

ИЗУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ ПАЛЛАДИЙ-МЕДЬ КАТАЛИЗАТОРОВ НА СИЛИКАГЕЛЕ

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

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 12 I 1979

Изучено влияние меди на активность катализаторов палладий на силикагеле в разреденных слоях. Показано, что медь, снижающая активность металлического палладиевого катализатора, при добавлении на Pd (0,2%) / SiO₂ катализатор проявляет активирующее действие. Наблюдается двойная активация палладиевого катализатора при 10 и 33 ат. % меди. При содержании 0,1% Pd от веса носителя добавление меди приводит к постепенному снижению активности. Показано, что реакция гидрирования бензола в изученном интервале времени контактации протекает в кинетической области. Сделано заключение, что причиной изменения активностей катализаторов вследствие добавления меди является изменение концентрации активных мест.

Рис. 3, табл. 2, библиографических ссылок 10.

Исследование металлических Pd—Cu катализаторов [1] показало, что добавление каталитически неактивной для реакции гидрирования бензола меди на металлический палладий приводит к резкому снижению активности последней. Аналогичное влияние на металлический палладиевый катализатор проявляло и серебро [2]. Изучение палладий-серебряных катализаторов на различных носителях [3—6] показало, что каталитически неактивное для реакции гидрирования бензола серебро в некоторых случаях проявляет сильное проматерирующее действие на нанесенный палладиевый катализатор. С этой точки зрения теоретический и практический интерес представляет изучение влияния химически сходного с серебром, но более дешевого металла—меди, на активность нанесенного палладиевого катализатора.

Экспериментальная часть

Способ приготовления катализаторов, метод изучения их активности, аппаратура и условия гидрирования бензола описаны в [3]. Носителем служил силикагель марки КСК с удельной поверхностью 210 м²/г. Силикагель измельчался, просеивался и отбиралась фракция размером зерен 0,2—0,3 мм. Использовались раствор аммиака палладия, приго-

товленный аналогично описанному в [3], и нитрата меди, приготовленного растворением химически чистой меди марки «Колбаум» в перегнанной азотной кислоте.

Были испытаны две серии катализаторов с различным содержанием палладия на силикагеле—0,1 и 0,2% Pd от веса носителя. Навески носителя в обоих случаях составляли 2 г.

При содержании 0,2% Pd добавление меди до 60 ат. % приводит к активации палладиевого катализатора, причем активность проходит через два максимума при содержании 10 и 33,3 ат. % Cu, будучи в указанном интервале всегда более активным, чем чистый палладий (кр. 1, рис. 1). Дальнейшее добавление меди приводит к резкому снижению активности, практически достигающей нуля при 80 ат. %.

В серии катализаторов, содержащих 0,1% Pd, добавление малых количеств меди почти не меняет активность, начиная с 20 ат. % меди активность постепенно падает, практически достигая нуля уже при 60 ат. %.

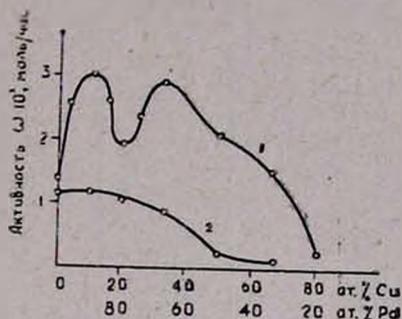


Рис. 1. Зависимость каталитической активности катализатора от состава: 1 — 0,2% Pd, 2 — 0,1% Pd от веса носителя.

Изучение кинетики реакции гидрирования бензола показало, что скорость ее не зависит от скорости подачи компонентов в изученном интервале (табл. 1), соотношений парциальных давлений водорода и бензола в смеси до 3:1 (табл. 2). $P_{H_2} : P_{C_6H_6} = 3 : 1$.

Обсуждение результатов

Причиной промативающего влияния меди на нанесенный палладиевый катализатор (0,2% Pd) может быть разбавляющее действие меди на палладий при малых содержаниях меди. Аналогично объяснялось активизирующее влияние серебра на нанесенный палладиевый катализатор [4—6], меди на никелевый катализатор [7]. Показано, что медь активизирует Ni-катализаторы для реакции гидрирования бензола и активность проходит через максимум при 10—40% меди в сплаве. Дальнейшее увеличение содержания меди приводит к резкому снижению активности, доходящей до нуля при 80% Cu. Удельная же активность Ni—Cu катализаторов линейно падает с повышением содержания меди. Параллельно последней изменяется магнитная восприимчивость катализаторов, т. е. число неспаренных электронов.

В случае Pd—Cu/SiO₂ катализаторов, вероятно, под влиянием разбавляющих действий начальных малых количеств меди активность катализатора увеличивается, однако при больших содержаниях меди преоб-

ладает влияние уменьшения неспаренных d-электронов палладия вследствие электронного воздействия с медью, и активность падает.

