

УДК 542.941.2-7; 547.572.1; 546.73; 546.98

*Г.Д.ЗАКУМБАЕВА, Р.И.ЕГИЗБАЕВА, А.М.ДОСТИЯРОВ,
В.А.НАЙДИН*

МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Pd-Co/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРЫ В РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТОФЕНОНА

Исследовано гидрирование ацетофенона на биметаллических Pd-Co/Al₂O₃-катализаторах при варьировании соотношения Pd/Co. Показано, что на Pd-Co/Al₂O₃-катализаторах в мягких условиях с селективностью 91,6-99,8% образуется метилфенилкарбинол.

Селективное гидрирование ацетофенона (АЦФ) с получением метилфенилкарбинола (МФК) представляет теоретический и практический интерес [1-8]. МФК широко используется как сырье в парфюмерно-косметической промышленности и производстве стирола. Гидрирование АЦФ(I) является многостадийным процессом. Реакция идет через стадии образования метилфенилкарбинола(II), этилбензола(III), метилциклогексилкетона(IV), метилциклогексилкарбинола(V) и этилциклогексана(VI) (см. схему).

В связи с этим селективное получение МФК требует подбора катализатора, обладающего высокой избирательностью. В промышленности гидрирование АЦФ до МФК проводят на медно-хромовом катализаторе в достаточно жестких условиях ($T=75-250$ °C, $P_{H_2}<300$ атм). Выход МФК не превышает 95-97% [1,2]. Биметаллические Pd-Co/Al₂O₃-катализаторы, их свойства и активность в реакции гидрогенизации АЦФ практически не изучены. Целью данной работы является анализ адсорбционных и каталитических свойств моно- и биметаллических Pd-Co/Al₂O₃-

катализаторов, а также определение оптимального катализатора избирательного гидрирования АЦФ в метилфенилкарбинол.

Экспериментальная часть

Биметаллические Pd-Co/Al₂O₃-катализаторы готовили пропиткой γ -Al₂O₃ водными растворами смеси PdCl₂ и Co(NO₃)₂·6H₂O, сушили при 100 °С и восстанавливали при 300 и 500 °С (3 ч). Восстановленный катализатор отмывали от ионов хлора, сушили и обрабатывали водородом непосредственно в реакторе. Использовали порошкообразные Pd-Co/Al₂O₃-катализаторы. Для приготовления гранулированного Pd-Co/Al₂O₃ применяли промышленный γ -оксид алюминия в виде гранул размером 1,6–2,5 мм. Физико-химические и адсорбционные свойства синтезированных катализаторов исследовали методами микрокалориметрии, РФЭС, ИКС, электронной микроскопии и др. РФЭ-спектры снимали на электронном спектрометре ЭС-2402 с использованием MgK α -излучения при вакууме – 10⁻⁶ Тор. В качестве тестовой молекулы при снятии ИК-спектров был применен оксид углерода.

Гидрирование АЦФ проводили в установках проточного типа и реакторах интенсивного перемешивания при варьировании температуры (20–80 °С) и давления (0,1–4,0 МПа). В качестве растворителя были применены вода и гексан. Продукты реакции гидрирования АЦФ анализировали методом ГЖХ на хроматографе «Хром-5», фаза–хроматон N, обработанная полиэтиленгликолем (ПЭГ-2000). Газ-носитель – гелий.

Результаты и их обсуждение

Адсорбционные свойства Pd/Al₂O₃ и биметаллического Pd-Co/Al₂O₃-катализаторов были исследованы микрокалориметрическим методом при хемосорбции водорода и оксида углерода (табл.1).

Таблица 1. Адсорбция H_2 и оксида углерода на 5% моно- и биметаллических катализаторах, нанесенных на Al_2O_3 , $T_{адс.}=35^\circ C$

Катализатор	Pd/M	Адсорбция $H_2 \cdot 10^{-4}$			Адсорбция $CO \cdot 10^{-4}$		
	Весовое	Γ_H	q_H	H/M	Γ_{CO}	q_{CO}	CO/M
Pd/ Al_2O_3		6,06	24,2-6,4	0,13	3,88	32,0-6,4	0,04
Pd-Co/ Al_2O_3	9/1	6,39	30,7-5,2	0,13	5,05	34,6-19,4	0,05
	1/1	0,68	18,3-5,6	0,01	1,74	23,0-5,7	0,1

