

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ АДсорбЦИОННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

XII. Pd—Ag КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

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

Исследованы каталитические свойства адсорбционных Pd—Ag катализаторов на окиси алюминия. Установлено, что характер изменения их активности при изменении соотношения Pd:Ag зависит от степени заполнения поверхности носителя палладием. При содержании 0,5% Pd и переменных количества серебра на кривой „активность—состав“ наблюдается двойной пик активации палладия серебром. Предполагается, что различие в характере изменения активности Pd—Ag катализаторов обусловлено структурой образующейся активной поверхности, зависящей от скорости адсорбции солей палладия и серебра на носитель.

Ранее были изучены Pd—Ag адсорбционные катализаторы на угле и графите [1—4] и выявлены закономерности изменения активности катализаторов с изменением соотношения Pd:Ag. Изучена также кинетика гидрирования бензола и определены кажущиеся энергии активации. Были высказаны общие соображения о механизме образования адсорбционных катализаторов. В настоящей статье излагаются материалы по изучению активностей Pd—Ag/Al₂O₃ катализаторов.

Экспериментальная часть

Приготовление и изучение катализаторов проводилось как в предыдущих работах [1—4]. Носителем служила безводная γ-окись алюминия с удельной поверхностью 60 м²/г, определенной по адсорбции азота при температуре жидкого воздуха*. Специальным опытом было установлено, что носитель не активен для реакции гидрирования бензола. Изучались три серии катализаторов.

Катализаторы девятой серии (за №№ 73—82) содержали в качестве постоянного компонента 0,5% палладия от веса окиси алюминия и переменные количества серебра. Из них катализатор № 73 содержал палладий, а №№ 74—82 содержали соответственно 5,0; 10,0; 20,0; 33,3; 50,0; 66,7; 75,0; 80,0 и 90,0 ат. % серебра от суммы палладия и серебра.

Катализаторы десятой серии содержали 0,1% палладия от веса окиси алюминия и переменные количества серебра. Из них катализатор № 83 содержал только палладий, а №№ 84—91 содержали

* Определение сделано Г. И. Микаеляном в лаборатории адсорбции НИИХимии (Ереван), за что выражаем ему благодарность.

соответственно 5,0; 10,0; 20,0; 33,3; 20,0; 50,0, 55,0 и 66,7 ат. % серебра от суммы палладия и серебра.

Катализаторы одиннадцатой серии содержали в качестве постоянного компонента 0,0325% Pd от веса носителя и переменные количества серебра. Из них катализатор № 92 содержал только палладий, а №№ 93—99 содержали соответственно 5,0; 10,0; 20,0; 33,3; 50,0; 66,7 и 80,0 ат. % серебра от суммы палладия и серебра. Количество постоянного компонента—палладия у катализаторов этой серии рассчитывалось так, чтобы степень заполнения поверхности носителя палладием (0,00175—0,005587) была примерно такой же, как у катализаторов второй серии, содержащих 0,2% Pd от веса угля и переменные количества серебра [1].

