

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.941.73+546.57+546.97

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ АДсорбЦИОННЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

XV. Rh—Ag КАТАЛИЗАТОРЫ НА СИЛИКАГЕЛЕ

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

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 18 I 1968

Изучена каталитическая активность совместно адсорбированных Rh—Ag/SiO₂ катализаторов гидрирования бензола, содержащих в качестве постоянного компонента 1,0, 0,5 и 0,2% Rh от веса носителя и переменные количества серебра (от 20 до 90 ат. %). В случае содержания 1,0 и 0,5% Rh кривые „активность—состав“ для указанных катализаторов проходят через минимум и максимум. При содержании же 0,2% Rh в катализаторе, с повышением процентного содержания Ag активность катализаторов снижается сначала резко, а затем медленно.

Исследовано также влияние серебра на активность Rh (1,0%)/SiO₂ адсорбционных катализаторов, полученных последовательной адсорбцией и последовательным восстановлением солей родия и серебра. Показано, что активность вышеуказанных катализаторов понижается с увеличением процентного содержания серебра в них. Обнаружено, что в случае последовательной адсорбции и последовательного восстановления сначала соли родия, а затем серебра катализаторы оказываются менее активными, чем катализаторы, полученные последовательной адсорбцией и последовательным восстановлением сначала соли серебра, а затем родия.

Рис. 4, библи. ссылки 9.

Изучение каталитических систем в виде адсорбционных катализаторов представляет большой интерес для выяснения ряда вопросов, связанных с формированием этих катализаторов и их активированием. Родий в этом отношении важен, так как постепенно расширяется его применение как катализатора. Так как родий является одним из самых дорогих платиновых металлов, то он, обычно, применяется в качестве катализатора на носителях, что делает более настоящим изучение таких адсорбционных катализаторов, как Rh—Ag, Rh—Cu и т. п. на различных носителях. Нами начаты соответствующие исследования.

Родий и серебро взаимно почти не растворяются или растворяются в ничтожной степени [1]. Полагают, что растворимость родия в серебре составляет 0,1—0,5% при температуре выше 500°. Растворимость же серебра в родии не превышает 5%; при 1400° она может достигнуть 10%. То обстоятельство, что родий и серебро не образуют непрерывного ряда твердых растворов и почти не растворяются друг в друге, в отличие от ранее изученной нами системы Pd—Ag [2], в которой палладий

и серебро образуют непрерывный ряд твердых растворов [3], определяющий возможность взаимодействия $s-d$ электронов во всем интервале соотношения $Pd:Ag$, также делает интересным изучение $Rh-Ag/SiO_2$ адсорбционных катализаторов.

В настоящей работе изучено влияние серебра на активность Rh/SiO_2 адсорбционных катализаторов, как при совместном нанесении родия и серебра на SiO_2 , так и при последовательном их введении на носитель, в одном случае — сначала родия, затем серебра, в другом — наоборот.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Каталитическая активность смешанных $Rh-Ag/SiO_2$ адсорбционных катализаторов изучалась на примере реакции гидрирования бензола, осуществленной струйным методом в цельнопаянной аппаратуре. Активность катализаторов выражалась в процентах гидрирования бензола в циклогексан. Метод изучения активности, применявшаяся аппаратура и носитель аналогичны описанным в работе [2]. В качестве пропитывающих растворов использованы аммиачные растворы трихлорида родия $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$ и азотнокислого серебра $[Ag(NH_3)_2]NO_3$.

Были испытаны катализаторы, приготовленные как совместной адсорбцией (СА), так и последовательной адсорбцией (ПА) вышеуказанных комплексных солей на силикагеле. Для сравнения был приготовлен и испытан также и чистый Rh/SiO_2 адсорбционный катализатор.

