

## ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ АДСОРБЦИОННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

### XIII: Rh/SiO<sub>2</sub> КАК КАТАЛИЗАТОР ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА

А. А. АЛЧУДЖАН, Н. З. ЕДИГАРЯН и М. А. МАНТИКЯН

Исследовано влияние водорода, бензола, циклогексана и кислорода на каталитическую активность Rh (1,0%) / SiO<sub>2</sub> катализатора при гидрировании бензола. Показано, что водород, бензол и циклогексан, частично блокируя поверхность катализатора, сколько-нибудь резко не подавляют его активность, как это имеет место в случае палладиевой губки и никеля. Обработка катализатора кислородом приводит к повышению его активности, вероятно, за счет сжигания компонентов реакции.

В последнее время усилилось внимание исследователей к родию, как катализатору реакции гидрирования.

Родий на носителях применяется как промышленный катализатор, наиболее активный для процессов гидрогенизации и ряда других реакций [1—3]. Трепвел это объясняет тем, что, обладая высокой d-характеристикой, он слабо адсорбирует газы [4].

В случае гидрирования бензола в паровой фазе по уменьшению активности некоторые переходные металлы располагаются в ряд Rh > Ru > Pt > Pd [2], для реакций присоединения дейтерия к циклопропану и дейтерообмена с пропаном — в ряд Rh > Pt > Pd [3]. Многие переходные металлы, как Ni, Pt, Pd, Co, изучены в значительной мере, а Rh и Ru — сравнительно плохо.

Родий нами изучается как интересный для практических целей катализатор. В частности, мы поставили задачу изучения Rh—Ag и т. п. систем на носителях, исходя из того, что при изучении Pd—Ag/SiO<sub>2</sub> [5, 6], Pd—Ag/C [7] и др. катализаторов гидрирования бензола нами обнаружены явления активирования палладия серебром.

#### Экспериментальная часть

Действие водорода, бензола, циклогексана и кислорода на каталитическую активность родиевого катализатора изучалось на примере реакции гидрирования бензола струйным методом в цельнопаянной аппаратуре, аналогичной описанной в [5]. Активность катализатора характеризовалась процентами гидрирования бензола в циклогексан.

Были приготовлены, аналогично описанному в [5], и испытаны Rh/SiO<sub>2</sub> адсорбционные катализаторы, содержащие 1,0% родия по отношению к весу носителя. Исходным пропитывающим раствором служил аммиачный раствор RhCl<sub>3</sub>, полученный добавлением избытка водного раствора аммиака к водному раствору солянокислого родия.

Катализатор помещался в змеевиковый реактор и подвергался восстановлению водородом, пропускавшимся со скоростью 2,5 л/час, при 250°, в течение 3 часов. Навески брались в расчете на 1 г силикагеля.

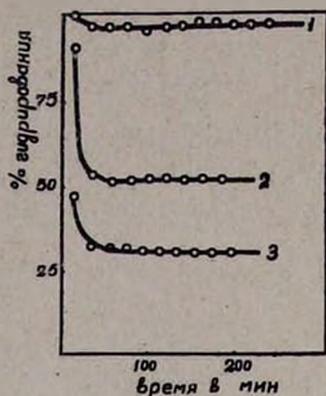


Рис. 1. Зависимость скорости гидрирования на  $\text{Rh}(1,0\%)/\text{SiO}_2$  катализаторе от времени при  $V_{\text{H}_2}$  в л/час: 1 — 0,72; 2 — 1,50; 3 — 2,25.

Активность изучалась при 90°, соотношении  $\text{H}_2 : \text{C}_6\text{H}_6 = 4 : 1$  и скорости водорода  $V_{\text{H}_2} = 1,5$  л/час, за исключением оговоренных случаев. Общее давление водорода, паров бензола и циклогексана равнялось 680 мм рт. ст.

### Результаты исследования

Непосредственно после восстановления катализатор был испытан последовательно при скорости струи водорода  $V_{\text{H}_2} = 0,72, 1,50$  и  $2,25$  л/час. Из кривых 1, 2 и 3 на рисунке 1 видны установившиеся активности катализатора: 98, 52 и 28%, соответственно. Затем катализатор был оставлен в атмосфере водорода при комнатной температуре в течение 12 часов и был снова испытан при  $V_{\text{H}_2} = 1,5$  л/час. Результаты выражены кривой 1 на рисунке 2. Активность оказалась

