

ИЗУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ Rh—Ag и Rh—Au КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ ГИДРИРОВАНИИ БЕНЗОЛА

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

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 19 XI 1968

Изучено влияние серебра и золота на активность родиевого катализатора. Установлено, что по мере увеличения содержания серебра в Rh—Ag катализаторах их активность при гидрировании бензола падает сначала довольно резко, затем более медленно. По мере же увеличения содержания золота в Rh—Au катализаторах их активность снижается более плавно. Серебро подавляет активность родиевого катализатора резче золота.

Рис. 5, табл. 1, библиографических ссылок 9.

В статье [1] нами приведены результаты изучения смешанных, адсорбированных на SiO_2 Rh—Ag катализаторов, приготовленных как совместным, так и последовательным нанесением компонентов на носитель, на примере реакции гидрирования бензола. В нашей лаборатории выполнены также аналогичные работы по изучению систем Pd—Ag/ SiO_2 [2] и Pd—Au/ SiO_2 [3]. В работах [4, 5] описаны результаты исследований влияния Ag и Au на активность палладия без носителя в отношении гидрирования бензола.

Представляло интерес изучение действия серебра и золота на каталитическую активность родия без носителя.

По литературным данным, взаимная растворимость родия и серебра весьма незначительна, они не образуют непрерывного ряда твердых растворов [1]

Как показывают металлографические и рентгеноструктурные исследования, система Rh—Au характеризуется наличием ограниченных твердых растворов и отсутствием промежуточных фаз [6, 7]. На основании измерения периодов решетки сплавов установлено, что растворимость Rh в Au находится между 2,2 вес. (4,1 ат.) % и 4,9 вес. (9 ат.) % Rh, растворимость же Au в Rh—между 2 вес. (1,1 ат.) % и 4,5 вес. (2,4 ат.) % Au [7]. Линде на основании измерения электропроводности сплавов Rh—Au пришел к заключению, что граница растворимости родия в золоте при 900° находится в области 0,60 ат. % Rh [8].

Экспериментальная часть и результаты исследования

Родиевые, родий-серебряные и родий-золотые катализаторы изучались на примере реакции гидрирования бензола струйным методом, в цельнопаянной аппаратуре, аналогичной описанной в [4]. Активность катализатора характеризовалась процентами гидрирования бензола в циклогексан.

Были приготовлены и испытаны родиевые и смешанные родий-серебряные, родий-золотые катализаторы следующих составов (см. табл.).

Таблица

№ катализаторов	Состав катализатора, ат. %		№ катализаторов	Состав катализатора, ат. %	
	Rh	Ag		Rh	Au
1	100,00	0,00	6	100,00	0,00
2	90,00	10,00	7	75,00	25,00
3	50,00	50,00	8	50,00	50,00
4	40,00	60,00	9	25,00	75,00
5	25,00	75,00			

Для изучения активности применялись количества катализаторов, содержащие 0,0346 г родия в Rh—Ag катализаторах, 0,0173 г родия в Rh—Au катализаторах и переменные количества серебра и золота.

Исходными растворами для приготовления указанных катализаторов служили: 1) аммиачные растворы трихлорида родия $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и азотнокислое серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, приготовленные прибавлением водного раствора аммиака к растворам химически чистого трихлорида родия и нитрата серебра, 2) водные растворы трихлорида родия и золотохлористоводородной кислоты с точно установленными титрами.

Все катализаторы получались восстановлением соединений соответствующих металлов металлическим цинком [9]. Цинк вносился: 1) в подкисленный серной кислотой раствор солей серебра и родия, содержащий Ag и Rh в нужных соотношениях; 2) в раствор соли родия, подкисленный серной кислотой; 3) в подкисленный соляной кислотой раствор солей родия и золотохлористоводородной кислоты; 4) в раствор соли родия, подкисленный соляной кислотой. Кислоты брались в избытке. Восстановление производилось без специального подогрева. Полученный осадок многократно декантировался дистиллированной водой, затем промывался на стеклянном фильтре до исчезновения кислой реакции. Высушивание отмытой черни производилось примерно при 100°.

