

УДК 541.15

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ, Б. Т. НАДЫКТО, Г. А. ДЬЯКОВА

РАДИАЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Низкопроцентные катализаторы платиновой группы на носителе находят широкое применение при гидрировании непредельных соединений (^{1, 2}). Изменение активности таких катализаторов под действием ионизирующей радиации описано в (³⁻⁸). В этих работах облучению подвергалась активная фаза и носитель одновременно. Такой способ радиационной обработки затруднял объяснение причин тех изменений активности, которые возникали после облучения. Нами приводятся результаты предварительной радиационной активации носителя — гамма-окиси алюминия

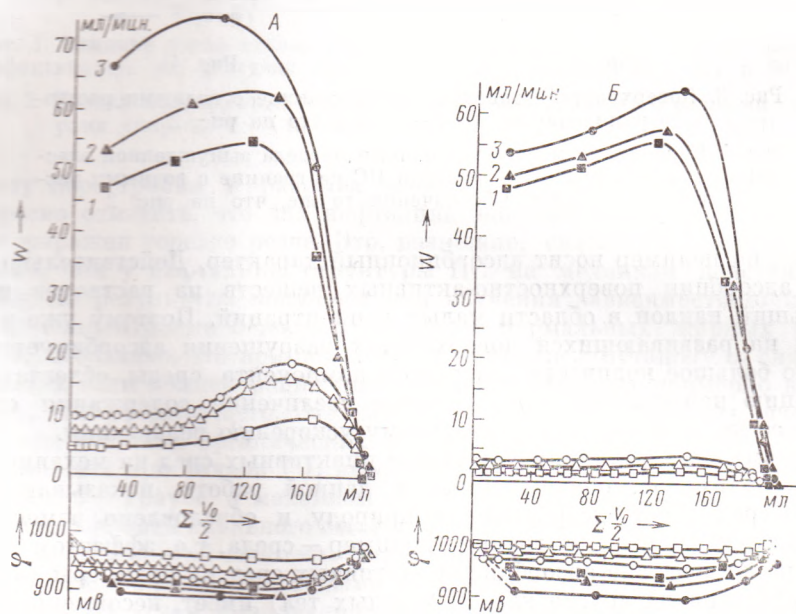


Рис. 1. Кинетические и потенциометрические кривые гидрирования ДМЭК на 5,0% (А) и 0,5% (Б) Pt/Al₂O₃. Темные точки соответствуют облученному носителю. 1 — гидрирование при T 25°, 2 — при 40°, 3 — при 55°

в ядерном реакторе типа ВВР-К. Изменение каталитических и адсорбционных свойств γ -Al₂O₃ в результате радиационного воздействия подробно изучено в работах В. И. Спицына и Л. С. Полака с сотрудниками (⁹⁻¹²). Химически чистая гамма-окись алюминия в наших опытах облучалась интегральным потоком тепловых нейтронов $1 \cdot 10^{17}$ н/см². Затем методом адсорбции из водных растворов на облученную и необлученную окись алюминия наносились 5,0 и 0,5% Pt-, Pd- и Rh-катализаторы. Активность контактов, нанесенных на облученную и необлученную окись алюминия, сравнивалась при гидрировании диметилэтилкарбинола (ДМЭК). Гидрирование проводилось в децинормальном растворе NaOH при температу-

рах — 25, 40 и 55° С по методике, подробно описанной в (13). Наибольшее изменение активности наблюдалось для платинового катализатора.

На рис. 1 приведены кинетические и потенциометрические кривые гидрирования ДМЭК на 5 и 0,5% Pt-контакте, приготовленном на немодифицированном и радиационномодифицированном носителе. Анализ кинетических кривых показывает, что скорость гидрирования ДМЭК при $T=25^\circ$ на 5% Pt-контакте, адсорбированном на облученном носителе, возрастает более чем в 10 раз. Еще большее увеличение активности наблюдается для 0,5% Pt-катализатора — в 49,5 раз. Повышение температуры реакции до 55° приводит к некоторому снижению роста активности. Так 5% Pt, приготовленная на облученном носителе, имеет уже каталитическую активность только в 5 раз превосходящую активность такого же контакта, приготовленного на немодифицированном радиацией носителе. Для 0,5% Pt-катализатора с ростом температуры реакции наблюдается аналогичная тенденция. Снижение активности катализаторов с ростом температуры можно связать с уменьшением концентрации карбинола на поверхности катализатора.