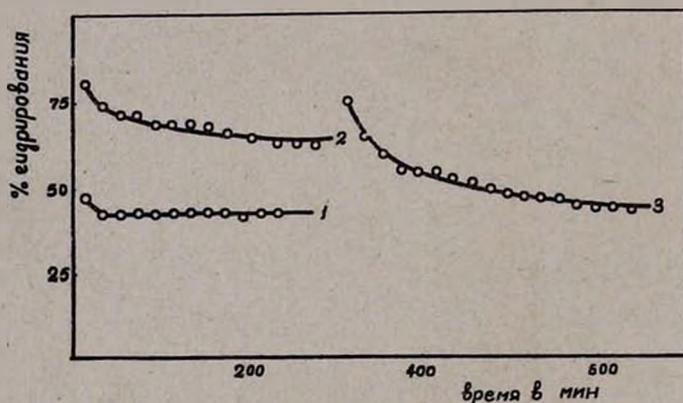


Рис. 2. Зависимость скорости гидрирования на  $\text{Rh}(1,0\%)/\text{SiO}_2$  катализаторе от времени после: 1 — выдержки в атмосфере  $\text{H}_2$  при комнатной температуре в течение 12 часов; 2 — обработки струей паров  $\text{C}_6\text{H}_6$  при температуре реакции в течение 90 минут; 3 — выдержки в атмосфере  $\text{H}_2$  при комнатной температуре в течение 14 часов.

несколько пониженной (43 вместо 52% гидрирования). После этого катализатор был обработан струей паров бензола при температуре реакции в течение 90 минут и начато гидрирование в прежних условиях. Как видно из кривой (кривая 2, рис. 2), после такой обработки активность катализатора возросла (63 вместо 43% гидрирования).

Далее катализатор был оставлен в атмосфере водорода при комнатной температуре в течение 14 часов и затем снова испытан. При этом активность постепенно снижалась, что видно из кривой 3 на рисунке 2 (видимо образующийся в процессе реакции циклогексан подавляет активность). В дальнейшем  $Rh/SiO_2$  катализатор был обработан парами циклогексана при температуре реакции в течение 80 минут и на нем проведено гидрирование. Активность, высокая в начальный момент, постепенно понизилась до 75% (кривая 1 на рисунке 3). Опыт, длившийся 170 минут, был прерван прежде, чем были достигнуты постоянные проценты гидрирования. Но и в этом случае активность была выше, чем до обработки катализатора парами циклогексана. Как видно из кривой 1 на рисунке 3, циклогексан в данных условиях не подавляет активности нанесенного на  $SiO_2$  родиевого катализатора. Наоборот, в результате такой обработки проценты гидрирования растут, но в процессе испытания вновь постепенно снижаются\*.

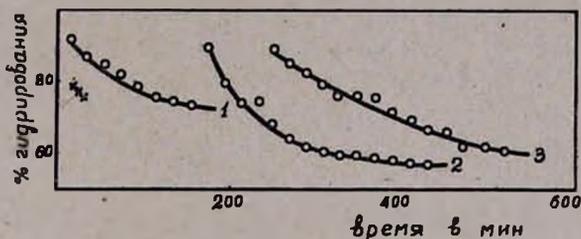


Рис. 3. Зависимость скорости гидрирования на  $Rh(1,0\%)/SiO_2$  катализаторе от времени после: 1 — обработки парами  $C_6H_{12}$  при температуре реакции в течение 80 минут; 2 — выдержки в атмосфере  $H_2$  при комнатной температуре в течение 12 часов; 3 — обработки углекислым газом в течение 2,5 часов.

После выдержки изучаемого катализатора в атмосфере водорода при комнатной температуре в течение 12 часов на нем было проведено гидрирование и получена кривая 2 на рисунке 3. После 24 часового хранения катализатора в атмосфере водорода при комнатной температуре и 2 часовой обработки его струей водорода\*\* ( $V_{H_2} = 2$  л/час), через реактор был пропущен углекислый газ в течение 2,5 часов. Результаты испытания активности катализатора после такой обработки представлены кривой 3 на рисунке 3. Как видим, в результате продувки  $CO_2$  активность катализатора возрастает.

\* Видимо  $C_6H_{12}$  менее прочно адсорбируется, чем  $C_6H_6$ . В процессе гидрирования бензол постепенно блокирует поверхность катализатора, что и приводит к снижению его активности.

\*\* После этого было проверено, обладает ли катализатор активностью. Были сделаны три измерения в течение 10 минут. Результаты отмечены на рисунке 3 крестиками.

