

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ, Е. И. ГИЛЬДЕБРАНД,
А. И. РАХМАНКУЛОВ

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ γ - Al_2O_3 НА АКТИВНОСТЬ НАНЕСЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ

Кислотно-основные свойства носителя катализатора, определяя ориентацию и концентрацию реагирующих веществ и растворителя на поверхности контакта, могут существенно влиять на ход процесса, на его селективность⁽¹⁾. Окись алюминия вследствие своей амфотерности и высокой химической активности поверхности в зависимости от условий получения и дальнейшей обработки может быть «кислой» или «щелочной»⁽²⁾. Целью настоящей работы было выяснение влияния кислотно-основной обработки Al_2O_3 на формирование и работу низкопроцентного палладиевого катализатора жидкофазного гидрирования.

Исходная γ -окись алюминия марки спектрально чистая обрабатывалась водными растворами NaOH , NaCl , HCl (0,001–1,000 *N*, 20°) в течение суток с последующей сушкой при 190±10°. Фазовый состав не изменялся. Степень взаимодействия с электролитом определялась по результатам анализа отстоявшейся жидкости и составила для NaOH от 0,050 до 66,0, для NaCl — 0,070–0,084, для HCl — 0,140–26,2 мэкв/г⁽³⁾. При высоких концентрациях растворов обнаруживался алюминий⁽⁴⁾. Обработка сказывается на удельной поверхности носителей и, соответственно, катализаторов (табл. 1). Выход модифицирующего вещества из обработанного носителя в этанол не превышал 1–4% от количества, вступившего в обмен с Al_2O_3 . Палладий (0,5 вес.%) наносился на окись алюминия путем адсорбции из насыщенного раствора в абсолютном этаноле при 20°. Препараты сушились при 190±10° и хранились в невосстановленном виде. Восстановление происходило в условиях опыта во время первоначальной обработки катализаторов водородом в течение 30 мин. Постоянное значение потенциала устанавливалось за 4–10 мин., рН суспензий практически не изменялся.

Катализаторы испытывались на модельной реакции гидрирования диметилэтилкарбинола (ДМЭК)⁽¹⁾ в этаноле при 20°. Методика опытов и установка стандартные^(1, 5).

Гидрирование ДМЭК на «нулевом» $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и контактах с модифицированными носителями проходит довольно селективно: по данным хроматографического анализа, при поглощении 53–57% рассчитанного количества водорода ацетиленовый спирт в катализате не обнаруживается. Конечным продуктом является третичный амиловый спирт (ТАС). Порядок реакции по ДМЭК нулевой — скорость присоединения и первого и второго молей водорода не зависит от количества гидрируемого вещества (0,22–0,88 мл). Образующуюся связь все катализаторы, кроме обработанных HCl , гидрируют быстрее, чем тройную, т. е. ведут себя «платиноподобно». Это, наряду с высокими начальными смещениями потенциалов (табл. 1), свидетельствует об отсутствии в палладии растворенного водорода^(1, 6, 7). Содержащийся в катализаторах водород, по данным термодесорбции⁽⁸⁾, в основном крепко связанный, удаляющийся в области 350–600°. Модифицирование носителя увеличивает адсорбцию водорода (табл. 2). Высокие значения $\text{H}:\text{Pd}$, полученные при обезводороживании хиноном модифици-

Таблица 1

Палладиевые катализаторы (0,5%) на модифицированной $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
Гидрирование ДМЭК в этаноле (30 мл) при 20°. Навеска катализатора 0,2 г,
ДМЭК 0,44 мл (водородный эквивалент 200 мл H_2)