Величины смещения потенциала 5,0 и 0,5% платинового катализатора на облученном носителе имеют более анодные значения по сравнению

Таблица 1

Катализатор	Кажущаяся энергия активации, ккал/моль			
	для $\frac{1}{2}$ теоретически рассчит. H_2		для $\frac{3}{4}$ теоретически рассчит. H_2	
	25—40°	40—55°	25—40°	40—55°
5% Pt/ Al_2O_3	5,8	7,5	6,2	4,9
5% Pt/ Al_2O_3 *	1,6	2,1	1,5	2,6
0,5% Pt/ Al_2O_3	8,6	5,5	7,7	7,6
0,5% Pt/ Al_2O_3 *	0,5	1,0	0,4	0,7

* Носитель облучен.

с теми значениями, которые имеет катализатор, адсорбированный на необлученном носителе. Увеличение каталитической активности наблюдается для палладия и родия, адсорбированных на облученную $\gamma-Al_2O_3$. Так, для 5,0 и 0,5% Pd скорость гидрирования ДМЭК при 25° увеличивается в случае предварительно облученного носителя в 3 раза, для Rh — в 2,0—2,5 раза. Были рассчитаны значения кажущейся энергии активации. Результаты расчета представлены в табл. 1. Результаты хроматографического анализа продуктов гидрирования ДМЭК свидетельствуют об увеличении выхода диметилвинилкарбинола на катализаторах, приготовленных на заранее радиационномодифицированной гамма-окиси алюминия. В случае 5% $PbAl_2O_3$ * выход диметилвинилкарбинола увеличивается на 2,4%, 5% Rh/Al_2O_3 * — на 2,2%, а в случае 5% Pt/Al_2O_3 выход последнего возрастает на 14,2%.

Таким образом, предварительная радиационная обработка носителя существенным образом изменяет каталитические свойства 5,0 и 0,5% платиновых, палладиевых и родиевых контактов, участвующих в реакции гидрирования диметилэтилкарбинола.

Институт органического катализа и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
20 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. В. Сокольский, Оптимальные катализаторы гидрирования в растворах, Алма-Ата, 1970.
- ² Д. В. Сокольский, Е. И. Гильдебранд, ДАН, **94**, 93 (1954).
- ³ Д. В. Сокольский, Б. Т. Надыкто, Г. А. Дьякова, Сборн. Докл. IV Всесоюзн. конфер. по химии ацетилена, **3**, Алма-Ата, 1972, стр. 314.
- ⁴ Г. А. Дьякова, Д. В. Сокольский, Б. Т. Надыкто, Сборн. Материалы второй республиканской научно-технич. конфер. по нефтехимии, Алма-Ата, 1971, стр. 37.
- ⁵ H. C. Andersen, G. Sohn et al., Nucl. Sci. Abstr., **15**, 1404 (1961).
- ⁶ X. М. Миначев, М. А. Марков, Ю. Е. Ходаков, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1227.
- ⁷ X. М. Миначев, Ю. С. Ходаков, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1430.
- ⁸ Г. М. Жаброва, В. Б. Казанский и др., Нефтехимия, **4**, 753 (1964).
- ⁹ В. И. Спицын, Г. Н. Пирогова, И. Е. Михайленко, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1515.
- ¹⁰ В. И. Спицын, И. Е. Михайленко, Г. Н. Пирогова, ДАН, **143**, 1152 (1962).
- ¹¹ Ю. А. Колба-новский, И. М. Кустанович и др., ДАН, **129**, 145 (1959).
- ¹² Ю. А. Колба-новский, Л. С. Полак, Э. Б. Шлихтер, ДАН, **136**, 147 (1961).
- ¹³ Д. В. Со-кольский, Гидрирование в растворах, Алма-Ата, 1962.