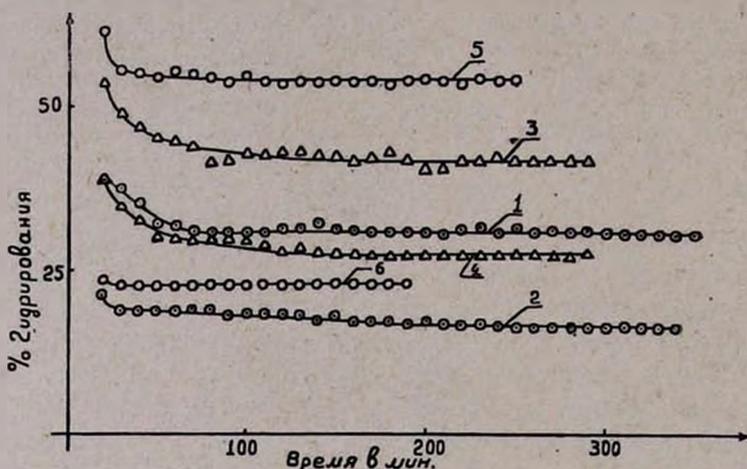


Рис. 1. Зависимость скорости гидрирования от времени. 1 — катализатор № 73 (0,5% Pd), 2 — катализатор № 79 (0,5% Pd, 66,7 ат. % Ag), 3 — катализатор № 83 (0,1% Pd), 4 — катализатор № 87 (0,1% Pd, 33,3 ат. % Ag), 5 — катализатор № 91 (0,0325% Pd), 6 — катализатор № 95 (0,0325% Pd, 33,3 ат. % Ag), Условия гидрирования; $V_{H_2} = 0,72$ л/час, $t = 175^\circ\text{C}$, $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$.

По характеру изменения активности во времени катализаторы 9, 10 и 11 серий заметно не отличаются друг от друга. Соответствующие данные представлены на рисунке [1]. После первоначального небольшого снижения активность катализаторов остается постоянной. Надо однако отметить, что активности катализаторов одиннадцатой серии не отличались длительным постоянством; через 4—5 часов активность снижалась.

Исследуя дезактивацию Pd/Al₂O₃ катализаторов во времени, авторы работы [5] пришли к выводу, что причиной падения активности катализаторов является, по-видимому, уменьшение поверхности вследствие роста кристаллов. Увеличивая время восстановления катализаторов в токе водорода от 3 до 6 часов (при $t = 250^\circ\text{C}$; $V_{H_2} = 2,56$ л/час), нам удалось получить катализаторы с почти неизменяющейся актив-

ностью, равной активности катализаторов, полученных при трехчасовом восстановлении, что хорошо воспроизводилось. Однако Pd/Al₂O₃ и Pd—Ag/Al₂O₃ катализаторы по своей устойчивости все же уступают соответствующим катализаторам на угле.

Зависимость изменения активности от состава катализаторов этих серий представлена на рисунке 2.

Обсуждение результатов

Как видно из кривых 1, 2 и 3 (рис. 2), характер изменения активности адсорбционных Pd—Ag/Al₂O₃ катализаторов при изменении соотношения Pd:Ag существенно зависит от степени заполнения поверхности носителя. То же самое наблюдается и в случае Pd—Ag/SiO₂ [6] и Pd—Ag/C [1, 2] катализаторов. В случае Pd—Ag/Al₂O₃ катализаторов при содержании 0,5% Pd от веса Al₂O₃ на кривой „активность—состав“ (кривая 1 на рисунке 2) наблюдается, как и в случае Pd—Ag/графит катализаторов [4], двойной максимум*. Катализаторы в широких пределах изменения соотношения Pd:Ag оказываются более активными, чем соответствующий Pd/Al₂O₃ катализатор. В случае содержания 0,1% палладия от веса Al₂O₃ на соответствующей кривой (кривая 2 на рисунке 2) наблюдается один максимум и в определенных пределах изменения соотношения Pd:Ag они тоже оказываются более активными, чем Pd/Al₂O₃ катализатор соответствующего состава. Наконец, при содержании 0,0325% палладия от веса носителя Pd/Al₂O₃ катализатор оказывается более активным, чем Pd/Al₂O₃ катализаторы, содержащие 0,5 и 0,1% палладия, однако по мере увеличения содержания серебра активность этих катализаторов непрерывно уменьшается и при 80,0 ат. % Ag достигает нуля.

