

А. А. Алчуджан и Е. Т. Кристостурян

Изучение смешанных Pd-Ag, Pd-Cu и Pd-Au катализаторов при гидрировании бензола

Сообщение II. Изучение смешанных Pd—Cu катализаторов

В предыдущей статье [1] нами были приведены результаты изучения смешанных палладий-серебряных катализаторов при гидрировании бензола. Было установлено, что по мере увеличения содержания серебра в палладий-серебряных катализаторах активность их уменьшается и при содержании 65—70 атомных процентов серебра в твердых растворах практически достигает нуля. Подтвердилось предположение о том, что по мере увеличения серебра в твердых растворах Pd—Ag, параллельно с уменьшением магнитной восприимчивости, должна уменьшаться также каталитическая активность этих систем, что связывается с заполнением свободных электронных уровней палладия электронами серебра [2].

Медь, подобно серебру, также уменьшает магнитную восприимчивость палладия, который, при определенном содержании меди, становится даже диамагнитным [3, 4]. Поэтому интересно было изучить также влияние меди на каталитическую активность палладия при гидрировании бензола.

Ниже излагаются результаты этого изучения.

Экспериментальная часть

Палладий-медные катализаторы изучались на примере гидрирования бензола. Активность катализаторов изучалась струйным методом. Метод анализа продуктов реакции и аппаратура описаны в предыдущей работе [1].

Смешанные палладий-медные катализаторы готовились из раствора нитратов меди и палладия. Раствор нитрата меди был приготовлен из чистой электролитической меди (Кальбазум) и специально очищенной азотной кислоты. Титр раствора был равен в расчете на медь 0,008009 г/мл. Раствор нитрата палладия готовился аналогичным образом. Титр применявшегося раствора был равен в расчете на палладий 0,006524 г/мл.

Для приготовления смешанных палладий-медных катализаторов предварительно готовилась смесь из растворов с определенным соотношением палладия к меди. Затем соответствующие ионы металлов совместно восстанавливались формалином в сильно щелочной среде

при температуре 60—65°C. Осадок многократно промывался декантированием, затем переносился на стеклянный фильтр, где оканчивались промывание и фильтрование. Таким путем полученный смешанный катализатор высушивался в сушильном шкафу при 80° до постоянного веса. Палладий—медные катализаторы различного состава готовились при одних и тех же условиях.

Для изучения активности всегда применялись такие количества катализаторов, чтобы в них содержание палладия равнялось 0,35 г. Скорость подачи водорода равнялась 0,75 л/ч при соотношении водорода к бензолу 4:1, температура гидрирования 186°.

Были приготовлены и изучены три образца Pd—Cu катализаторов, содержащие: катализатор № 1—22,3 ат % палладия и 77,7 ат % меди; катализатор № 2—36,8 ат % Pd и 63,2 ат % Cu и катализатор № 3—59,3 ат % Pd и 40,7 ат % Cu.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Прежде чем изучать смешанные палладий—медные катализаторы, была испытана каталитическая активность чистой меди* при гидрировании бензола. В литературе имеются указания на каталитическую активность чистой меди [5], а также обратное—неактивность меди при гидрировании бензола [6, 7].

Испытание приготовленного нами чистого медного катализатора при гидрировании бензола показало, что медь не обладает каталитической активностью для этого процесса.

Результаты изучения смешанного Pd—Cu катализатора № 1

Результаты изучения этого катализатора при гидрировании бензола приведены в виде кривых на рисунке 1. Кривая I показывает

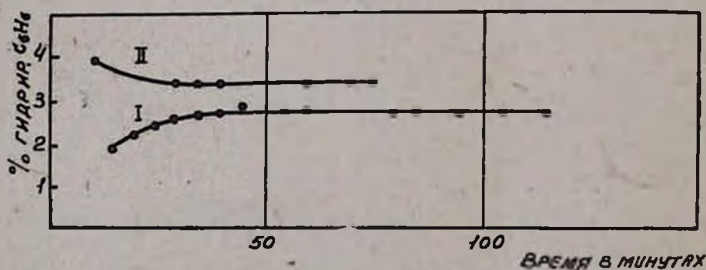


Рис. 1. Результаты изучения катализатора № 1, содержащего 22,3 ат % Pd и 77,7 ат % Cu.