Активность катализаторов изучалась при 90°, скорости подачи водорода $V_{\text{H}_2} = 2,5$ л/час и при постоянном объемном соотношении $\text{H}_2 : \text{C}_6\text{H}_6 = 4 : 1$.

Как видно из приведенных рисунков, чистые родиевые катализаторы в условиях их изучения обладают высокой активностью в отношении гидрирования бензола. Заметим, что в изученных сериях Rh—Ag и Rh—Au катализаторов чистые родиевые катализаторы имеют близкие активности, хотя количество родия в первой серии вдвое

больше. Возможно, это связано с тем, что в одном случае восстановление $RhCl_3$ производилось в присутствии серной кислоты, в другом — соляной. Этот вопрос нами подробно не изучался.

Обсуждение результатов

Результаты изучения $Rh-Ag$ катализаторов приведены в виде кривой на рисунке 1, из которого видно, что по мере увеличения количества Ag в $Rh-Ag$ катализаторах активность последних уменьшается сначала довольно резко, затем более медленно; при содержании примерно 85 ат. % Ag происходит практически полная потеря активности катализатора, т. е. имеет место дезактивирующее действие серебра на родиевый катализатор в отношении гидрирования бензола.

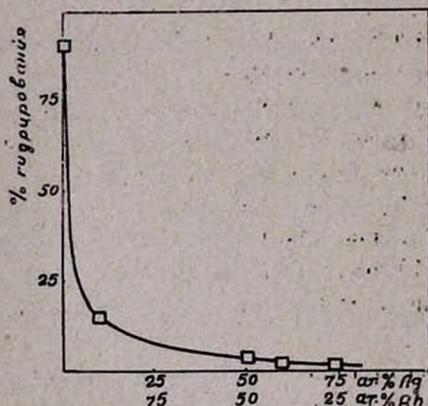


Рис. 1. Зависимость каталитической активности от состава $Rh-Ag$ катализаторов при $V_H = 2,5$ л/час.

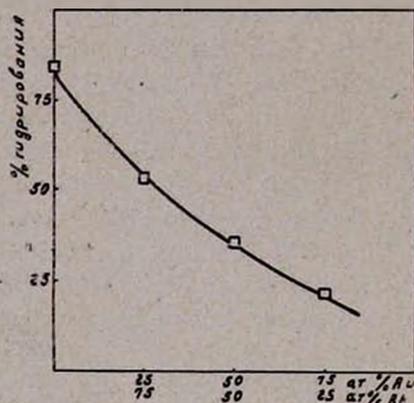


Рис. 2. Зависимость каталитической активности от состава $Rh-Au$ катализаторов при $V_H = 2,5$ л/час.

Из кривой на рисунке 2 видно, что с увеличением содержания Au активность $Rh-Au$ катализаторов довольно плавно снижается.

Серебро снижает активность родия резче золота. Так как Rh и Ag , а также Rh и Au практически не образуют сплавов, взаимно не растворяются, то трудно доказать, что дезактивирующее действие Ag и Au связано с электронным взаимодействием между Rh и Ag и Rh и Au . Так как ни серебро, ни золото не являются катализаторами в отношении гидрирования бензола, то можно было ожидать, что Ag и Au могут играть роль носителя для родия. В этом случае по мере увеличения содержания Ag и Au в $Rh-Ag$, $Rh-Au$ катализаторах активность катализаторов должна была бы возрастать (так как для испытания в каждой серии брались количества катализаторов, содержащие одинаковые количества родия и все увеличивающиеся количества серебра и золота).