## Обсуждение результатов

*Общие замечания.* Форма кривой 1 на рисунке 1 показывает, что постоянная активность свежеприготовленного катализатора устанавливается быстро. Уже это свидетельствует о том, что компоненты реакции слабо действуют на активность катализатора. В противном случае, за счет перераспределения  $H_2$ ,  $C_6H_6$  и  $C_6H_{12}$  на катализаторе в процессе испытания, его активность во времени менялась бы до достижения стационарного состояния. В этом случае кривая активности имела бы подъем или спад, или даже максимум [5, 8].

*Действие водорода, бензола и циклогексана на активность Rh/SiO<sub>2</sub> катализатора.* О растворимости водорода в родии имеется мало данных. По данным работы [9] 1 г родиевой черни поглощает 36 мл водорода. В случае родия на SiO<sub>2</sub>, согласно [10], при 195°K на атом родия поглощается 0,15 атома водорода, т. е. 33 мл водорода на 1 г родия. Таким образом, родий несравненно хуже растворяет водород, чем палладий и значительно лучше, чем, например, никель. При обработке Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора водородом при комнатной температуре в течение 24 часов наблюдалось ускорение гидрирования бензола. Авторы это объясняют покрытием поверхности катализатора водородом и тем, что скорость реакции теперь лимитируется не реакцией  $Me + H_2 \rightarrow 2MeH$ , а реакцией  $\frac{1}{3}C_6H_6 + 2MeH \rightleftharpoons \frac{1}{3}C_6H_{12} + 2Me$  [2]. Но можно думать, что это активирование есть следствие выдувания с поверхности катализатора  $C_6H_6$  и  $C_6H_{12}$ , покрывших его во время предыдущего испытания.

В нашем случае катализатор, после гидрирования на нем бензола, был оставлен в атмосфере водорода при комнатной температуре. Активность катализатора оказалась пониженной. После обработки катализатора бензолом, который не только не снизил активность, но даже и повысил ее, катализатор в течение 12 часов был в атмосфере водорода при комнатной температуре. В результате этого начальная активность катализатора возросла, но в процессе испытания снижалась и стала ниже активности катализатора до его обработки водородом. Все это можно объяснить так. Бензол выдувает водород с поверхности катализатора и занимает значительную поверхность. Гидрирование происходит с большими скоростями за счет налетающего водорода с объема на поверхность катализатора. При последующей выдержке катализатора в атмосфере водорода бензол частично удаляется с поверхности катализатора, доля поверхности занятая им вследствие понижения давления бензола над катализатором уменьшается, а поверхность, занятая водородом, увеличивается, создаются благоприятные условия для реакции  $H_2 + C_6H_6$  и начальные проценты гидрирования растут. С течением времени поверхность постепенно заполняется бензолом и циклогексаном, что и приводит к уменьшению скорости реакции.

Катализатор был обработан струей паров циклогексана и затем проведено испытание активности. После этого в течение 12 часов он выдерживался в атмосфере водорода при комнатной температуре для того, чтобы за это время бензол и циклогексан в значительной мере удалились. Затем, через катализатор пропущена струя  $\text{CO}_2$  для удаления водорода с поверхности катализатора. Последующее испытание активности показало, что активность катализатора возросла, но в процессе испытания она постепенно снижалась. Все это, видимо, можно объяснить тем, что сначала в атмосфере водорода, затем в струе  $\text{CO}_2$ , поверхность очистилась от водорода, бензола и циклогексана, которые, блокируя катализатор, в какой-то мере снижают его активность. Затем в процессе испытания происходит заполнение поверхности компонентами реакции и активность вновь снижается.

В другой серии опытов по изучению влияния водорода, бензола и циклогексана на активность  $\text{Rh}/\text{SiO}_2$  катализатора получены аналогичные данные. Таким образом бензол и циклогексан не подавляют сколько-нибудь резко активность этого катализатора, как это имеет место в случае  $\text{Ni}$  [11]. Водород также заметно не подавляет активность  $\text{Rh}/\text{SiO}_2$  катализатора, как это имеет место в случае палладиевой губки [12].

**Влияние кислорода на активность  $\text{Rh}/\text{SiO}_2$  катализатора.** На стадии активности, выражаемой кривой 1 на рисунке 4, катализатор был обработан струей воздуха в течение 2 часов при температуре реакции. Затем была испытана активность, которая оказалась резко повышенной (кривая 2 на рисунке 4); проценты гидрирования достигали 100. Это, вероятно, означает, что потенциально активность катализатора еще выше. Такое повышение активности, учитывая, что обработка воздухом производилась при  $90^\circ$  (невысокая температура) и возможность спекания катализатора отпадает, проще всего объяснить тем, что за счет сжигания  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  поверхность катализатора очистилась. Это и приводит к увеличению процентов гидрирования.