изменение процента гидрирования бензола (активности катализатора) со временем на свежеприготовленном образце Pd—Cu катализатора № 1.

* Медный катализатор готовили из тех же реактивов принятым нами методом.

Как видно из этой кривой, катализатор с содержанием 22,3 ат % Pd и 77,7 ат % Cu практически не проявляет каталитической активности при гидрировании бензола.

Кривая II на рисунке 1, полученная после трехсуточной выдержки того же катализатора в атмосфере водорода при комнатной температуре показывает, что при этом активность катализатора несколько возрастает.

Рентгенографическое изучение этого образца катализатора показало, что он состоит из трех фаз: а) твердого раствора палладия в меди с $a=3,67 \pm 0,004$ Кх, соответствующего содержанию 24 ат % Pd и 76 ат % Cu; б) меди, в которой может быть растворено 1,5 ат % Pd с $a=3,611 \pm 0,05$ Кх (постоянная решетка меди $a=3,607$ Кх); в) на рентгенограмме обнаруживается несколько довольно сильных по интенсивности линий, которые не идентифицированы.

Как видно из рентгенографических данных, этот катализатор является довольно сложной системой. Обе идентифицированные фазы твердых растворов Pd—Cu содержат мало палладия. При определенном содержании меди в палладии также, как это было наблюдеено и в случае твердых растворов Pd—Ag [1], параллельно с исчезновением парамагнетизма активность такого катализатора практически исчезает. Таким образом, серебро и медь одинаково влияют на активность (и парамагнетизм) палладиевого катализатора.

Небольшая активность данного катализатора возможно связана с наличием незначительного количества свободного палладия (который рентгенографически не обнаружен) или третьей неидентифицированной фазой, которая, возможно, является богатым палладием твердым раствором меди в палладии.

Результаты изучения смешанного Pd—Cu катализатора № 2

На рисунке 2 приведены результаты изучения катализатора № 2. Кривая I на рисунке 2 показывает изменение активности свежеприготовленного катализатора № 2 со временем. Характер этой кривой аналогичен кривой I на рисунке 1, выражающей активность катализатора № 1. Активность катализатора № 2 несколько выше, чем активность катализатора № 1, содержащего меньше палладия (22,3 ат % Pd). На данном катализаторе была изучена зависимость активности его от температуры в интервале от 250 до 180°. Как видно из рисунка 3, максимальную активность данный катализатор проявляет при температуре около 230°. Затем этот катализатор в продолжении 48 часов выдерживался в атмосфере водорода при комнатной температуре. Результаты испытания активности выражены кривой II на рисунке 2. Как было замечено и в случае катализатора № 1; подобная выдержка в атмосфере водорода при комнатной температуре несколько повышает активность Pd—Cu катализатора (сравни кривые I и II на рисунке 2), тогда как в случае Pd—Ag катализаторов при анало-

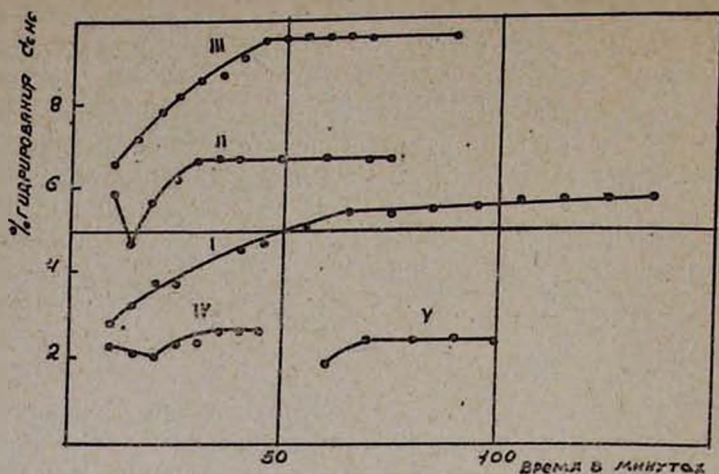


Рис. 2. Результаты изучения катализатора № 2, содержащего 36,8 ат % Pd и 63,2 ат % Cu.