Для приготовления катализаторов навеска силикагеля смачивалась избытком воды, после чего при интенсивном размешивании к ней приливался совместный раствор комплексных солей родия и серебра в случае приготовления катализаторов СА или раствор соли одного из компонентов в случае приготовления катализаторов ПА. После того, как адсорбция практически заканчивалась, раствор медленно и возможно полнее выпаривался, при непрерывном размешивании на водяной бане. Высушенный таким образом катализатор досушивался в сушильном шкафу при температуре не выше 110° . Катализатор помещался в змеевиковый реактор и подвергался восстановлению в токе водорода при 250° в течение 3-х часов при скорости струи водорода 2,58 л/час. В случае приготовления катализаторов ПА на полученном препарате вышеуказанным образом адсорбировался другой компонент, который, так же как и первый, восстанавливался в тех же условиях. Непосредственно после восстановления катализаторы в том же реакторе подвергались испытанию.

Активность исследованных катализаторов изучалась при 90° , объемном соотношении $H_2:C_6H_6=4:1$ и различных скоростях струи водорода $V_{H_2}=0,72, 1,50$ и $2,58$ л/час. Общее давление водорода, паров бензола и циклогексана равнялось 680 мм рт. ст.

Катализаторы СА состояли из трех серий.

Катализаторы первой серии содержали 1,0% родия по отношению к весу носителя и переменные количества серебра: 20,0,

33,3, 40,0, 50,0, 60,0, 66,7 и 75,0 ат. % от суммы родия и серебра. Для испытания катализаторов этой серии брались навески в расчете на 1 г силикагеля.

Катализаторы второй серии содержали 0,5% родия от веса SiO_2 и переменные количества серебра: 20,0, 33,3, 50,0 и 75,0 ат. % от суммы родия и серебра. Были взяты навески в расчете на 3 г SiO_2 .

Катализаторы третьей серии содержали 0,2% родия от веса SiO_2 и переменные количества серебра: 20,0, 33,3, 66,7 и 90,0 ат. % от суммы родия и серебра. Навески катализаторов равнялись 10 г в расчете на SiO_2 .

Были испытаны также адсорбционные катализаторы, содержащие только родий в количестве 1,0, 0,5 и 0,2% от веса SiO_2 . Навески катализаторов соответственно равнялись 1, 3 и 10 г в расчете на SiO_2 .

Катализаторы первой серии изучены при скорости струи водорода 0,72 л/час. Кривая изменения активности по мере увеличения содержания серебра в катализаторах первой серии представлена на рисунке 1. Как видно из этой кривой, характер изменения активности довольно сложен. По мере увеличения процентного содержания серебра активность сначала уменьшается (почти в 4,5 раза по сравнению с активностью катализатора, содержащего только Rh), достигая некоторого минимума (при содержании 33,3 ат. % Ag), а затем возрастает, достигая максимума при содержании 66,7 ат. % серебра. При дальнейшем увеличении количества серебра активность снова снижается и катализатор, содержащий 75,0 ат. % серебра, является почти неактивным.

Катализаторы второй серии были испытаны при скоростях струи водорода 0,72, 1,50 и 2,58 л/час. Как видно из кривых 1, 2 и 3 на рисунке 2, закономерности изменения активности такие же, какие были найдены для катализаторов первой серии, т. е. с увеличением процентного содержания Ag активность сначала уменьшается, а затем возрастает, достигая максимума; дальнейшее увеличение процентного содержания Ag (до 75,0 ат. %) приводит к потере активности катализаторов.

Катализаторы третьей серии также были испытаны при скоростях струи водорода 0,72, 1,50 и 2,58 л/час. Результаты представлены на рисунке 3. Кривые 1, 2 и 3 выражают изменение активности катализаторов в зависимости от содержания серебра в них. Во всех случаях с повышением процентного содержания Ag активность катализаторов снижается сначала резко (до содержания 30,0 ат. % Ag, соответствующей составу Rh_2Ag), а затем медленно.

Обращает на себя внимание одинаковый характер изменения активности катализаторов, содержащих 1,0 и 0,5% родия (см. кривые на рис. 1 и 2) и отличие его от такового для катализаторов, содержащих 0,2% Rh. Это, вероятно, указывает на одинаковую структуру активных центров в первых двух случаях, отличающихся от третьего,

что влечет за собой и различное влияние серебра на активность указанных катализаторов.

