

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ ПАЛЛАДИЙ—МЕДЬ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

А. Ш. ГРИГОРЯН, А. М. АЙКАЗЯН и Е. Т. КРИСТОСТУРЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 11 XII 1979

Изучено влияние меди на нанесенный на окись алюминия палладиевый катализатор. Показало, что начальные малые количества меди активируют палладиевый катализатор, большие количества меди дезактивируют его. Энергии активации реакции гидрирования бензола на нанесенных палладиевых и палладий-медных катализаторах одинаковы. Сделано заключение, что причиной изменения активности нанесенного палладиевого катализатора, вследствие добавления меди, является изменение числа активных мест.

Рис. 2, табл. 2, библиографических ссылок 9.

В предыдущей работе [1] было показано, что каталитически неактивная для реакции гидрирования бензола медь, приводящая к снижению активности металлического палладия [2], проявляет активирующее действие при добавлении на нанесенный на силикагель палладиевый катализатор. Было сделано заключение, что причиной активации является увеличение концентрации каталитически активных мест на поверхности нанесенного катализатора. Изучение системы палладий—медь на других носителях дало бы возможность выяснить, проявляет ли медь активирующее действие на палладий в случае других носителей и, тем самым, выяснить все возможные причины, приводящие к активации палладиевого катализатора, пояснить роль носителя в этом явлении. С этой точки зрения особый интерес представляет носитель, широко применяемый в производстве промышленных нанесенных катализаторов—окись алюминия, которая, согласно данным [3], при тонких слоях нанесенного палладия образует примесные электронные центры с металлом.

Экспериментальная часть

Способ приготовления катализаторов, метод изучения их активностей, аппаратура и условия гидрирования бензола описаны в [4]. Носителем служила окись алюминия производства завода химреактивов Донецка. Удельная поверхность безводной окиси алюминия, определен-

ная по адсорбции азота при температуре жидкого воздуха составляла: 60 м²/г [5]. Ипользовались приготовленные аналогично описанному раствору аммиаката палладия [4] и раствор нитрата меди [1]. Испытанные катализаторы содержали 0,1 % палладия от веса носителя и переменные количества меди. Навеска носителя составляла 3 г. Добавление меди на нанесенный на окись алюминия палладиевый катализатор, содержащий 0,1% Pd от веса носителя, сначала активирует его до содержания 35 ат. % Cu, дальнейшее добавление меди приводит к постепенной дезактивации, достигающей практически нуля при содержании 80 ат. % Cu.

Изучение кинетики реакции гидрирования бензола на катализаторах 0,1% Pd—10 ат. % Cu/Al₂O₃ и 0,1% Pd—20 ат. % Cu/Al₂O₃ в интервале объемных скоростей бензол-водородной смеси от 208 до 1211 час⁻¹ и соотношений парциальных давлений водорода к бензолу от 12:1 до 1:2 показало, что скорость реакции гидрирования бензола в изученном интервале не зависит от скорости подачи компонентов и от соотношений их парциальных давлений в смеси до соотношений $P_{H_2} : P_{C_6H_6} = 3 : 1$. Данные по кинетике гидрирования бензола на катализаторе 0,1% Pd—10 ат. % Cu/Al₂O₃ приведены в табл. 1 и 2. При соотношениях $P_{H_2} : P_{C_6H_6}$ ниже стехиометрического с изменением соотношения скорость реакции гидрирования меняется.

Таблица 1

Зависимость скорости гидрирования бензола на катализаторе 0,1 % Pd — 10 ат. % Cu/Al₂O₃ от времени контакта при $P_{H_2} = 544$ мм Hg и $P_{C_6H_6} = 136$ мм Hg в интервале 160—205°

$t, ^\circ C$	$V_{H_2},$ час ⁻¹	Степень превращения	$\omega \cdot 10^3,$ моль/час	$t, ^\circ C$	$V_{H_2},$ час ⁻¹	Степень превращения	$\omega \cdot 10^3,$ моль/час
160	208	0,244	1,22	190	208	0,590	2,95
	280	0,180	1,22		280	0,425	2,89
	580	0,090	1,26		580	0,200	2,80
	846	0,060	1,20		846	0,139	2,78
	1211	0,041	1,20		1211	0,102	2,96
			1,22				2,88
175	208	0,400	2,00	205	208	0,675	3,50
	280	0,297	2,04		280	0,499	3,40
	580	0,149	2,09		580	0,240	3,36
	846	0,100	2,00		846	0,166	3,38
	1211	0,069	2,00		1211	0,117	3,55
			2,02				3,44

Обсуждение результатов

Полученные данные показывают, что медь проявляет активирующее влияние на нанесенный палладий не только на силикателе [1], но и на окиси алюминия. Для выяснения причины активирующего влияния меди на нанесенный палладиевый катализатор измерена величина энергии активации реакции гидрирования бензола на 0,1% Pd—10 ат. %