Таблица 1

Зависимость скорости гидрирования бензола на катализаторе Pd (0,1%)—Cu (10 ат. %)/SiO₂ от времени контактации при $P_{H_2} = 544$ мм и $P_{C_6H_6} = 136$ мм в интервале температур 160—205°

Т, °С	V_{H_2} , час ⁻¹	Степень превращения, α	$\omega \cdot 10^3$, моль·час ⁻¹	Т, °С	V_{H_2} , час ⁻¹	Степень превращения, α	$\omega \cdot 10^3$, моль·час ⁻¹
160	135	0,172	0,85	190	135	0,375	1,83
	180	0,124	0,85		180	0,251	1,65
	375	0,078	1,07		375	0,124	1,70
	550	0,053	1,07		550	0,085	1,75
	787,5	0,046	1,07		787,5	0,057	1,96
			ср. 0,98				ср. 1,78
175	135	0,263	1,29	205	135	0,523	2,55
	180	0,176	1,21		180	0,351	2,37
	375	0,096	1,34		375	0,172	2,37
	550	0,063	1,29		550	0,117	2,41
	787,5	0,050	1,43		787,5	0,089	2,59
			ср. 1,31				ср. 2,46

Таблица 2

Зависимость скорости гидрирования бензола на катализаторе Pd (0,1%)—Cu(10 ат. %)/SiO₂ от соотношения $P_{H_2} : P_{C_6H_6}$ при $V_{H_2} = 180$ час⁻¹

$P_{H_2} : P_{C_6H_6}$	Степень превращения, α	$\omega \cdot 10^3$, моль/час ⁻¹
12:1	0,503	1,12
8:1	0,335	1,12
6:1	0,251	1,12
4:1	0,175	1,16
3:1	0,129	1,16
2:1	0,108	1,45
1:1	0,085	2,26
1:2	0,059	3,19

Как видно из кр. 1 рис. 1, добавление меди до 60 ат. % приводит к активации катализатора, причем при 10 и 33 ат. % Cu наблюдаются максимальные активности. Изучая Pd—Cu катализаторы, Твердовский и сотр. [8] показали, что начальные количества меди активируют металлический палладиевый катализатор в реакции разложения гидразингидрата. Максимальная активность наблюдалась при 40% меди. Сплав Pd—Cu, содержащий 40% меди, проявил также максимальную водородопроницаемость [9].

Явление двойной активации палладиевого катализатора серебром наблюдалось многократно [5, 6, 10]. Причиной такого явления может быть изменение скоростей осаждения солей палладия и меди с увеличением количества соли меди в смеси растворов двух солей. При уменьшении скорости осаждения соли палладия из-за разбавления раствора вследствие добавления соли меди палладий может оказаться наверху адсорбционного палладий—медного слоя, что и будет активировать катализатор.

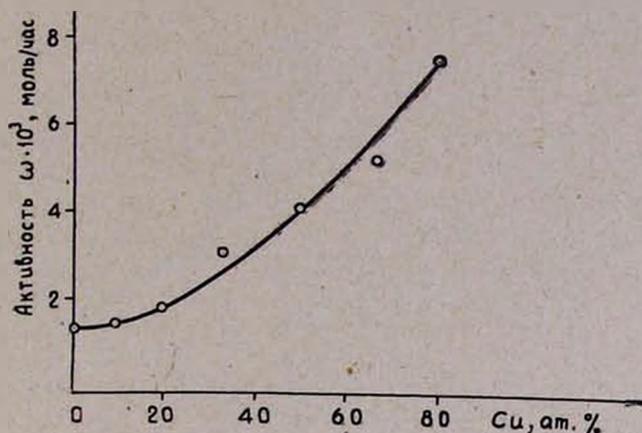


Рис. 2. Зависимость каталитической активности 0,2% Pd/SiO₂ катализатора от добавленных количеств палладия, равных количествам меди.

Замещение количеств меди, добавленных на 0,2% Pd/SiO₂ катализатор равными грамм-атомами палладия, показало (рис. 2), что прома-тирующее влияние меди вплоть до 30 ат. % сильнее повышения активности катализаторов за счет увеличения количества палладия (ср. кр. 1 рис. 1 с рис. 2).

При содержании 0,1 % Pd от веса силикагеля добавление меди приводит только к снижению активности (кр. 2, рис. 1).

Исследование кинетики гидрирования бензола на Pd—Cu/SiO₂ катализаторе показало, что, как и в случае Pd/SiO₂ катализатора [3], константа скорости реакции не зависит от времени контактации (табл. 1). Некоторое увеличение количества Pd—Cu/SiO₂ катализатора привело к пропорциональному возрастанию активностей. Все это указывает на кинетическую область протекания реакции гидрирования бензола.

Кажущаяся энергия активации реакции гидрирования бензола на Pd—Cu/SiO₂ катализаторе, рассчитанная по наклону прямой $\lg K - 1/T$ (рис. 3), равна 8,4 ккал/моль, что практически равно энергии активации, найденной для Pd/SiO₂ катализатора (7,9 ккал/моль) [3]. Этот факт указывает на то, что причиной изменения активностей катализаторов вследствие добавления меди является изменение концентрации актив-

ных мест, а не их состава, и должно выражаться в изменении предэкспонента в уравнении Аррениуса.