тичной обработке активность несколько понижалась, что мы связывали с отравляющим действием водорода [1]. Замеченная активация

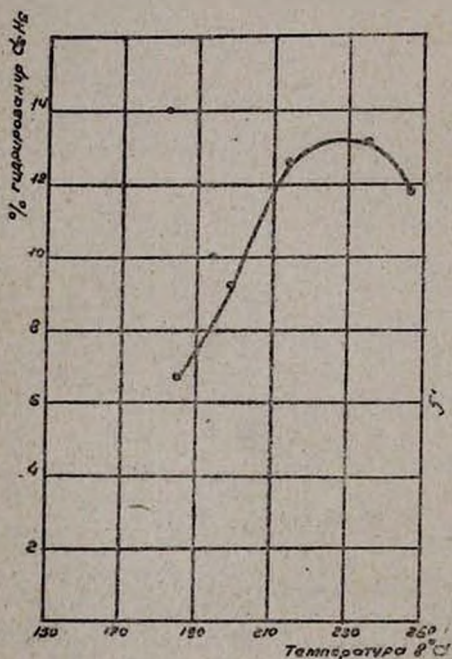


Рис. 3. Кривая зависимости активности от температуры палладий-медного катализатора № 2 (63,2 ат % Cu).

Pd—Cu катализатора в атмосфере водорода, возможно, связана с удалением с поверхности катализатора адсорбированных продуктов реакции. Однако это явление требует специального изучения, что и намечается сделать в дальнейшем. Далее этот катализатор обрабатывался в течение одного часа в струе воздуха при 186°. В результате активность катализатора заметно повысилась (кривая III на рис. 2). Последующая выдержка этого катализатора в струе водорода при 330° привела к резкому понижению активности (см. кривую IV на рис. 2). Деактивированный таким путем катализатор затем находился в атмосфере водорода при комнатной температуре в продолжении шести суток. Как вид-

но из кривой V на рисунке 2, заметного изменения активности

при этом не наблюдается. Обработка воздухом и выдержка при высокой температуре в струе водорода на эти Pd—Cu катализаторы влияют таким же образом как и на Pd—Ag катализаторы [1].

Результаты изучения смешанного Pd—Cu катализатора № 3

Результаты изучения свежеприготовленного образца этого катализатора при гидрировании бензола приводятся в виде кривой I на рисунке 4. На том же рисунке для сравнения приведены активности катализаторов 2 и 1 (кривые II и III соответственно).

Как видно из этих данных, характер изменения активности катализатора № 3 со временем не отличается от характера изменения активности предыдущих катализаторов, содержащих меньше палладия.

Рентгенографическое изучение образца катализатора № 3 показало, что он состоит практически из одной кубической фазы с $a = 3,853$ Кх, что соответствует 89 ат % палладия, а то время как по способу приготовления катализатор должен содержать 59,3 ат % Pd. Специальным химическим анализом установлено, что катализатор, как и следовало из способа приготовления, действительно содержит 59,3 ат % Pd и 40,7 ат % Cu. Причина расхождения данных о составе катализатора № 3 по результатам рентгенографического изучения от действительного, определенного химическим анализом, объясняется видимо тем, что изменение параметра решетки Pd—Cu твердого раствора принимается как прямая функция состава Pd—Cu раствора (правило аддитивности). Между тем возможно, что вид этой зависимости связан с состоянием твердого раствора (компактный твердый раствор, дисперсный твердый раствор и т. д.) и зависимость не всегда является прямолинейной.

На рисунках 5 и 6 приведены электронно-микроскопические снимки палладий-медного катализатора № 3, заснятые в свежем состоянии и после испытания активности при температуре не выше 186°. Как

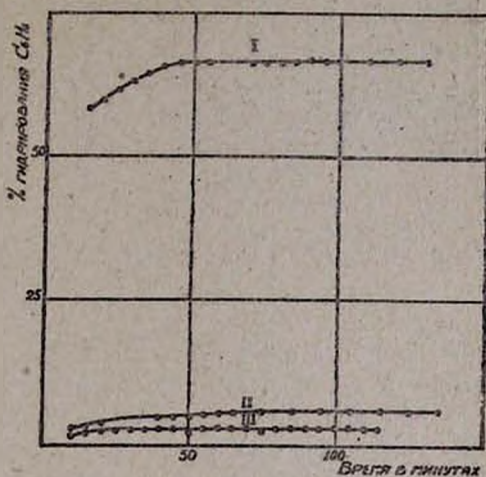


Рис. 4. Кривые активности Pd—Cu катализаторов, содержащих: I. 59,3 ат % Pd (катализатор № 3); II. 36,8 ат % Pd (катализатор № 2); III. 22,3 ат % Pd (катализатор № 1). Условия опытов: т. 186°, скорость подачи водорода 0,75 л/ч, содержание Pd в катализаторах 0,35 г.