$\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и 0,1% Pd—20 ат. % $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах (рис. 1). Энергии активации реакции составляли соответственно 10,5 и 9,7 ккал/моль. Энергия активации реакции гидрирования бензола на 0,1% Pd/ Al_2O_3 катализатора составляла 10,0 ккал/моль [6]. Так как точность определения энергии активации составляет $\pm 0,7$ ккал, то энергия активации фактически не меняется и введение меди в состав нанесенного палладиевого катализатора меняет его активность, но не энергию активации. Это означает, что состав активных центров остается постоянным и причиной изменения активности является изменение их чисел. Аналогичные данные были получены и в случаях Pd—Cu/ SiO_2 [1], Pd—Ag/графит [7], Pd—Ag/уголь [6] и Pd—Ag/ Al_2O_3 [6] катализаторов. Увеличение числа активных центров при добавлении меди может являться следствием ее разбавляющего действия на палладий при малых его содержаниях, что происходит из-за различных скоростей осаждения солей палладия и меди при приготовлении катализаторов и приводит к увеличению поверхности палладия и его активации. Возможное электронное взаимодействие между медью и палладием должно привести к уменьшению числа активных центров и дезактивации палладия. Такое взаимодействие особенно возможно при больших содержаниях меди, т. к. степень заполнения поверхности носителя палладием очень низка. Поэтому дезактивация катализатора наблюдается при больших содержаниях меди (рис. 2).

Таблица 2

Зависимость скорости гидрирования бензола на катализаторе 0,1 Pd — 10 ат. % $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ от соотношения $P_{\text{H}_2} : P_{\text{C}_6\text{H}_6}$ при $V_{\text{H}_2} = 280 \text{ час}^{-1}$

$P_{\text{H}_2} : P_{\text{C}_6\text{H}_6}$	Степень превращения	$\omega \cdot 10^3$, моль/час
12:1	0,902	2,10
8:1	0,600	2,00
6:1	0,429	2,06
4:1	0,297	2,04
3:1	0,240	2,16
2:1	0,186	2,49
1:1	0,138	3,72
1:2	0,101	5,45

Так как активация нанесенного на носитель палладиевого катализатора медью имеет место и на силикагеле, и на окиси алюминия, то активация не является следствием прямого влияния носителя. Носитель, видимо, создает условия для «разбавляемости» нанесенного слоя палладия медью, представляя ему свободную поверхность, а также обуславливает скорости осаждения солей палладия и меди. Следовательно, активацию палладиевого катализатора медью следует ожидать и на других носителях. Однако, т. к. величины удельных поверхностей различных носителей, а также их адсорбционные способности к солям палладия и меди неодинаковы, то активация при различных носителях должна прои-

зойти при различных содержаниях палладия. Данные по изучению Pd-Ag/носитель катализаторов [4—6] показывают, что чем больше величина удельной поверхности носителя, тем при больших содержаниях палладия на поверхности носителя он активируется серебром. Эта закономерность наблюдается и в случае Pd—Cu/носитель катализаторов. На поверхности силикагеля, удельная поверхность которого $380 \text{ м}^2/\text{г}$, палладий активируется медью при содержании 0,2% от веса носителя и не активируется при содержании 0,1% Pd [1], а в данном случае на поверхности окиси алюминия, уд. поверхность которого гораздо меньше— $60 \text{ м}^2/\text{г}$ при содержании 0,1% Pd от веса носителя палладий активируется медью. Эти данные соответствуют сделанному нами ранее заключению о существовании определенных «областей активируемости» нанесенного палладия металлами I Б группы периодической системы [1, 7].

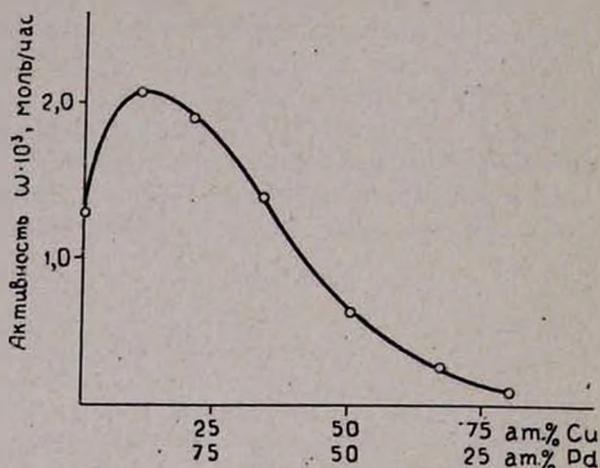


Рис. 1. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры. Катализатор: 1—0,1% Pd—10 ат. % Cu/Al₂O₃, 2—0,1% Pd—20 ат. % Cu/Al₂O₃.