Своеобразное изменение активности адсорбционных Pd—Ag катализаторов, как указано в [2—4], в общем можно объяснить структурой, образующейся активной поверхностью, активных мест, т. е. тем, что преимущественно находится в верхних слоях активных мест палладий или серебро. А это зависит от относительных скоростей, и, значит, последовательности адсорбции солей палладия и серебра при нане-

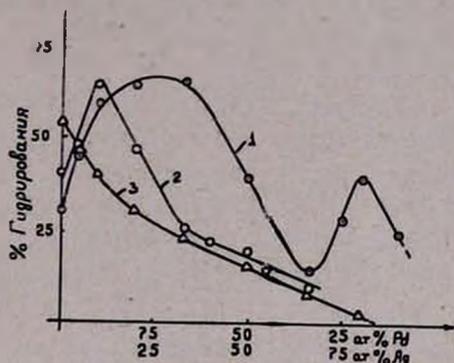


Рис. 2. Зависимость скорости гидрирования от состава катализаторов. 1 — катализаторы, содержащие 0,5% Pd и переменные количества серебра, 2 — 0,1% Pd и переменные количества серебра. 3 — 0,0325% Pd и переменные количества серебра. Условия гидрирования: $V_{H_2} = 0,72$ л/час, $t = 175^\circ\text{C}$, $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$.

* Интересно отметить, что по мере увеличения содержания серебра активность катализатора, содержащего 66,7 ат. % Ag, снижается до половины значения активности Pd/Al₂O₃ катализатора, а затем при содержании 80,0 ат. % Ag достигает активности в 1,5 раза большей, чем в случае Pd/Al₂O₃ катализатора.

сении их на носитель. Скорости же адсорбции должны определяться абсолютными концентрациями солей палладия и серебра, их соотношением, а также природой носителя. Что касается энергетической характеристики активных мест, то этому вопросу будет посвящена отдельная статья.

Можно отметить, что во всех изученных Pd—Ag адсорбционных катализаторах на SiO_2 , С (уголь), С (графит) и Al_2O_3 при определенных (разных для различных носителей) содержаниях Pd в этих катализаторах, в противоположность Pd—Ag металлическим катализаторам [7], удается активировать Pb-катализатор каталитически неактивным для реакции гидрирования бензола серебром.

Ереванский политехнический институт,
кафедра общей и неорганической химии

Поступило 19 VII 1967

ՀԻՒՐՄԱՆ ԽԱՌԸ ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ XII. Pd—Ag ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԸ ԱՅՈՒՄԻՆՆՈՒՄԻ ՕՔՍԻԻ ՎՐԱ

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

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Հետազոտված են այլումինիումի օքսիդի վրա ադսորբված Pd—Ag կատալիզատորների կատալիտիկ հասկությունները, Հաստատված է, որ Pd : Ag հարաբերության փոփոխումից նրանց ակտիվության փոփոխվելու բնույթը կախված է կրողի մակերեսի պլազմայում լցվածության աստիճանից: 0,5% Pd (ըստ կրողի կշռի) և արծաթի փոփոխական քանակներ պարունակող կատալիզատորների դեպքում «բաղադրված—ակտիվություն» կորի վրա դիտվում է Ag-ով Pd-ի ակտիվացման երկու գագաթ (20—33 և 80 ատ. % Ag պարունակությունների դեպքում); 0,1% Pd և արծաթի փոփոխական քանակներ պարունակող կատալիզատորների մոտ դիտվում է մեկ մաքսիմում (10 ատ. % Ag պարունակության դեպքում); 0,0325% Pd և Ag-ի փոփոխական քանակներ պարունակող կատալիզատորների մոտ Ag-ով ակտիվացում չի նկատվում և Ag-ի պիկացման հետ զուգընթաց կատալիզատորների ակտիվությունն աստիճանաբար ընկնում է:

Ենթադրվում է, որ Pd—Ag կատալիզատորների ակտիվության փոփոխման բնույթների տարբերությունը պայմանավորված է առաջացած ակտիվ մակերեսի կառուցվածքով, որը կախված է կրողի վրա Pd-ի և Ag-ի ադսորբման արագությունից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 20, 487 (1967).
2. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 20, 786 (1967).
3. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 20, 867 (1967).
4. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 21, 284 (1968).
5. D. G. Monty, F. J. Rice, J. Phys. Chem., 68, 420 (1964).
6. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ, 33, 780, 1961 (1959).
7. Е. Т. Кристостурян, Кандидатская диссертация, Ереван, 1954.