Примечание. 1 – $\Gamma_{H(CO)}$ – количество $H_2(CO)_{адс.}$, моль/гМ. 2 – $q_{H(CO)}$ – теплота адсорбции, ккал/моль

Из анализа табл. 1 следует, что теплота адсорбции водорода на Pd/ Al_2O_3 с ростом степени заполнения (θ_H) поверхности и его диффузии в глубь решетки металла изменяется от 24,2 до 6,4 ккал/моль H_2 . Общее количество сорбированного водорода – $6,06 \cdot 10^{-4}$ моль/гPd. Введение в состав катализатора кобальта при отношении Pd/Co, равном 9/1, приводит к росту количества сорбированного водорода от $6,06 \cdot 10^{-4}$ до $6,39 \cdot 10^{-4}$ моль H_2 /г Σ М, а теплота адсорбции (q_H) колеблется в пределах 30,7–5,2 ккал/моль в зависимости от степени заполнения поверхности и растворения водорода в решетке палладия. С увеличением содержания кобальта в составе биметаллического катализатора до 50 вес.% адсорбция водорода резко снижается до $0,68 \cdot 10^{-4}$ моль/г Σ М. В этих условиях теплота адсорбции изменяется от 18,3 до $5,6 \cdot 10^{-4}$ ккал/моль. Резкое снижение теплоты при $\theta_H < 0,5$ и количества $N_{адс}$ указывает на существенное изменение дисперсности и структуры катализатора, отношение H/ Σ М падает от 0,13 до 0,01. Этот вывод согласуется с результатами электронномикроскопических измерений.

Электронномикроскопические исследования Pd-Co/ Al_2O_3 катализаторов с различным соотношением Pd/Co показали, что дисперсность частиц и возможность взаимодействия между компонентами зависит от их содержания. При восстановлении водородом ($T=500^\circ C$) катализатора Pd (95)-Co(5)/ Al_2O_3 происходит сильное взаимодействие металлов с

образованием соединения шпинельного типа. В исходном состоянии размер частицы Pd составляет 80 Å, которые образуют сферы ($d \sim 400$ Å). С ростом содержания кобальта до вес. 30% частицы Pd ($d=80$ Å) составляют более крупные сферы ($d < 800$ Å), при обработке водородом ($T=500$ °C) образуются большие агрегаты палладия, а степень взаимодействия между металлами снижается. При соотношении Pd/Co, равном 1/1, образование новой фазы шпинельного типа не обнаружено, а размер частиц палладия резко возрастает.

Сравнение данных табл. 1 с результатами электронно-микроскопических измерений дает возможность сделать вывод о том, что существенное снижение адсорбции водорода на Pd-Co/Al₂O₃ с соотношением металлов 1/1 связано с резким укрупнением частиц палладия, тогда как образование шпинельных структур (Pd/Co=9/1) приводит к увеличению количества адсорбированного водорода от $6,06 \cdot 10^{-4}$ до $6,39 \cdot 10^{-4}$ моль/гΣМ. В этих условиях теплота адсорбции ($\theta_H \rightarrow 0$) при малых степенях заполнения повышается от 24,2 до 30,7 ккал/моль H₂, т.е. энергия связи водорода с биметаллическими Pd-Co-структурами возрастает.

Такое заключение о свойствах моно- и биметаллических Pd-Co/Al₂O₃-катализаторов подтверждается данными РФЭС и ИКС.

Согласно данным, приведенным в таблице 2, энергия связи кислорода (O1s), равная 529,1–529,7эВ, характеризует его состояние от относительного содержания в поверхностном слое катализатора гидроксидов, оксидов или

Таблица 2. РФЭС-спектры (эВ) Pd-Co/Al₂O₃-катализатора ($T_{\text{восст}} = 500$ °C)

Элементы	5%Pd-Co/Al ₂ O ₃ (Pd/Co=1/1)			
	Исходный	N ₃ /N _{Al}	Восстановленный	N ₃ /N _{Al}
C1s	285,0	28,02	285,0	73,25
O1s	529,1	4,70	529,7	4,47
Al2p	74,2	1,0	74,2	1,0
Co2p _{3/2}	782,5	0,17	780,4	0,32
			782,9	0,13
Pd3d _{5/2}	336,3	0,1	335,8	0,13