было установлено и в случае Pd—Ag катализаторов [1], размеры зерен данного катализатора при нагревании до 186° также существенно не меняются.

Из полученных результатов изучения Pd—Cu катализаторов можно вывести зависимость активности от содержания меди. На рисун-



Рис. 5. Электронно-микроскопический снимок Pd—Cu катализатора № 3, не бывшего в работе. Увеличение 8000 раз.

Величина зерен 520 Å.



Рис. 6. Электронно-микроскопический снимок Pd—Cu катализатора № 3, снятый после испытания при 186°. Увеличение 8000 раз. Величина зерен 550 Å.

ке 7 кривой I представлена зависимость активности Pd—Cu катализатора от состава. На том же рисунке для сравнения приведена аналогичная зависимость для системы Pd—Ag (кривая II).

Из кривой I на рисунке 7 видно, что по мере увеличения количества меди в палладий-медных катализаторах активность последних

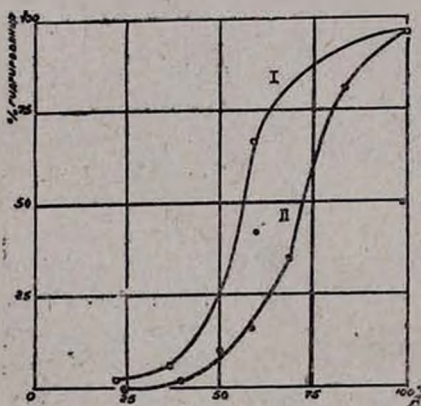


Рис. 7. Кривые изменения активности Pd—Cu и Pd—Ag катализаторов в зависимости от их состава. Условия испытания катализаторов: т. 186°, скорость водорода 0,75 л/ч. Количество Pd в катализаторах 0,35г.

уменьшается и при содержании около 70 ат % меди практически становится равной нулю. Таким образом, дезактивирующее действие меди на палладиевый катализатор в отношении гидрирования бензола аналогично действию серебра на тот же катализатор.

Вместе с тем следует указать, что хотя практически полная потеря активности катализатора наблюдается примерно при одних и тех же атомных процентах меди и серебра (~70 %) в Pd—Cu и Pd—Ag катализаторах, тем не менее при средних содержаниях меди последняя оказывает на палладий заметно меньшее дезактивирующее действие, чем серебро.

Снижение активности Pd—Ag и Pd—Cu катализаторов по мере увеличения содержания в них серебра или меди нами объясняется за-

полнением свободных электронных уровней палладия электронами серебра и меди. Как известно, этим объясняют уменьшение парамагнетизма палладия при введении серебра или меди в палладий.

Как видно из данных [3] измерения магнитной восприимчивости Pd—Ag и Pd—Cu твердых растворов, приведенных на рисунке 8, магнитная восприимчивость палладия уменьшается при введении серебра в палладий более резко, чем при введении меди. Возможно это следует поставить в связь с более резким снижением каталитической активности при введении серебра в палладий.

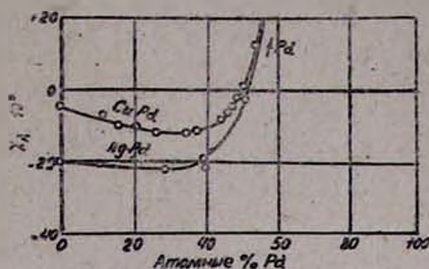


Рис. 8. Изменение магнитной восприимчивости в системах Pd—Cu и Pd—Ag с изменением их состава.

В ы в о д ы

1. Изучено влияние меди на активность палладиевого катализатора при гидрировании бензола и произведено сравнение с аналогичным действием серебра.