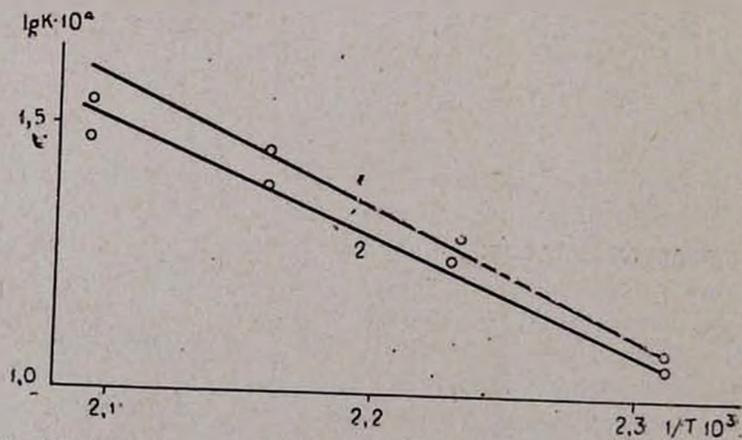


Рис. 2. Зависимость каталитической активности 0,1% Pd—Cu/Al₂O₃ катализаторов от состава.

Независимость скорости реакции от времени контакта в изученном интервале объемных скоростей указывает на кинетическую область протекания реакции (табл. 1). Постоянство скорости реакции при изменении соотношения $P_{H_2} : P_{C_6H_6}$ до 3:1 показывает, что порядки реакции по водороду и бензолу нулевые. Такие порядки реакции гидрирования бензола указываются и в [8]. Для определения характера кинетической зависимости в области $P_{H_2}/P_{C_6H_6}$ ниже стехиометрического экспериментальные данные были рассчитаны по уравнению $\omega = K \cdot P_{H_2}^n \cdot P_{C_6H_6}^m$ при различных значениях экспонент. Отбрасывая значения экспонент, дающие закономерный ход констант, остальные уравнения анализировали путем сопоставления относительных квадратических отклонений [9, 1, 7].

Наименьшее отклонение соответствовало уравнению скорости при $n = 0$ и $m = 1$, т. е. порядок реакции по водороду остается нулевым, а по бензолу становится единицей, и уравнение скорости имеет вид $\omega = K \cdot P_{C_6H_6}$.

**ԱՆՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ՎՐԱ ՆՍՏԵՑՎԱԾ ԿԱՌԸ ՊԱԼԼԱԴԻՈՒՄ-ՊՂԻՆՁ
ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ**

Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՅԿԱԶՅԱՆ Ե Ե. Թ. ՔՐԻՍՏՈՍՏՈՒՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ալյումինումի օքսիդի վրա նստեցված պալադիումի կատալիզատորի վրա պղնձի ազդեցությունը, Յույց է տրված, որ պղնձի փոքր քանակները ակտիվացնում են պալադիում կատալիզատորին, մեծ քանակները զցում են ակտիվությունը: Բենզոլի հիդրման ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան պալադիում և պալադիում-պղինձ նստեցված կատալիզատորների վրա ստացվել է նույնը: Եզրակացված է, որ պղնձի ավելացման հետևանքով նստեցված պալադիում կատալիզատորի ակտիվության փոփոխման պատճառը հանդիսանում է ակտիվ կենտրոնների թվի փոփոխությունը:

**INVESTIGATION OF MIXED PALLADIUM-COPPER
CATALYSTS ON ALUMINA CARRIERS**

A. Sh. GRIGORIAN, A. M. AYKAZIAN and E. T. KRISTOSTURIAN

The influence of copper upon palladium catalysts on alumina has been studied. It has been found that initial small amounts of copper activate palladium catalysts, while its subsequent larger amounts bring to their inactivation. The activation energies of the benzene hydrogenation reaction in the case of both palladium and palladium-copper catalysts on alumina have been found to be equal to each other. It has been concluded that the change in activation of palladium catalysts due to copper addition resulted from changes in the number of active sites.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ш. Григорян, М. А. Айказян, Е. Т. Крестостурян, Арм. хим. ж., 33, 278 (1980).
2. А. А. Алчуджан, Е. Т. Крестостурян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 10, 333 (1957).
3. С. Г. Гагарин, А. Б. Воль-Эпштейн, В. П. Шифрин, В. С. Кортов, М. Б. Шпильберг, С. С. Макаров, Кин. и кат., 19, 961 (1978).
4. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ, 33, 780 (1959).
5. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 21, 463 (1968).
6. А. Ш. Григорян, Канд д-сс., Ереван, 1969.
7. А. Ш. Григорян, Арм. хим. ж., 33, 284 (1980).
8. Г. Д. Любарский, Е. И. Евзерихин, А. А. Слинкин, Кин. и кат., 5, 311 (1964).
9. Н. Е. Злотина, С. Л. Киперман, Кин. и кат., 8, 393 (1967).