 1973

УДК 661.859+546.92+542.941.73+661.187.7

ИССЛЕДОВАНИЕ Pt—Au АДСОРБЦИОННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА СИЛИКАГЕЛЕ

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

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 16 VI 1972

Исследована каталитическая активность Pt—Au/SiO_2 катализаторов в реакции гидрирования бензола. По мере увеличения содержания золота в этих катализаторах при высокой степени заполнения поверхности SiO_2 платиной активность их, как и в случаях добавления серебра и меди, постепенно уменьшается. При малой степени заполнения поверхности SiO_2 платиной воздействие золота отличается от воздействия серебра и меди: по мере добавления золота активность катализатора сначала возрастает и, достигая максимума при содержании золота 20 ат. %, снижается практически до нуля.

Рис. 2, табл. 1, библ. ссылок 6.

В предыдущих работах [1,2] приведены данные изучения каталитических свойств систем Pt—Ag/SiO_2, Pt—Ag/Al_2O_3 и Pt—Cu/SiO_2 на модельной реакции гидрирования бензола. Золото является химическим и электронным аналогом серебра и меди, однако имеет и свои особенности. Поэтому представляло интерес изучение влияния золота на активность Pt/SiO_2 катализаторов. В настоящей статье приводятся материалы такого исследования.

Экспериментальная часть

Методы приготовления и испытания активности катализаторов аналогичны описанным в работе [3]. Носителем служил силикагель с удельной поверхностью 380,0 $м^2$ [1].

Изучены две серии катализаторов, отличающиеся по степени заполнения поверхности SiO_2 платиной и Pt+Au. Данные о составах катализаторов приведены в таблице.

Вес носителя у катализаторов первой серии составил 0,0416 *г*, у катализаторов второй серии—1,25 *г*; содержание платины в обоих случаях—2,23 *мг*.

Таблица

Характеристика $Pt—Au/SiO_2$ адсорбционных катализаторов

№ серий	Вес носителя, г	Кол-во Pt в катализаторах, мг	Атомные % Au от суммы Pt + Au	Степень заполнения поверхности SiO_2 в расчете на монослой Pt + Au	
				минимум	максимум
1	0,04	2,23	0; 5,0; 8,0; 15,0; 20,0; 50,0; 66,7; 75,0; 89,0	$26,7 \cdot 10^{-3}$	$240,3 \cdot 10^{-3}$
2	1,25	2,23	0; 10,0; 20,0; 33,3; 50,0; 66,7	$0,89 \cdot 10^{-3}$	$2,67 \cdot 20^{-3}$

Результаты исследования и их обсуждение

Активности катализаторов после некоторого начального снижения достаточно быстро устанавливаются на постоянном уровне (рис. 1). Это показывает, что как на $Pt—Ag/SiO_2$, $Pt—Ag/Al_2O_3$ и $Pt—Cu/SiO_2$ [1,2], так и на исследуемых катализаторах нет сильной конкуренции участников реакции на их поверхности. При большой степени заполнения поверхности SiO_2 платиной (рис. 2, кр. 1), с увеличением содержания зо-

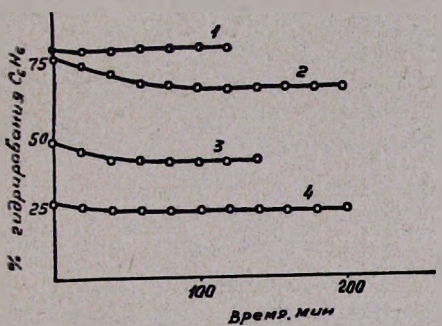

Рис. 1. Изменение активности $Pt—Au/SiO_2$ катализаторов во времени. 1 — Pt (5,49%) — Au (5 ат. %); 2 — Pt (5,49%) — Au (50 ат. %); 3 — Pt (0,18%)—Au (50 ат. %) 4—Pt (0,18%)—Au (50 ат. %).

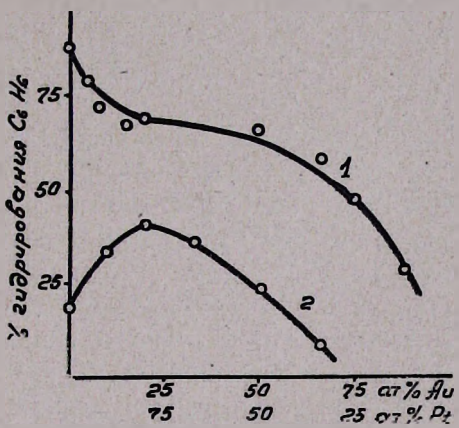

Рис. 2. Зависимость активности $Pt—Au/SiO_2$ катализаторов от их состава. 1 — 5,49% Pt; 2 — 0,18% Pt. Условия испытания: $t = 115°$, $V_{H_2} = 2,5$ *л/час*, $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$.

лота активность катализаторов постепенно снижается, однако добавление золота от 10 до 50 ат. % приводит к незначительному снижению активности и лишь при содержании золота больше 70 ат. % резко снижает ее. Аналогичное воздействие оказало на Pt/SiO_2 катализаторы серебро [2], однако в последнем случае по мере добавления серебра активность катализаторов снижалась более резко. Незначительное изменение активности адсорбционных катализаторов при добавлении неактивного компо-

нента (Ag) при средних его содержаниях наблюдалось нами в работе [4].

Из кривой 2 рис. 2 видно, что при малой степени заполнения поверхности носителя платиной добавление золота приводит к активации платинового катализатора. При содержании 20 ат. % золота активность катализатора увеличивается более чем в 2 раза. Дальнейшее добавление золота приводит к постепенному снижению активности.