2. Установлено, что активность смешанных палладий-медных катализаторов ниже активности чистого палладиевого катализатора.

3. По мере увеличения содержания меди активность палладий-медного катализатора (аналогично палладий-серебряному) закономерно падает и при содержании меди ~70 ат %, практически достигает нуля. Таким образом подтвердилось предположение о том, что по мере увеличения меди в твердых растворах Pd—Cu, параллельно с уменьшением магнитной восприимчивости, уменьшается также каталитическая активность этих систем.

4. Активность палладий-медного катализатора, содержащего 36,8 ат % Pd, при обработке в струе воздуха при 186° возрастает примерно в 1,5 раза, тогда как при аналогичной обработке активность Pd—Ag катализатора практически не меняется.

5. Обработка в струе водорода при температуре 330° приводит к сильному понижению активности этого катализатора, хотя в несколько меньшей степени, чем для Pd—Ag катализатора.

6. Активность Pd—Cu катализаторов при продолжительной выдержке в атмосфере водорода (при комнатной температуре) несколько повышается, тогда как при аналогичных условиях для Pd—Ag катализаторов наблюдалось понижение активности.

Ա. Ն. Ալլուշյան և Ե. Թ. Բրիտանատուրյան

Pd-Ag, Pd-Cu եւ Pd-Au խառն ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԵՆԶՈԼԻ ՀԻԴՐՄԱՆ ՊՐՈԾԵՍՈՒՄ

Հաղորդում II: Պալլադիում-պղինձ խառն կատալիզատորների ուսումնասիրությունը

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Մեր նախորդ աշխատանքով [1] պարզվեց, որ պալլադիում-արծաթ խառն կատալիզատորների մեջ արծաթի պարունակության աճի հետ բնկնում է նրա կատալիտիկ ակտիվությունը բենզոլի հիդրման պրոցեսում և մոտավորապես 65—70 առ⁰/₁₀₀ արծաթ պարունակող Pd-Ag կատալիզատորը դառնում է ոչ ակտիվ: Հալոնի է, որ պալլադիում-արծաթ համաձուլվածքներում արծաթի պարունակության աճի հետ պարամագնիսականությունը նվազում է և 65—70 առ⁰/₁₀₀ արծաթի դեպքում հասնում է զերոյի:

Հաստատվեց ալն ենթադրությունը, թե Pd-Ag կարծր լուծույթում պարամագնիսականության անկմանը զուգընթաց (որը բացատրում են պալլադիումի ազատ էլեկտրոնային մակարդակների լրացմամբ՝ ի հաշիվ արծաթի էլեկտրոնների) պետք է ընկի նաև ալդ սիստեմի կատալիտիկ ակտիվությունը:

Քանի որ պղինձը պալլադիումի պարամագնիսականության վրա ազդում է ալնպես, ինչպես արծաթը, հետաքրքիր էր պարզել նաև պղնձի ազդեցությունը պալլադիումի կատալիտիկ ակտիվության վրա:

Մեր կատարած բազմաթիվ փորձերը ցույց տվեցին, որ պղինձն, իսկապես, նույնպիսի ազդեցություն է գործում պալլադիումի կատալիտիկ ակտիվության վրա և մոտավորապես 65—70 առ⁰/₁₀₀ պղինձ պարունակող Pd-Cu կատալիզատորի ակտիվությունը բենզոլի հիդրման պրոցեսում գործնականորեն հավասարվում է զերոյի:

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Алчуджан, Е. Т. Кристостурян, Сборник научных трудов Ереванского политехнического института, 16, 137 (1957).
2. А. А. Алчуджан, Докторская диссертация, Институт нефти АН СССР, 1951, стр. 236.
3. B. Svedsson, Ann. d. Phys., 5, 14, 699 (1932).
4. E. Vogt, H. Krlgir, Ann. d. Phys., 18, 755 (1933).
5. R. Pe se, R. Purdum, J. Am. Chem. Soc., 47, 1435 (1925).
6. P. S battler, J. Senderens, Ann. Chim. Phys., 4, 368 (1908).
7. V. Ipatieff, B. Corson, I. Kurbatov, J. Phys. Chem., 5, 589 (1939).