Некоторые из Rh—Ag катализаторов нами подвергнуты электронно-микроскопическому изучению*. Из рисунка 3 (а, б, в) можно сделать заключение, что если родиевый катализатор является несколько более дисперсным, чем Rh—Ag катализаторы, то Rh—Ag катализаторы, содержащие 10 ат. % Ag и 90 ат. % Rh (катализатор № 2), а также 75 ат. % Ag и 25 ат. % Rh (катализатор № 5), видимо, обладают одинаковой дисперсностью. Таким образом, можно заключить, что уменьшение активности Rh—Ag катализаторов по мере увеличения содержания в них серебра, вероятно, связано с уменьшением дисперсности. По-видимому, нельзя принимать, что Rh—Ag катализаторы представляют механическую смесь Rh и Ag. Вероятно, здесь происходит какое-то взаимодействие между кристалликами Rh и Ag, имеющее значение для катализа.

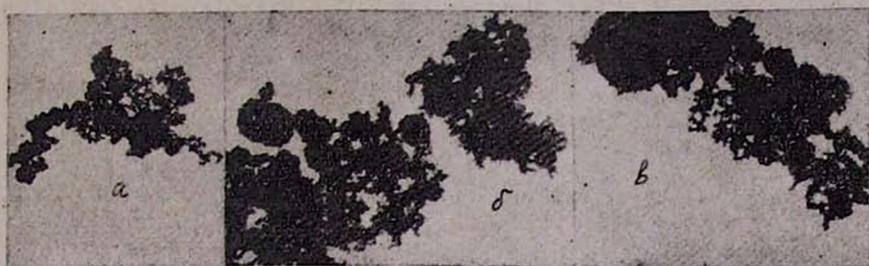


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки катализаторов № 1, 2, 5 (а, б, в), снятые после испытания при 90°. Увеличение в 3200 раз.

Изученные нами Rh—Ag и Rh—Au катализаторы были подвергнуты и рентгенографическому анализу. В этом случае на рентгенограммах обнаружены только линии Rh и Ag, а также Rh и Au, соответственно. Других линий не обнаружено. Возможно, какую-то роль здесь играет граница фаз Rh—Ag. Во всяком случае, это интересное явление требует дальнейшего изучения. Сказанное о Rh—Ag, видимо, относится и к Rh—Au катализаторам.

ԲԵՆԶՈՒԼԻ ՀԻԴՐՄԱՆ Rh—Ag ԵՎ Rh—Au ԽԱՌԸ
ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ա. Հ. ԱՇՈՒԶՅԱՆ, Ն. Զ. ՆԴԻԳԱՐՅԱՆ և Մ. Հ. ՄԱՆՏԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ա փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է արծաթի և ոսկու ազդեցութիւնը ռոդիումական կատալիզատորի ակտիվութիւն վրա: Հաստատված է, որ բենզոլի հիդրման փա-

* Электронно-микроскопические снимки выполнены физико-химической лабораторией ВНИИПолимер под руководством Л. Г. Мелконяна, за что выражаем ему благодарность.

մանակ Rh—Ag կատալիզատորների մեջ արծաթի պարունակության աճմանը զուգընթաց նրանց ակտիվությունն ընկնում է նախ բավականին կտրուկ, ապա ավելի դանդաղ: Rh—Au կատալիզատորների մեջ սակու պարունակության աճմանը զուգընթաց նրանց ակտիվությունը նվազում է ավելի սահուն կերպով: Ռոդիումական կատալիզատորի ակտիվությունն արծաթն ավելի կտրուկ կերպով է գցում, քան ոսկին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. A. Алчуджан, Н. З. Едигарян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 22, 3 (1969).
2. A. A. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ, 33, 780, 1691 (1959).
3. A. A. Алчуджан, М. А. Мантикян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 153 (1959).
4. A. A. Алчуджан, Е. Т. Кристостурьян, Сб. науч. тр. Ереванского политехнического института, 16, 137 (1957).
5. A. A. Алчуджан, Е. Т. Кристостурьян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 305 (1959).
6. H. Rössler, Chem. Ztg., 24, 733 (1900).
7. D. W. Drier, H. L. Walker, Phil. Mag., 16, 294 (1933).
7. J. O. Linde, Ann. Phys., (5), 10, 69 (1931).
8. С. И. Гинзбург, К. А. Гладышевская, Н. А. Езерская, Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота, Изд. „Наука“, Москва, 1965, стр. 10.