Модифи- катор	Конц. модифи- цирован- ного р-ра, N	$S_{уд.}$ м ² /г	Потен- циал насыще- ния (н.к.э.), мВ	Смещение по- тенциала ката- лизатора, мВ		W^{**} , мл/мин		$\frac{W^{***}}{W^{уд.}}$ мол. уд. н. м.	
				$\Delta E_{нач.}$	$\Delta E_{конеч.}$	C≡C	C=C	C≡C	C=C
— NaOH	0	96	505	140	55	21,7	28,3		
	0,001	97	570	300	110	54,0	73,1	2,4	2,5
	0,01	96	560	300	110	53,1	63,2	2,4	2,2
	0,1	69	640	300	120	81,4	115	5,2	5,7
NaCl	1,0	60	880	600	150	86,2	112	6,1	6,3
	0,001	101	600	200	100	46,0	53,6	2,0	1,8
	0,01	95	600	200	100	45,0	45,3	2,0	1,6
	0,1	105	540	210	120	53,5	67,0	2,2	2,1
HCl	1,0	106	540	220	100	57,8	53,0	2,4	2,6
	0,001	99	450	240	30	51,5	17,4	2,3	0,6
	0,01	101	460	210	30	30,0	19,6	1,3	0,7
	0,1	106	430	100	15	25,1	12,6	1,0	0,4
	1,0	100	430	150	15	17,3	9,9	0,7	0,3

* Поверхность невосстановленных катализаторов; восстановление увеличивает S на 1—3%.

** За скорость гидрирования тройной связи принималась скорость поглощения первых 20—30 мл H_2 , за скорость гидрирования двойной связи — максимальная скорость.

*** $W_{уд.} = W/S$ (мл/мин·м²).

рованных катализаторов в водной среде, можно объяснить адсорбцией молекулярного водорода на поверхности носителя. Отношение $\text{H} : \text{Pd} = 3$ было также найдено по данным термодесорбции для 0,5% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ обработанного содой⁽⁸⁾.

Таблица 2

Адсорбция водорода 0,5% палладиевыми катализаторами
на модифицированной $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Модифи- катор	Конц. моди- фицирован- ного р-ра, N	Термодесорбция водорода			Обезводорожи- вание бензохи- ноном в воде при 20° ⁽⁹⁾ , $\text{H} : \text{Pd}$
		область выде- ления H_2 , °C	т-ра макс. пи- ка десорбции, °C	оти. ко- лич. H_2 *	
— NaOH	0	190—640	505	1	3
	0,001				
	0,1				
NaCl	1,0	30—700 **	510	2,4	7
	0,001				
	0,1				
HCl	1,0	370—725	525	1,3	6
	0,001				
	1,0				

* По площадям пиков.

** Нагрев остановлен.

Модифицирование носителей приводит и к более сильной адсорбции гидрируемого вещества на поверхности катализаторов — начальное смещение потенциала увеличивается в 1,5—2 раза и более. На катализаторах с носителями, обработанными NaOH и NaCl, возрастает и адсорбция конечного продукта реакции, на «кислых» катализаторах адсорбция ТАС уменьшается (табл. 1).

Предварительная обработка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ растворами NaOH и NaCl при всех исследованных концентрациях увеличивает активность полученных катализаторов. Низкие концентрации HCl также влияют положительно (рис. 1). Еще резче проявляется эффект модифицирования при сопоставлении удельных активностей (табл. 1).

Обращает на себя внимание факт, что обработка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ перед нанесением палладия миллинормальными растворами NaOH, NaCl, HCl прак-

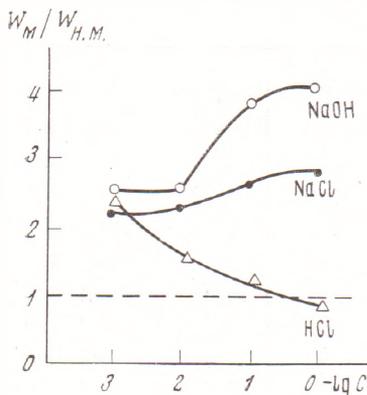
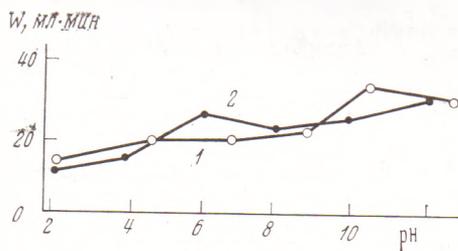


Рис. 1. Зависимость эффекта модифицирования $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от концентрации модифицирующего раствора при гидрировании ДМЭК ($\text{C}\equiv\text{C}$) в этаноле на 0,5% Pd-катализаторах при 20°. $W_M/W_{H.M.}$ — отношение скоростей гидрирования на катализаторе с модифицированным носителем к скорости на «нулевом»

