

ИЗУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ ПАЛЛАДИЙ-СЕРЕБРЯНЫХ НА ГРАФИТЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

А. Ш. ГРИГОРЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 1 III 1979

Изучены каталитические свойства Pd—Ag/графит катализаторов при гидрировании бензола, содержащих 0,05 и 0,2% палладия и переменные количества серебра. Показано, что при большом содержании палладия на носителе (0,2%) добавление серебра приводит к снижению активности катализатора, при низком же его содержании (0,05%) начальные количества добавленного серебра активируют катализатор. Показано, что причиной активации является увеличение числа активных центров на поверхности катализаторов. Причиной дезактивации катализаторов является образование рентгенографически обнаруженного Pd—Ag твердого раствора. Показано, что выше стехиометрического отношения водорода к бензолу порядки реакции по водороду и бензолу нулевые. Ниже стехиометрических отношений кинетическое уравнение реакции имеет следующий вид: $\omega = K \cdot P_{H_2}^{0,5}$.

Рис. 2, табл. 4, библиограф. ссылок 8.

Обобщение результатов исследований смешанных Pd—Ag и Pd—Cu нанесенных катализаторов [1] показало существование определенной области содержания палладия на носителях, в которой происходит его активация неактивным для реакции гидрирования бензола серебром или медью. Было сделано заключение, что эта область лежит в пределах 0,1—0,5% Pd от веса носителя. При большем или меньшем его содержании добавление серебра или меди приводит только к снижению активности. Обсуждены возможные причины этой закономерности. Однако очевидно, что пределы этой области «активируемости» палладия должны зависеть от величины удельной поверхности носителя. На носителях с большими удельными поверхностями получают более разбавленные слои; активация должна наблюдаться и при содержании палладия больше 0,5%, а с маленькими удельными поверхностями—меньше 0,1%. Определение этой области на различных носителях обусловлено актуальностью определения оптимального количества активной фазы.

В работе [2] были изучены Pd—Ag/графит катализаторы, содержащие 0,1% Pd от веса носителя. Было показано, что добавление серебра на Pd/графит катализатор приводит к его некоторой активации. Для проверки вышеприведенных заключений в настоящей работе изучено

влияние серебра на Pd/графит катализаторы, содержащие больше и меньше 0,1% Pd.

Экспериментальная часть

Изучены две серии катализаторов, содержащие 0,2 и 0,05% Pd от веса графита и переменные количества серебра. Исходные пропитывающие растворы, носитель, способ приготовления катализаторов, метод изучения их активностей, аппаратура и условия гидрирования бензола были такими же, что и в [2]. При содержании 0,2% Pd от веса носителя (кр. 1 рис. 1) добавление серебра приводит к постепенному снижению активности, при содержании же 0,05% Pd начальные количества добавляемого серебра активируют катализатор. Максимум активности наблюдается при 20 ат. % Ag (кр. 2, рис. 1).

Для рентгенографического исследования катализаторов применялась электронная трубка с железным анодом $\lambda_x = 1,934 \text{ \AA}$. На рентгенограмме катализатора 0,2% Pd/графит обнаружены интенсивные линии графита и линии палладия слабой интенсивности, 0,2% Pd — 50 ат. % Ag/графит — слабые линии палладия и серебра, 0,2% Pd—75 ат. % Ag/графит — интенсивность

линий палладия относительно снижалась, серебра повышалась, появились новые линии (табл. 1) очень слабой интенсивности. Поэтому невозможно было измерить постоянную решетки образующейся новой фазы. Сопоставление рентгенограмм чистых металлов (Pd и Ag), носителя, катализаторов Pd/графит и Ag/графит, на которых такие линии отсутствовали, показало, что они являются линиями твердого раствора Pd—Ag.

Изучение кинетического характера реакции гидрирования бензола и определение энергий активации проводились на катализаторах 0,05% Pd/графит и 0,05% Pd—20 ат. % Ag/графит. Объемная скорость смеси водорода к бензолу менялось в пределах от 8 : 1 до 1 : 3. Данные по кинетике гидрирования на катализаторе 0,05% Pd/графит приведены в табл. 2 и 3.

