

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАТИНО-МЕДНЫХ АДсорбЦИОННЫХ
 КАТАЛИЗАТОРОВ НА СИЛИКАГЕЛЕ

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

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 13 III 1971

Изложены результаты изучения влияния меди на Pt/SiO₂ адсорбционные катализаторы, выполненные в тех же пределах изменения степени заполнения поверхности SiO₂ платиной, как это было сделано в предыдущих работах при изучении Pt+Ag на SiO₂ и Al₂O₃ катализаторов. Показано, что и в этом случае происходит сильная дезактивация медью и активирование Pt/SiO₂ катализатора не наблюдается.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 6.

В предыдущих статьях [1] нами были приведены результаты изучения каталитических свойств систем Pt—Ag/SiO₂ и Pt—Ag/Al₂O₃ в отношении гидрирования бензола. Медь является электронным и химическим аналогом серебра. С этой точки зрения представляло интерес изучение влияния меди на активность Pt/SiO₂ катализаторов.

В настоящей статье приводятся материалы такого исследования.

Экспериментальная часть

Методы приготовления и испытания активности катализаторов были аналогичны описанным ранее [2].

Изучены две серии катализаторов, отличающихся по степени заполнения поверхности SiO₂ платиной и Pt+Cu. Данные о составе катализаторов приведены в таблице.

Таблица

Характеристика Pt—Cu/SiO₂ адсорбционных катализаторов 1-й и 2-й серий

№ серии	Вес образца катализатора, г	Кол-во Pt в каждом образце катализатора данной серии, мг	% Pt от веса SiO ₂	Атомные % Cu от суммы Pt + Cu в образцах	Кажущаяся степень заполнения поверхности SiO ₂ в расчете на монослой Pt + Cu	
					минимум	максимум
1.	1,252	2,23	0,183	0; 20,0; 50,0; 66,6	0,89 · 10 ⁻³	2,67 · 10 ⁻³
2.	0,044	2,23	5,490	0; 5,0; 8,0; 20,0; 33,3; 50,0; 75,0	26,7 · 10 ⁻³	106,8 · 10 ⁻³

Для испытания каждый раз брались катализаторы: первой серии по 1,252 г (содержащие 2,23 мг Pt), второй серии по 0,044 г (содержащие 2,23 мг Pt).

Результаты исследования и их обсуждение

Изучены закономерности изменения активности Pt—Cu/SiO₂ катализаторов двух серий. В них по мере увеличения содержания меди (при постоянном количестве платины) активность катализаторов резко уменьшается и достигает нуля примерно при 50 ат. % Cu (кр. 1, 2, рис. 1).

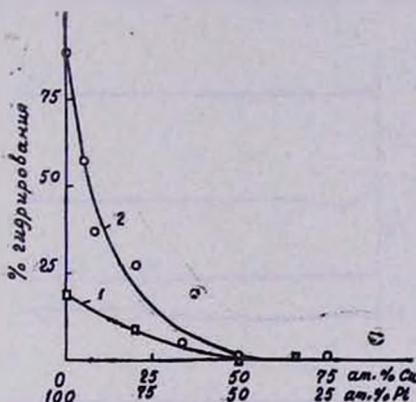


Рис. 1. Зависимость активности Pt—Cu/SiO₂ катализаторов от их состава. 1 — 0,183% Pt, 2 — 5,49% Pt. Условия испытания: $t=115^{\circ}$, $V_{H_2}=2,5$ л/ч, $H_2 : C_6H_6=4 : 1$.

Никакого активирования Pt/SiO₂ катализатора медью не было обнаружено. Аналогичная картина наблюдалась и при изучении Pt+Cu катализаторов без носителя [3]. Полученные результаты можно объяснить спариванием *s* и *d*-электронов меди и платины благодаря переходу *s*- электронов меди на *d*- уровень платины. Очевидно, по мере увеличения количества меди на катализаторе *s*—*d* взаимодействие должно усиливаться, а активность катализатора уменьшаться, так как, по нашему мнению, катализ металлами переходных элементов, в особенности таких, как Pd, Pt, Rh, Ni и т. п., обусловлен неспаренными одиночными *d*- электронами, чем объясняется также дезактивирование платины медью в Pt+Cu металлических катализаторах (без носителя) [3]. Это предположение вполне вероятно, так как известно, что введение H, Ag, Cu, Au в Pd и Ag, Cu, Au в Pt снижает парамагнитную восприимчивость [4] Pd и Pt благодаря спариванию *s*-электронов H, Ag, Cu, Au с *d*-электронами Pd и Pt [4].