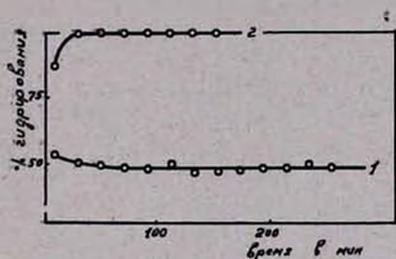


Рис. 4. Зависимость скорости гидрирования на  $\text{Rh}(1,00\%)/\text{SiO}_2$  катализаторе от времени после: 1 — обработки струей  $\text{H}_2$  при комнатной температуре; 2 — обработки струей воздуха при температуре реакции в течение 2 часов.

## ՀԻԴՐՄԱՆ ԽԱՌԸ ԱԴՍՈՐԲՅՈՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

XIII. Rh/SiO<sub>2</sub>-Ը ՈՐՊԵՍ ԲԵՆԶՈԼԻ ՀԻԴՐՄԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐ

Ա. Հ. ԱԼՉՈՒԶՅԱՆ, Ն. Զ. ԵԴԻԳԱՐՅԱՆ ԵՎ Մ. Հ. ՄԱՆՏԻԿՅԱՆ

## Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է ջրածնի, բենզոլի, ցիկլոհեքսանի և թթվածնի ազդեցություները Rh(1,0%)SiO<sub>2</sub> կատալիզատորի կատալիտիկ ակտիվության վրա բրոնզոլի հիդրման համար: Յույց է տրված, որ ջրածինը, բենզոլը և ցիկլոհեքսանը, մասամբ պատելով կատալիզատորի մակերեսը, ինչ-որ կտրուկ չափով շնչոգում նրա ակտիվությունը, ինչպես դա տեղի ունի պալադիումական սրբապոմպի և նիկելի դեպքում: Կատալիզատորը թթվածնով մշակելիս տեղի է ունենում ակտիվության բարձրացում, հավանաբար, ռեակցիայի կոմպոնենտների այրման հաշվին:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. И. Шуйкин, Катализ. Труды первого международного конгресса, ИЛ, Москва, 1960, стр. 882; Г. Смит, Р. Томсон, там же, стр. 818; Г. Гильман, Г. Кон, там же, стр. 825; Az. J. B. Montgomery, A. N. Hoffmann, A. Z. Glasebrook, J. J. Thigren, Ind. Ing. Chem., 50, 313 (1958); U. C. Jao, P. H. Emmet, J. Am. Chem. Soc., 81, 4125 (1959); C. Kemball, C. T. Stoddart, Proc. Roy. Soc., 246, 521 (1958); S. R. London, C. Kemball, Trans. Far. Soc., 56, 144 (1960); M. I. Low, Can. J. Chem. 38, 588 (1960); M. A. Treifelder, J. Am. Chem. Soc., 82, 2386 (1960); М. Л. Хидекель, Диссертация, Институт орг. химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, 1959 г.; А. А. Баландин, М. Л. Хидекель, ДАН СССР, 123, 83 (1958); А. А. Баландин, М. Л. Хидекель, В. В. Патрикеев, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 361; Г. П. Хомченко, Т. М. Гришина, Л. Я. Красникова, А. И. Плетюшина, В. М. Цинцевич, Г. Д. Вовченко, Вестник МГУ, химия, № 6, 30 (1960); Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ЖОХ, 29, 1093 (1959).
2. А. Аmano, Дж. Парравано, Катализ. Труды первого международного конгресса, ИЛ, Москва, 1960, стр. 806.
3. Г. Бонд, Дж. Эдди, там же, стр. 55.
4. Б. Трепел, Хемосорбция, ИЛ, Москва, 1958, стр. 283.
5. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ, 33, 780 (1959).
6. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ, 33, 1692 (1959).
7. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 20, 487, 786 (1967).
8. А. А. Алчуджан, А. А. Введенский, А. В. Форт, ЖОХ, 18, 268 (1948).
9. И. И. Жуков, Изв. ИФХА, 3, вып. 1, 461 (1936).
10. Г. Скейт, Л. Ван Рейн, Катализ. Исследование поверхности катализаторов, ИЛ, Москва, 1960, стр. 225.
11. А. А. Алчуджан, А. А. Введенский, ЖОХ, 262 (1948).
12. А. А. Алчуджан, А. В. Форт, ЖФХ, 26, 1007, 1015 (1952); А. А. Алчуджан, ЖФХ, 26, 1591 (1952).