Обсуждение результатов

Полученные данные по изучению активностей 0,2% Pd—Ag/графит и 0,05 Pd—Ag/графит катализаторов показывают, что добавление серебра приводит к дезактивации первого и активации второго. Эти резуль-

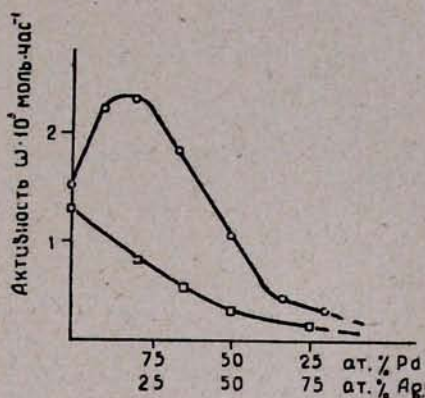


Рис. 1. Зависимость каталитической активности палладий-серебряных катализаторов от состава: □ — 0,2% Pd, ○ — 0,05% Pd.

Таблица 1

Данные по рентгенографическому исследованию 0,2 % Pd—75,0 ат % Ag/графит катализатора

J	d/n	Индексы	a, Å	Фаза	J	d/n	Индексы	a, Å	Фаза
10	2,370	—	—	графит	1	1,373	220	3,883	палладий
2	2,350	111	4,070	серебро	8	1,229	311	4,063	графит
1	2,237	111	3,876	палладий					серебро
7	2,121	—	—	графит	3	1,177	311 222	3,887 4,076	палладий серебро
8	2,028	—	—	графит	6	1,152	222	3,877	графит
		200	4,061	серебро					палладий
1	1,939	200	3,878	палладий	4	1,119	—	—	графит
7	1,681	—	—	графит	4	1,050	—	—	графит
4	1,440	220	4,071	серебро	5	0,991	—	—	графит

Таблица 2

Зависимость скорости реакции от времени контакта на катализаторе 0,05 % Pd/графит при $P_{H_2} : P_{C_2H_6} = 4 : 1$ и 145—205°

T, °C	V смеси, час ⁻¹	Степень превращения, α	ω · 10 ³ , моль/час	T, °C	V смеси, час ⁻¹	Степень превращения, α	ω · 10 ³ , моль/час	
145	160,7	0,131	0,656	190	160,7	0,455	2,281	
	214,2	0,099	0,666		214,2	0,342	2,285	
	446,4	0,047	0,666		446,4	0,164	2,290	
	654,8	0,033	0,674		654,8	0,112	2,290	
			ср. 0,666		937,5	0,079	2,294	
						ср. 2,288		
160	160,7	0,216	1,085	205	160,7	0,582	2,924	
	214,2	0,163	1,089		214,2	0,437	2,924	
	446,4	0,079	1,098		446,4	0,211	2,937	
	654,8	0,053	1,089		654,8	0,143	2,915	
	937,5	0,038	1,103		937,5	0,100	2,915	
		ср. 1,093				ср. 2,923		
175	160,7	0,327	1,638	220	214,2	0,451	3,018	
	214,2	0,245	1,638		235	214,2	0,412	2,759
	446,4	0,117	1,634					
	656,8	0,080	1,513					
	937,5	0,056	1,543					
		ср. 1,639						

таты подтверждают ранее сделанное заключение [1] о существовании некоторой области «активируемости» нанесенного палладия серебром или медью. Так как удельная поверхность графита очень мала—2,1 м²/г, то уже при содержании 0,2% Pd от веса носителя добавляемое серебро действует так, как в случае металлических Pd—Ag катализаторов [3],

т. е. постепенно дезактивирует палладиевый катализатор, тогда как на силикагеле и окиси алюминия, удельные поверхности которых значительно больше и составляют соответственно 210 и 60 м²/г, происходит его активация серебром или медью [1, 4, 5]. Это указывает на то, что на поверхности графита уже при содержании 0,2% Pd существует вполне сформировавшаяся кристаллическая решетка палладия. Рентгенографические исследования подтверждают это заключение (табл. 1). Литературные данные показывают, что на носителях с более развитыми поверхностями кристаллы палладия обнаруживаются при его содержании больше 0,2%. Так, на γ -Al₂O₃—при содержании выше 2%, а на активированном угле—выше 6,0% Pd [6]. Авторам работы [7] удалось обнаружить чрезвычайно слабые линии палладия на силикагеле при содержании 0,18% Pd от веса носителя. Активация катализатора серебром при содержании 0,05% Pd на графите показывает, что, как и следовало ожидать, такое содержание металла находится в пределах области «активируемости», тогда как на силикагеле и окиси алюминия при содержании ниже 0,1% Pd активации катализаторов серебром или медью не наблюдалось [1, 4].