Независимость скорости реакции от соотношения парциальных давлений водорода к бензолу в интервале от 12:1 до 3:1 (табл. 2) указывает на нулевые порядки реакции по водороду и бензолу. При соотношении парциальных давлений ниже 3:1 эти порядки не сохраняются.

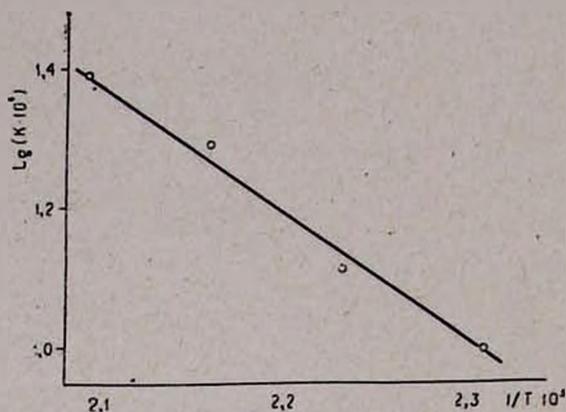


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры. Катализатор 0,1 % Pd—10 ат. % Cu/SiO₂.

Для определения характера кинетической зависимости в области $P_{H_2} : P_{C_6H_6}$ ниже 3:1 экспериментальные данные были рассчитаны по уравнению $\omega = K \cdot P_{H_2}^n \cdot P_{C_6H_6}^m$, анализируя закономерности изменений констант скоростей при различных значениях экспонентов. Отбрасывая значения экспонентов, дающие закономерный ход констант, остальные уравнения анализировались путем сопоставления относительных квадратичных отклонений $\bar{\Delta}^2 = \sum \Delta r^2 / r \cdot K_{ср}^2$, где Δr — величина отклонения константы скорости от среднего значения, $K_{ср}$ — среднее значение константы скорости в данной серии опытов, r — число опытов. Наименьшее отклонение соответствовало уравнению скорости при $n = 0, m = 1$, т. е. порядок реакции по водороду остается нулевым, а по бензолу становится единицей, и уравнение скорости реакции имеет следующий вид: $\omega = K \cdot P_{C_6H_6}$.

ՍԻՆԿԱԳԵՆԻ ՎՐԱ ՆՍՏԵՑՎԱԾ ՊԱՆԴԻՌՈՄ-ՊՂԻՆՁ
ԻԱՌԸ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՌԻՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Մ. ՀԱՅԿԱԶՅԱՆ և Ե. Թ. ՔՐԻՍՏՈՍՏՈՒՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է նդար շերտերում պղնձի ազդեցությունը սինկագենի վրա նստեցված պալադիում կատալիզատորների ակտիվության վրա: Ցույց է տրված, որ պղինձը, որը գցում է մետաղական պալադիում կատալիզատորի

ակտիվությունը, ակտիվացնում է նստեցված $0,2\% \text{Pd/SiO}_2$ կատալիզատորը՝ դիտվել է ակտիվության երկու մաքսիմում 10 և 33 ատ. $\%$ Cu պարունակությունների դեպքում, $0,1\%$ Pd պարունակության դեպքում պղնձի ավելացումը բերում է ակտիվության իջեցման. Յույց է տրված, որ բենզոլի Ֆիդրման ռեակցիան կոնտակտի ժամանակամիջոցի ուսումնասիրված ինտերվալում ընթանում է կինետիկական մարդում: Եզրակացված է, որ պղնձի ավելացումից ակտիվության փոփոխման պատճառը ակտիվ կենտրոնների կոնցենտրացիայի փոփոխությունն է:

INVESTIGATION OF MIXED PALLADIUM-COPPER CATALYSTS ON SILICA

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

It has been shown that copper exhibits an activation effect on Pd ($0,2\%$)/ SiO_2 catalysts and a double activation was observed at concentrations of 10 and 33 atom $\%$ of copper content. The addition of copper to Pd ($0,1\%$)/ SiO_2 catalysts led to a gradual drop in activation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, Е. Т. Кристостурян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 10, 333 (1957).
2. А. А. Алчуджан, Е. Т. Кристостурян, Сб. научных тр. ЕрПИ, 16, 137 (1957).
3. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ, 33, 730 (1959).
4. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, А. М. Мантикян, Арм. хим. ж., 20, 487 (1967).
5. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 21, 284 (1968).
6. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 21, 463 (1968).
7. Г. Д. Любарский, Е. И. Евзерихин, А. А. Слинкин, Кян. и кат., 5, 311 (1964).
8. Т. В. Липец, Ж. Л. Верт, И. П. Твердовский, Кин. и кат., 10, 206 (1969).
9. А. П. Мищенко, М. Е. Сарилова, В. М. Грызнов, В. С. Смирнов, Н. Р. Рошан, В. П. Полякова, Е. М. Савицкий, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 1620.
10. Каталитические реакции в жидкой фазе, Труды II всесоюз. конференции АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1967, стр. 250.