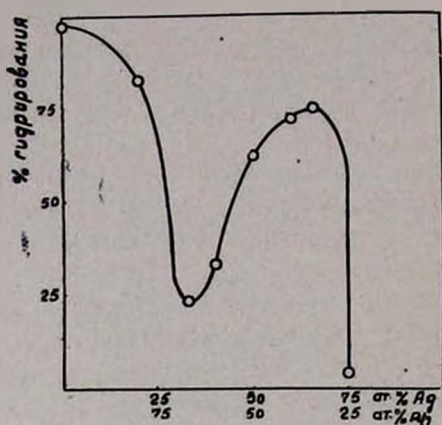


Рис. 1. Зависимость каталитической активности от состава $\text{Rh}(1,0\%) - \text{Ag}/\text{SiO}_2$ катализаторов; $V_{\text{H}_2} = 0,72$ л/ч.

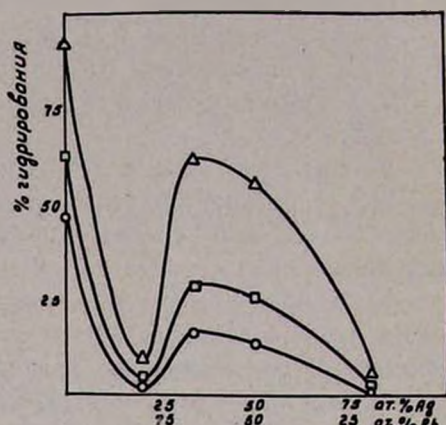


Рис. 2. Зависимость каталитической активности от состава $\text{Rh}(0,5\%) - \text{Ag}/\text{SiO}_2$ катализаторов, при скорости струи водорода: 1 — 0,72 л/ч; 2 — 1,50 л/ч; 3 — 2,58 л/ч.

Приготовлены и испытаны катализаторы ПА, содержащие 1,0% Rh от веса SiO_2 и переменные количества Ag: 33,3, 60,0 и 75,0 ат. % от суммы родия и серебра для катализаторов, приготовленных нанесением сначала Rh, затем Ag и 50,0, 60,0 и 66,7 ат. % — для катализаторов, приготовленных нанесением сначала Ag, затем Rh. Навески катализаторов равнялись 1 г в расчете на SiO_2 . Активность катализаторов изучалась при скорости струи водорода 0,72 л/час.

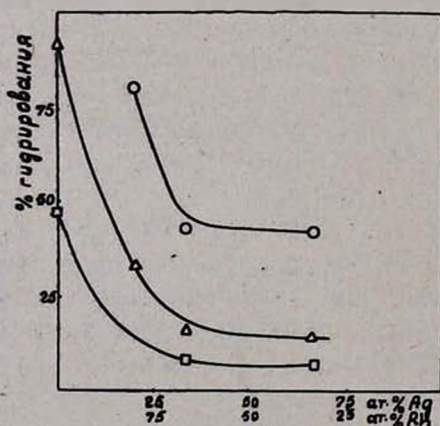


Рис. 3. Зависимость каталитической активности от состава $\text{Rh}(0,2\%) - \text{Ag}/\text{SiO}_2$ катализаторов, при скорости струи водорода: 1 — 0,72 л/ч; 2 — 1,50 л/ч; 3 — 2,58 л/ч.

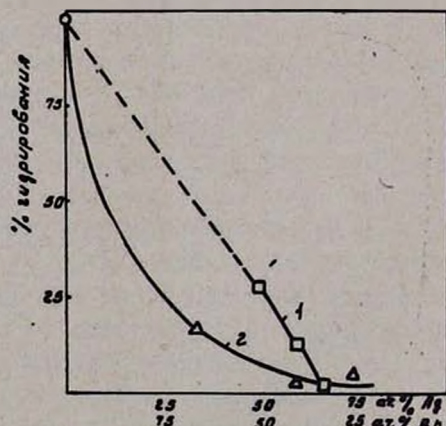


Рис. 4. Зависимость каталитической активности от состава $\text{Rh}(1,0\%) - \text{Ag}/\text{SiO}_2$ катализаторов. Последовательная адсорбция и последовательное восстановление: 1 — сначала Ag, затем Rh; 2 — сначала Rh, затем Ag.