Таблица 3

Зависимость скорости реакции от соотношения $P_{H_2} : P_{C_6H_6}$ на катализаторе 0,05 % Pd/графит при $V_{H_2} = 171,36 \text{ час}^{-1}$

$P_{H_2} : P_{C_6H_6}$	Степень превращения, α	$\omega \cdot 10^3$, моль/час
8 : 1	0,490	1,643
6 : 1	0,367	1,638
4 : 1	0,245	1,638
3 : 1	0,184	1,638
2 : 1	0,122	1,634
1 : 1	0,057	1,533
1 : 2	0,022	1,201
1 : 3	0,012	1,001

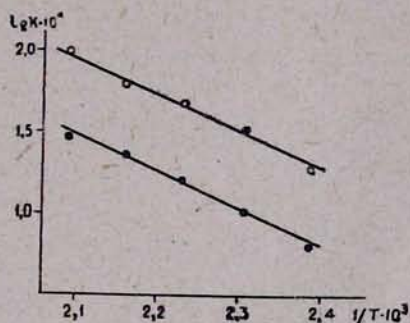


Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры: ○ — катализатор 0,05 % Pd/графит, ● — катализатор 0,05 % Pd — 20 ат. % Ag/графит.

Кинетическое изучение показывает, что энергии активации реакции гидрирования бензола на 0,05% Pd/графит и 0,05% Pd—20 ат.% Ag/графит катализаторах, рассчитанных по наклону прямых $\lg K - 1/T$ (рис. 2), одинаковы и составляют 9,5 ккал/моль. Следовательно, состав активных центров в обоих катализаторах один и тот же. Причиной изменения активности катализаторов при добавлении серебра является изменение числа активных центров, а не их состава. В работе [8] показано, что нанесение малых количеств палладия на γ -окись алюминия приводит к образованию примесного электронного центра носитель—металл. Число таких примесных уровней имеет свое максимальное значение при содержании 0,3% Pd от веса носителя. Авторами наблюдалась корреля-

ция между числом этих центров и общей активностью при гидрировании циклопентадиена. Определенное влияние на палладий при низких его содержаниях проявляет, видимо, и графит. На это указывает найденная зависимость между энергией активации реакции гидрирования бензола на катализаторах 0,05% Pd/графит и 0,1% Pd/графит [2]. Этот вопрос будет обсуждаться в последующих работах.

Наблюдаемая независимость скорости реакции от времени контакта в изученном интервале объемных скоростей бензоловодородной смеси (табл. 2) показывает, что реакция находится в кинетической области. При изменении соотношения парциальных давлений водорода к бензолу скорость реакции остается постоянной до соотношения 3:1 (табл. 3). Это говорит о нулевом порядке реакции по водороду и бензолу. При соотношении $P_{H_2} : P_{C_6H_6} < 2:1$ скорость реакции уменьшается (табл. 3), что свидетельствует об отклонении порядка реакции от нулевого. Для определения характера кинетической зависимости экспериментальные данные, полученные в этой области соотношений $P_{H_2} : P_{C_6H_6}$, были рассчитаны по уравнению $\omega = K \cdot P_{H_2}^n \cdot P_{C_6H_6}^m$ (1) при различных значениях экспонентов, т. е. анализировались закономерности изменения констант скорости, вычисленных по этому уравнению.