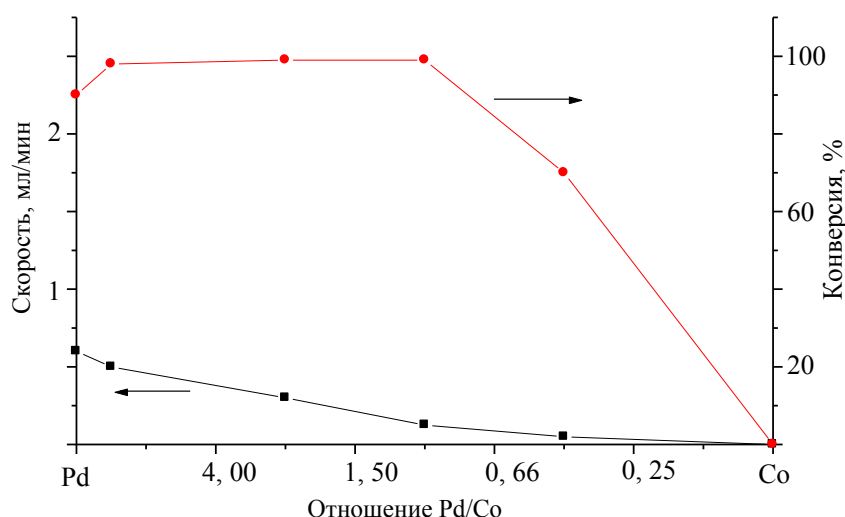
связанной воды. Энергия связи Al2p, равная 74,2эВ, соответствует γ -Al₂O₃. Анализ энергии связи Pd3d-уровня показывает, что в исходном катализаторе палладий находится в окисленном состоянии (336,3 эВ), а в восстановленном имеются две формы: Pd(0) и Pd(2+). После восстановления катализатора состояние кобальта характеризуется двумя значениями энергии связи 2p_{3/2}-электрона – 780,4 эВ (CoO) и 782,9 эВ (Co³⁺). Изменение отношения N₃/N_{Al} при восстановлении катализатора свидетельствует о возможных миграционных процессах частиц металла между внешней и внутренней поверхностью носителя, а также между частицами металлов в результате их взаимодействия.

Микрокалориметрическое изучение адсорбции СО как тестовой молекулы на синтезированных катализаторах показывает, что закономерность изменения количества СО_{адс.} от природы катализатора имеет характер, подобный найденному для Н_{адс.} (см. табл.1). Теплота адсорбции СО на Pd/Al₂O₃ колеблется от 32,0 до 6,4 ккал/моль с ростом θ_{CO} . Особыми адсорбционными свойствами обладает биметаллический катализатор с низким содержанием кобальта (10%). Количество СО_{адс.} и теплота адсорбции равны 5,05 · 10⁻⁴ моль/гΣМ и 34,6 – 19,4 ккал/моль СО, соответственно.

В ИК-спектрах СО_{адс.} на исходных Pd-Co/Al₂O₃-катализаторах наблюдаются полосы поглощения (п.п.) 1900, 2000 см⁻¹ и широкая п.п. 2000–2220 см⁻¹ при соотношении Pd/Co=95/5. С ростом содержания кобальта до 50 вес. % возникают полосы поглощения 1850, 1870, 1940 см⁻¹ и широкая п.п. 2050 –2220 см⁻¹. При длительном контакте СО с Pd-Co/Al₂O₃ (1/1)-катализатором более четкие п.п. наблюдаются при 1820, 1870, 1950 см⁻¹, на широкой области проявляются максимумы при 2070, 2100, 2120, 2180 и 2220 см⁻¹. Восстановление водородом (500 °С, 3 ч) Pd-Co/Al₂O₃-катализатора приводит к усилению интенсивности п.п. СО_{адс.} в области 1820, 1890, 1940, 2040–2050, 2100–2200 см⁻¹. Однако при вакууммировании образца остается одна п.п. 1950–1960 см⁻¹. Эти данные свидетельствуют о том, что центрами

адсорбции в исходном Pd-Co/Al₂O₃-катализаторе (отношение Pd/Co=1/1) являются Pd в степени окисления от 0 до 2⁺ и кобальт (Co⁺–Co²⁺), а в довосстановленном катализаторе возможно появление центров Co⁰, для которых характерна п.п. CO_{адс} 2040–2050 см⁻¹.

На рисунке приведена зависимость скорости гидрирования и конверсии АЦФ от соотношения Pd/Co в биметаллических Pd-Co/Al₂O₃-катализаторах.