В случае чистого $\text{Rh}(1,0\%)/\text{SiO}_2$ адсорбционного катализатора активность составляет 68% гидрирования (см. рис. 2). Характер изменения активности катализаторов, полученных последовательной адсорбцией и последовательным восстановлением сначала серебра, затем родия по мере увеличения процентного содержания Ag выражается прямой 1, а в случае катализаторов, полученных последовательной адсорбцией сначала родия, затем серебра—кривой 2 на рисунке 4.

Изменение активности указанных катализаторов показало, что:

1. Активность катализаторов, полученных последовательной адсорбцией и последовательным восстановлением родия и серебра понижается по мере увеличения содержания серебра в них;

2. Катализаторы, полученные последовательной адсорбцией и последовательным восстановлением сначала Ag, затем Rh обнаруживают более высокую активность, чем катализаторы, полученные последовательной адсорбцией и последовательным восстановлением сначала Rh, затем Ag такого же состава.

Обсуждение результатов

В первых работах нашей лаборатории по изучению адсорбционных Pd-Ag/SiO_2 катализаторов [2] закономерности изменения активности катализаторов по мере увеличения содержания Ag мы объясняли: 1. s—d электронным взаимодействием, 2. изменением величины активной поверхности. Дело в том, что Pd и Ag образуют непрерывный ряд твердых растворов [3]. По мере увеличения содержания Ag в Pd—Ag системе парамагнитная восприимчивость палладия уменьшается [4]. Это объясняют переходом s-электронов серебра на d-уровни палладия. Нами было показано, что параллельно с этим уменьшается и каталитическая активность Pd—Ag металлических катализаторов [5]. В случае Pd-Ag/SiO_2 катализаторов, при содержании 0,2 ат. % палладия, по мере увеличения содержания Ag, активность катализатора возрастает, достигая значительного максимума, а затем снижается. В случае содержания 1,0 ат. % палладия при увеличении содержания серебра активность практически только снижается. Таким образом, закономерность изменения активности адсорбционных катализаторов зависела не только от соотношения Pd:Ag, но и от их абсолютных количеств [2]. То же самое показано и в других наших работах по изучению Pd—Ag адсорбционных катализаторов на угле, графите, Al_2O_3 [6]. В случае Pt-Ag/SiO_2 катализаторов при всех изученных нами содержаниях Pt на SiO_2 (1,83, 0,732 и 0,366 ат. % от веса SiO_2) увеличение содержания Ag приводило к понижению активности катализатора, никаких подъемов активности не наблюдалось [7]. Укажем также, что нами изучалась и зависимость активности от состава адсорбционных катализаторов, полученных последовательным нанесением: на SiO_2 сначала Pd, затем Ag и наоборот [2]; сначала Pt, затем Ag и наоборот [7]; на угле сначала Pd, затем Ag и наоборот [8]. Все эти работы показывают, что активность катализаторов резко зависит от последовательности нанесения компонентов катализатора на носитель.

Вышесказанное указывает на то, что характер (структура активных центров) и активность катализаторов при совместном нанесении компонентов зависят от того, в какой последовательности будут адсорбироваться эти компоненты. Это же в свою очередь зависит от абсолютных концентраций этих компонентов (в виде солей), их соотношения и рода носителя. Ввиду этого и наблюдаются различные закономерности изменения активности адсорбционных катализаторов в зависимости от соотношения Pd:Ag, Rh:Ag нанесенных на SiO_2 , уголь и т. д.