тически одинаково увеличивает активность катализаторов — в 2–2,5 раза. рН суспензий этих катализаторов довольно близки (5,1–6,4). Можно предположить, что в данном случае главную роль играет общее свойство модификаторов — сильные электролиты. Химическая природа их сказывается в форме зависимости активности катализаторов от концентрации модифицирующего раствора и связанного с этим изменения рН среды и кислотности поверхностного слоя контакта. Последнее лишь частично объясняет происходящие изменения активности. Гидрирование ДМЭК в вод-

Рис. 2. Влияние рН среды при гидрировании ДМЭК в водных растворах HCl и NaOH на 0,5% Pd-катализаторах. 1 — носитель — исходная Al_2O_3 , 2 — Al_2O_3 модифицирована 0,001 N NaCl



ных растворах NaOH и HCl показало, что в пределах рН, присущих суспензиям катализаторов на модифицированных носителях, изменения кислотности среды слабо сказываются на скорости реакции (рис. 2).

Положительный эффект от модифицирования может быть связан как с более удачными условиями адсорбции реагирующих веществ, так и с благоприятными условиями образования активного слоя палладия. Как NaCl, так и HCl способствуют образованию активного комплекса между Pd^{2+} , Cl⁻ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (¹⁰, ¹¹) и получению тем самым более дисперсного палладия на поверхности носителя. При посадке PdCl_2 на обработанную щелочью поверхность Al_2O_3 образуются основные соли, окись палладия, при восстановлении которых Pd выделяется в очень активной для гидрогенизации форме (¹²). Это подтверждается увеличением адсорбции водорода катализаторами с модифицированными носителями.

При гидрировании такого сильно адсорбирующегося вещества, вытесняющего водород с поверхности катализатора, как ДМЭК, положительную роль может играть преимущественная его адсорбция на носителе, чему способствует увеличение полярности поверхности последнего при модифи-

пировании (возникновение связей O—Na⁽³⁾, Al—Cl⁽²⁾). Таким образом, предварительное кислотное-основное модифицирование γ -Al₂O₃ носителя палладиевого катализатора, приводит: 1) к повышению дисперсности палладия; 2) к увеличению полярности поверхности; 3) к изменению рН приповерхностного слоя растворителя на контакте и всей среды; 4) к изменению текстуры катализатора. Степень влияния каждого из этих факторов зависит от природы и концентрации модифицирующего раствора, и действие их суммы будет различным для разных каталитических систем. К примеру, при гидрировании неполярных веществ в неполярных растворителях полярность и кислотность поверхности катализатора будут оказывать гораздо меньшее влияние.

Институт органического катализа
и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
8 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. В. Сокольский, Оптимальные катализаторы гидрирования в растворах, Алма-Ата, 1970. ² Г. М. Жаброва, Е. В. Егоров, Усп. хим., т. 30, № 6, 764 (1961). ³ Г. К. Боресков, В. А. Дзисько, М. С. Борисова, ЖФХ, т. 27, 1172 (1953). ⁴ Е. В. Аринушкина, Руководство по химическому анализу почв, М., 1961, стр. 353. ⁵ Д. В. Сокольский, А. М. Сокольская, Металлы-катализаторы гидрогенизации, Алма-Ата, 1970. ⁶ Д. В. Сокольский, Гидрирование в растворах, Алма-Ата, 1962. ⁷ Е. И. Гильдебранд, В сборн. Катализаторы на носителях, Тр. Инст. хим. наук АН КазССР, т. 13, 107 (1965). ⁸ Н. М. Попова, Д. В. Сокольский, В сборн. Каталитическое гидрирование и окисление, Тр. Инст. орг. катализа и электрохим. АН КазССР, т. 1, Алма-1826 (1971). ¹⁰ Н. С. Козлов, Л. С. Кравчук, И. П. Стремек, Изв. АН БССР, сер. хим., № 3, 9 (1969). ¹¹ Н. С. Козлов, Л. С. Кравчук и др., ЖФХ, т. 46, № 5, 1289 (1972). ¹² E. F. Rosenblatt, U. S. Pat. № 2 475 155, 1947.