Влияние отношения Pd/Co на скорость гидрирования и конверсию АЦФ на Pd-Co/Al₂O₃-катализаторах. Растворитель – гексан, T=20 °C, P_{H2}=0,1 МПа

Как следует из рисунка, скорость гидрирования АЦФ монотонно снижается с ростом содержания кобальта, а Co/Al₂O₃ практически не активен. Максимальная конверсия АЦФ с выходом ~100% МФК наблюдается на биметаллических Pd-Co/Al₂O₃-катализаторах, содержащих 5–50% Co. При более высоких концентрациях кобальта степень конверсии резко снижается. Наиболее оптимальными системами для гидрирования АЦФ являются биметаллические Pd-Co/Al₂O₃-катализаторы, в которых происходит взаимодействие между палладием и кобальтом (Pd/Co=95/5, 7/3).

Систематические исследования гидрирования АЦФ на моно- и биметаллических Pd-Co/Al₂O₃-катализаторах в реакторах различного типа

показали, что условия проведения процесса и конверсия исходного сырья зависят от интенсивности перемешивания (табл. 3).

Таблица 3. Конверсия ацетофенона на моно- и биметаллических Pd-Co/Al₂O₃-катализаторах в реакторах различного типа (растворитель – гексан)

Катализатор, отношение Pd/Co	T _{оп} , °C	P _{H₂} , МПа	Состав катализата, %		Тип реактора
			МФК	АЦФ	
10/0	20	0,1	97,0	3,0	Реактор интенсивного перемешивания
7/3	20	0,1	99,6	0,4	
1/1	20	0,1	99,6	0,4	
7/3	60	4,0	98,4	1,6	Автоклав
1/1	60	4,0	97,1	2,9	
7/3	60	2,0	64,9	35,1	Проточный реактор
1/1	60	2,0	95,4	4,5	

При переходе от внешнекинетического к практически диффузионному режиму проведения гидрирования АЦФ высокая степень его конверсии до метилфенилкарбинола достигается в более жестких условиях. Наиболее высокая степень конверсии АЦФ наблюдается на биметаллических Pd-Co/Al₂O₃-катализаторах в «утке»-реакторе, позволяющем проводить процесс во внешнекинетической области, в мягких условиях (T=20 °C, P_{H₂}=0,1 МПа). В автоклаве для получения метилфенилкарбинола с выходом 97,1 – 98,4% необходимо повысить температуру (60 °C) и давление водорода (4,0 МПа). В установке проточного типа (60°C, 2,0 МПа) степень конверсии АЦФ зависит от состава биметаллического катализатора. Выход МФК в одинаковых условиях возрастает от 64,9 до 95,4% при переходе соотношения от 7/3 к 1/1.

Таким образом, для практических целей можно рекомендовать процесс производства метилфенилкарбинола в автоклаве с использованием Pd-Co/Al₂O₃-катализатора с отношением 7/3.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.С.№154266, СССР, 1963 / Мушенко Д.В., Чагина В.С., Химич В.П., Баринов Н.С., Лебедева Э.Г.
2. А.С.№448703, СССР, 05.02.76. / Мушенко Д.В., Баринов Н.С.
3. А.С.№198294, СССР, 18.08.67. / Мушенко Д.В., Мушенко В.М., Лебедева Э.Г., Баринов Н.С.
4. Баринов Н.С., Мушенко Д.В., Лебедева Э.Г. Баландин А.А. // Докл. АН СССР. 1967. Т.172, №5. С.1109-1112.
5. А.С.№405323, СССР, 1971. // Баринов Н.С., Клименко В.М., Мушенко Д.В., Лебедева Э.Г.
6. Закумбаева Г.Д., Бекетаева Л.А., Айтмагабетова С.З., Куанышев А.Ш. // Изв.АН КазССР.Сер.хим. 1984. №5. С.29-32.
7. А.С.№1029568, СССР, 15.03.83. /Закумбаева Г.Д., Бекетаева Л.А., Азербаетова З.И., Айтмагабетова С.З.
8. Патент №1399, Казахстан. Способ получения метилфенилкарбинола. Закумбаева Г.Д., Егизбаева Р.И., Найдин В.А. Опубл.15.04.98./

Резюме

Жцмыста моно- жкне биметалдыҥ Pd-Co/Al₂O₃ - катализаторларыныҥ адсорбциялыҥ жкне каталитикалыҥ ҥасиеттерін зерттеу бойынша мкліметтер крсетілген.

*Институт органического катализа и
электрохимии им. Д.В.Сокольского,
г. Алматы*

Поступила 7.03.07 г.