Промотирующий эффект недеятельных для данной реакции металлов (Ag, Au) на нанесенных палладиевых катализаторах обнаружен во многих случаях [4,5]. Однако активирование нанесенных платиновых катализаторов серебром и медью не было обнаружено. Следовательно, при малой степени заполнения поверхности носителя платиной золото воздействует не так, как серебро и медь.

Явление дезактивации металлических [5] и нанесенных [1,2,3,4] катализаторов элементов семейства платины элементами IB подгруппы нами объяснено d—S-электронным взаимодействием между ними. Наличие такого взаимодействия установлено экспериментально [6]. Взаимодействие S-электронов золота с d-электронами платины приводит к постепенной дезактивации последней.

Активацию платинового катализатора недеятельным для данной реакции золотом можно объяснить следующими причинами. Способ приготовления катализаторов (совместная адсорбция солей платины и золота из смеси их растворов) обусловливает конкуренцию между скоростями осаждения этих солей. Скорости осаждения последних зависят от многих факторов, в частности от соотношения абсолютных количеств этих солей в смеси растворов. С изменением этого соотношения изменяются и скорости осаждения солей платины и золота, что приводит к образованию различных по величине и строению поверхностей катализаторов. В случае увеличения активной поверхности активность катализаторов будет увеличиваться. Естественно, что электронное взаимодействие между золотом и платиной может происходить и в случае второй серии катализаторов, что должно привести к снижению активности. Активация катализатора, видимо, происходит тогда, когда повышение активности из-за увеличения поверхности превышает снижение активности из-за электронного взаимодействия. В случае золота наличие такого соотношения этих противодействующих факторов более вероятно, т. к. в отличие от меди и серебра оно имеет заполненные $4f$ $3d$ и 5 d ячейки, и в то же время относительно малый радиус атома (с большим эффективным зарядом ядра), большой первичный ионизационный потенциал и, следовательно, низкую химическую активность. Эта особенность должна отрицательно сказываться на степень легкости образования электронных пар. Аналогичное явление обнаружено и в работе [6]. Измеряя величину активной поверхности Pd/Al_2O_3 и $Pd—Ag/Al_2O_3$ катализаторов, установлено, что активация первых серебром является следствием увеличения активной поверхности палладия. Однако при этом удельная активность единицы поверхности палладия снижалась

из-за S-d электронного взаимодействия между серебром и палладием, что установлено измерением магнитной восприимчивости катализаторов.

Активация нанесенных катализаторов элементов семейства платины элементами I B подгруппы в большинстве случаев происходит при малых степенях заполнения поверхности носителя активными компонентами, где условия для образования металлических сплавов не очень удобны, и при малых содержаниях (ат.%) неактивного компонента, где отрицательный эффект S-d электронного взаимодействия не может быть резким. При больших степенях заполнения поверхности активным компонентом и при больших соотношениях неактивного компонента к активному, в основном, наблюдается дезактивация, т. к. в этих условиях возможность образования сплавов более реальна, и отрицательный эффект S-d электронного взаимодействия на активность может оказаться решающим.

ՍԻԼԻԿԱԳԵԼԻ ՎՐԱ ՆՍՏԵՑՐԱԾ Pt—Au ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ա. Հ. ԱԼՉՈՒՋՅԱՆ, Հ. Ա. ԱՍԱՏՐՅԱՆ, Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Մ. Հ. ՄԱՆՏԻԿՅԱՆ

Հետազոտված է Pt-Au/SiO_2 կատալիզատորների կատալիտիկ ակտիվությունը բենզոլի հիդրման օրինակային ռեակցիայի դեպքում։ Կատալիզատորներում ոսկու քանակության ավելացման հետ մեկտեղ, պլատինով SiO_2-ի մակերեսի լցվածության մեծ աստիճանի դեպքում, ինչպես արծաթի և պղնձի ավելացման դեպքում, ակտիվությունն աստիճանաբար ընկնում է։ Պլատինով SiO_2-ի մակերեսի լցվածության փոքր աստիճանի դեպքում ոսկու ազդեցությունը տարբերվում է արծաթի և պղնձի ազդեցությունից. ոսկու ավելացմանը զուգընթաց կատալիզատորի ակտիվությունը նախ աճում է, հասնում առավելագույնի՝ 20 ատ.% արծաթի պարունակության դեպքում և այնուհետև նվազում՝ գործնականորեն մինչև զրո։

INVESTIGATION OF PLATINUM-GOLD ADSORPTIONAL CATALYZERS ON SILICAGEL

A. H. ALCHOUJIAN, H. A. ASSATRIAN, A. Sh. GRIGORIAN and M. H. MANTIKIAN

The activity of Pt—Au/SiO_2 catalysts was investigated in the hydrogeneration reaction of benzene. Increasing the gold contents in the Pt—Au/SiO_2 catalysts, the catalytic activity gradually decreases as in the cases of adding silver and copper. When the surface of SiO_2 is not filled by platinum, gold behaves differently then silver and copper. The activity of the catalysts increases, reaches its maximum value when the gold content is 20 at. %, and then decreases practically to zero.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. А. Алчуджан, Г. А. Асатрян, М. А. Мантикян*, Арм. хим. ж., **24**, 1050 (1971).
2. *А. А. Алчуджан, Г. А. Асатрян, М. А. Мантикян*, Арм. хим. ж., **24**, 1082 (1971).
3. *А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян*, ЖФХ, **33**, 780, 1961 (1959).
4. *А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян*, Арм. хим. ж. **20**, 487, 786 (1967); **21**, 284, 463 (1968).
5. *А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян*, Изв. АН Арм. ССР, **12**, 153 (1959).
6. *А. Ш. Григорян*, Канд. дисс., ЕГУ, 1969.