Интересен также следующий факт. При испытании активности Pt—Cu металлических катализаторов происходит постепенное сниже-

ние активности, которая затем устанавливается на постоянном уровне [3]. В работах нашей лаборатории за меру активности принимается конечная, установившаяся активность. Такое снижение объясняется перераспределением участвующих в реакции молекул на поверхности катализатора и подавлением активности некоторыми из них (Н в случае $\text{Pd}, \text{C}_6\text{H}_6$ и C_6H_{12} в случае Ni) [5]. Примечательно, что при нанесении Pt и Cu на носитель— SiO_2 , постоянство активности достигается практически сразу (рис. 2). Это, возможно, объясняется тем, что активные центры на $\text{Pt} + \text{Cu}$ и $\text{Pt}-\text{Cu}/\text{SiO}_2$ катализаторах отличаются по характеру, размерам, форме и т. д. и что в одном случае молекулы могут прочно адсорбироваться на них, в другом нет. Известно, что палладиевая губка резко отравляется водородом, а палладиевая чернь нет [5,6].

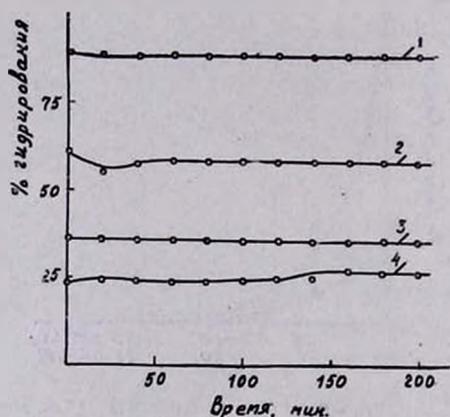


Рис. 2. Изменение активности $\text{Pt}-\text{Cu}/\text{SiO}_2$ катализаторов во времени. Атомные проценты меди: 1 — 0; 2 — 5,0; 3 — 8,0; 4 — 20,0. Условия испытания: $t = 115^\circ$, $V_{\text{H}_2} = 2,5$ л/ч, $\text{H}_2 : \text{C}_6\text{H}_6 = 4 : 1$.

ՍԻՆԿԱԳԵԼԻ ՎՐԱ ՊԼԱՏԻՆ—ՊՂԻՆՁ ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ա. Հ. ԱԶՈՒՋՅԱՆ, Հ. Ա. ԱՍԱՏՐՅԱՆ և Մ. Հ. ՄԱՆՏԻԿՅԱՆ

Ա մ ֆ ո փ ու մ

Աշխատանքում շարադրված են Pt/SiO_2 ադսորբցիոն կատալիզատորների վրա պղնձի ազդեցության ուսումնասիրման արդյունքները: Ցույց է տրված, որ այս դեպքում ևս, պղնձի ազդեցության շնորհիվ տեղի է ունենում Pt/SiO_2 կատալիզատորի խիստ ապասկտիվացում և առհասարակ ոչ մի ակտիվացում չի նկատվում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, Г. А. Асатрян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 24, 1082 (1971).
2. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ, 33, 780, 1961 (1959).
3. М. А. Инджикян, Арм. хим. ж., 20, 353 (1967).
4. Б. Г. Лившиц, Физические свойства металлов и сплавов, Машгиз, Москва, 1956, стр. 68; В. К. Клемм, Магнетохимия, Госхимиздат, Москва, 1939, стр. 192; В. Svensson, Ann. d. Phys., 5, 14, 699 (1932); E. Vogt, H. Kräger, Ann. d. Phys., 18, 755 (1933).
5. А. А. Алчуджан, ЖФХ, 26, 1600 (1952); А. А. Алчуджан, А. А. Введенский, ЖОХ, 18, 261, (1948).
6. А. А. Алчуджан, ЖФХ, 26, 1730 (1952).