Из закономерности изменения активности катализаторов, полученных нанесением на SiO_2 сначала Rh, а затем Ag, можно было бы заключить, что серебро покрывает поверхность уже находящегося на SiO_2 родия и поэтому активность катализаторов уменьшается. В случае катализаторов, полученных нанесением на SiO_2 сначала Ag, затем Rh, нельзя сказать, что серебро является недействительной подкладкой, т. к. и в этом случае активность катализаторов при введении серебра в родий уменьшается. По литературным данным родий и серебро в компактном виде очень ограниченно растворяются друг в друге и плохо образуют сплавы [9]. Следовательно, мы не можем сказать, что в данном случае понижение активности связано с образованием твердых растворов. Или же надо допустить, что в таком мелко раздробленном виде родий и серебро все же образуют твердые растворы или интерметаллические соединения, что подлежит изучению. Возможно здесь действуют какие либо иные факторы. Все это представляет интерес и подлежит изучению в дальнейшем.

ՀԻԴՐՄԱՆ ԽԱՌԸ ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

XV. Rh—Ag ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԸ ՍԽԼԿԱԳԵԼԻ ՎՐԱ

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

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է որպես հաստատուն բաղադրիչ կրիչի կշռի 1,0, 0,5 և 0,20%-ի չափով Rh և փոփոխական քանակներով (20—90 ատ. %) Ag պարունակող բենզոլի հիդրման համատեղ ադսորբցված Rh—Ag/SiO₂ կատալիզատորների կատալիտիկ ակտիվությունը: 1,0 և 0,5% Rh-ի պարունակության դեպքում, ակտիվություն—բաղադրություն կորերը նշված կատալիզատորների համար անցնում են նվազագույնով և առավելագույնով: Կատալիզատորի մեջ 0,20% Rh-ի պարունակության դեպքում արժաթի տոկոսային պարունակության մեծանալու հետ կատալիզատորի ակտիվությունն ընկնում է, նախ կտրուկ, ապա դանդաղ:

Ուսումնասիրված է նաև արժաթի ադզեցությունը ռոդիումի և արժաթի ադերի հաջորդական ադսորբցմամբ և հաջորդական վերականգնմամբ ստացված Rh (1,00%)/SiO₂ ադսորբցիոն կատալիզատորների ակտիվության վրա: Ցույց է տրված, որ նշված կատալիզատորների ակտիվությունը նվազում է նրանցում արժաթի տոկոսային պարունակությունն աճելու հետ: Հայտնաբերված է, որ նախ ռոդիումի և ապա արժաթի հաջորդական ադսորբման և հաջորդական վերականգնման դեպքում կատալիզատորները ավելի փոքր ակտիվություն ունեն, քան այն կատալիզատորները, որոնք ստացվում են նախ արժաթի և ապա ռոդիումի ադի հաջորդական ադսորբմամբ և հաջորդական վերականգնմամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. W. Wollaston, Trans. Roy. Soc., London, 94, 425 (1804); H. Rossler, Chem. Zeit., 24, 33 (1900); А. А. Рудницкий, А. И. Хотинская, ЖНХ, 4, 2518 (1959).
2. А. А. Алчуджан, М. А. Мантукян, ЖФХ, 33, 780, 1691 (1959).
3. R. Ruer, Z. Anorg. Chem., 51, 315 (1906); Е. Я. Роде, Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 13, 167 (1936); М. Хансен, Структура бинарных сплавов, ГОНТИ, Москва, 1941, стр. 247; F. Krlger, A. Sacklowski, App. Phys., 78, 72 (1925); В. Г. Кузнецов, Изв. сектора платины, 20, 5 (1946).
4. B. Svenson, App. Phys., 14, 699 (1922); E. Vogt, Z. Electroch., 37, 460 (1931); Я. Г. Дорфман, И. И. Кикоин, Физика металлов. ГТТИ, Москва, 1934; Я. Г. Дорфман, Магнитные свойства и строение вещества, ГИТЛ, Москва, 1955, стр. 275—277, 282.
5. А. А. Алчуджан, Е. Т. Кристостурян, Сб. научных трудов Ерев. политехнического института, вып. 16, 137 (1957).
6. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантукян, Арм. хим. ж., 20, 487 (1967); 21, 463 (1968).
7. А. А. Алчуджан, А. М. Багдасарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 233 (1959).
8. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантукян, Арм. хим. ж., 20, 786 (1967).
9. А. А. Рудницкий, А. И. Хотинская, ЖНХ, 4, 2308 (1959).