Средние относительные квадратичные отклонения $\bar{\Delta}^2$ для различных кинетических уравнений реакций гидрирования бензола. Катализатор 0,05% Pd/графит

Уравнение	$\bar{\Delta}^2 \cdot 100, \%$
$\omega = K \cdot P_{H_2}^{0,25}$	0,90
$\omega = K \cdot P_{H_2}^{0,5}$	0,14
$\omega = K \cdot P_{H_2}^{0,5} \cdot P_{C_6H_6}^{0,25}$	0,75
$\omega = K \cdot P_{H_2}^{0,75} \cdot P_{C_6H_6}^{0,25}$	0,19
$\omega = K \cdot P_{H_2} \cdot P_{C_6H_6}^{0,5}$	0,32
$\omega = K \cdot P_{H_2}^{1,5} \cdot P_{C_6H_6}$	1,05
$\omega = K \cdot P_{H_2}^2 \cdot P_{C_6H_6}^{1,5}$	2,24

Таблица 4

ровались закономерности изменения констант скорости, вычисленных по этому уравнению. Анализ уравнений, не дающий закономерный ход изменения констант скоростей, производился путем сопоставления относительных квадратичных отклонений $\bar{\Delta}^2 = \sum \Delta r^2 / r \cdot K_{ср}$, где Δr — величина отклонения константы скорости при данном опыте от среднего значения, $K_{ср}$ — среднее значение константы в данной серии опытов, r — число опытов. В табл. 4 представлены величины $\bar{\Delta}^2$ для уравнений с различными значениями экспонентов, кроме отброшенных из-за закономерного хода констант.

Как видно из таблицы, наименьшее отклонение соответствует уравнению (1) при $n = 0,5$ и $m = 0$, т. е. при соотношении $P_{H_2} : P_{C_6H_6} \leq 2:1$ порядок реакции по бензолу не меняется, а по водороду становится 0,5 и кинетическое уравнение реакции гидрирования бензола имеет вид: $\omega = K \cdot P_{H_2}^{0,5}$.

Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են 0,2 և 0,05 % պալադիում և փոփոխական քանակ-
ներով արծաթ պարունակող Pd—Ag/գրաֆիտ կատալիզատորների կատալի-
տիկ հատկությունները բենզոլի հիդրման օրինակային ռեակցիայի համար:
Ցույց է տրված, որ պալադիումի մեծ քանակի դեպքում (0,2 %) արծաթի
ավելացումը բերում է ակտիվության անկման: Պալադիումի ցածր պարունա-
կության դեպքում (0,05 %) ավելացված արծաթի նախնական քանակները
ակտիվացնում են կատալիզատորը: Ցույց է տրված, որ ակտիվացման պատ-
ճառը հանդիսանում է կատալիզատորի մակերեսին ակտիվ կենտրոնների թվի
աճը: Ակտիվության անկման պատճառը հանդիսանում է ռենտգեն անալիզով
հայտնաբերված Pd—Ag պինդ ֆազի առաջացումը: Ցույց է տրված, որ բեն-
զոլի և ջրածնի քանակների 3:1 հարաբերությունից բարձր ռեակցիայի կարգը
և ըստ բենզոլի, և ըստ ջրածնի զրոյական է: Ավելի ցածր հարաբերություն-
ներում ռեակցիայի կինետիկական հավասարումը ունի $\omega = K \cdot P_{H_2}^{0,5}$ տեսքը:

INVESTIGATION OF MIXED PALLADIUM-SILVER ON GRAPHITE
HYDROGENATION CATALYSTS

A. Sh. GRIGORIAN

The effect of Pd—Ag/graphite catalysts containing 0.2 and 0.05% of palladium and variable amounts of silver on the hydrogenation of benzene has been investigated. At higher concentrations of palladium (0.2%) on the carrier the addition of silver has been shown to decrease the catalyst activity, while at lower concentrations (0.05%), the initial amounts of silver added caused an increase in the catalyst activity. The reason of the change in activation was found to be the change in the number of active centers on the surface of the catalyst, while the lowering in activation was due to the formation of a Pd—Ag solid phase displayed by X-ray analysis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ш. Григорян, А. М. Айказян, Е. Т. Крестостурян. Арм. хим. ж., 33, 278 (1980).
2. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 21, 284 (1968).
3. А. А. Алчуджан, Е. Т. Крестостурян, Сб. научн. тр. ЕрПИ, 16, 137 (1957).
4. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 21, 463 (1968).
5. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ, 33, 780 (1959).
6. В. К. Тшебятовский, Сб. пром. кинетики и катализа, 10, 155 (1960).
7. В. М. Грязнов, Ю. П. Симонов Л. К. Усова, А. В. Фрост, ДАН СССР, 65, 867 (1949).
8. 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).