

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ АДсорбЦИОННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

XVII. ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА АКТИВНОСТЬ Rh/Al_2O_3 ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

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

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 10 VII 1969

Исследовано влияние водорода, воздуха, азота на каталитическую активность $Rh(0,16)/Al_2O_3$ катализатора гидрирования бензола при различных температурах (20—400°). Показано, что отравляющее действие водорода увеличивается при повышении температуры.

Рис. 2, библиографических ссылок 10.

Родий является одним из интересных гидрогенизационных катализаторов.

Это переходный элемент, с недостроенной *d*-оболочкой, атом которого содержит 3 неспаренных электрона. Родий обладает высоким парамагнетизмом, его атомная восприимчивость при 20° равна $100 \cdot 10^{-6}$ [1]. По некоторым данным родий, как катализатор, обладает в ряду переходных металлов наиболее благоприятным параметром решетки, что установлено в случае гидрирования этилена [2], и наиболее благоприятным весом *d*-состояния по Полингу [3], с чем связывают его высокую каталитическую активность [4]. Однако, точная оценка активностей катализаторов, которая пригодилась бы для сравнительных целей, особенно если это относится к созданию теории катализатора, весьма сложна. В частности, в случае гидрирования на переходных металлах и их сплавах следует учесть возможное влияние водорода на активность катализатора. Водород подчас дезактивирует палладиевый катализатор в случае *o*-л превращения водорода [5] и гидрирования бензола [6]. При этом считается, что *s*-электроны поглощенного палладием водорода спариваются с *d*-электронами палладия, вследствие чего активность катализатора уменьшается, если ответственными за катализ являются *d*-электроны переходных металлов. Однако связывать активность катализатора только с числом неспаренных электронов или весом *d*-состояния, не учитывая многие другие факторы, нельзя.

Определенный интерес для дальнейшего изучения переходных металлов-катализаторов представляет родий; некоторые данные о нем приводятся ниже.

Экспериментальная часть

Метод приготовления и испытания активности Rh/Al_2O_3 катализатора со степенью заполнения 0,0087 такой же, как и для Rh/SiO_2 [7]. Удельная поверхность $Al_2O_3 \sim 65 \text{ м}^2/\text{г}$, содержание родия на

Al_2O_3 — 0,16%, что соответствует такой же степени заполнения, как и в случае Rh/SiO_2 . Ввиду очень высокой активности катализатора, для испытания брали 1 г $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащий 0,0016 г Rh (вместо 0,012 Rh на 1 г SiO_2). Активность, которая испытывалась в тех же условиях, что и в случае Rh/SiO_2 (кроме V_{H_2} , которая была равна 2,58 л/час), выражается 61% гидрирования, вместо 35 в случае

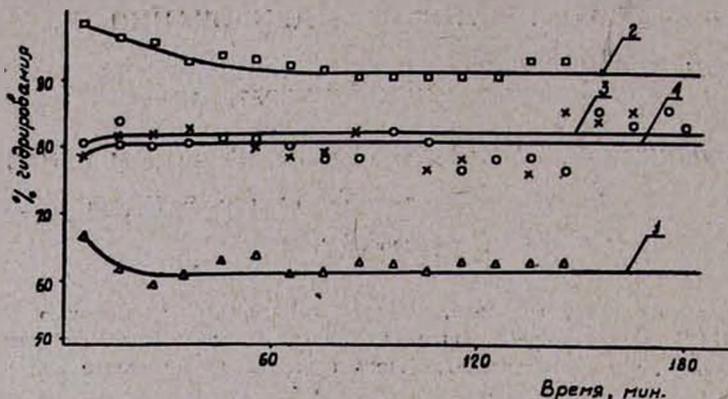


Рис. 1. Зависимость скорости гидрирования на Rh (0,16%)/ Al_2O_3 катализаторе от времени после: 1 — восстановления в струе водорода ($V_{\text{H}_2} = 2,58$ л/час, 250° , 2,5 часа); 2 — восстановления и обработки струей водорода ($V_{\text{H}_2} = 1,5$ л/час) и воздуха (90° , 2,5 часа); 3 — восстановления и обработки струей водорода ($V_{\text{H}_2} = 1,5$ л/час), а затем азота (90° ; 2 часа); 4 — выдержки в атмосфере водорода 2 суток и обработки струей водорода (90° , 3 часа).

Rh/SiO_2 . Активность катализатора $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в течение времени меняется согласно кривой 1 (рис. 1). Видимо, в этом случае родий находится в более дисперсном состоянии и образует большую поверхность, чем в случае Rh/SiO_2 .

Влияние водорода, азота и воздуха на активность родиевого катализатора

Влияние предварительной обработки водородом, бензолом и гелием на активность $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора изучалось в работе [8]. Но в этом случае применялся Al_2O_3 , содержащий 0,5% Rh. Кроме того неизвестна была величина поверхности Al_2O_3 , т. е. степень заполнения ее поверхности родием. Согласно авторам, предварительная обработка катализатора водородом, которую они производят при комнатной температуре, ускоряет гидрирование бензола за счет насыщения поверхности катализатора водородом, так что лимитирующей стадией является не процесс $\text{H}_2 + 2\text{Me} = 2\text{MeH}$, а $\frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6 + 2\text{MeH} = \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_{12} + 2\text{Me}$.

Обработка $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ парами бензола несколько уменьшает скорость реакции за счет покрытия поверхности катализатора хемосорбированным бензолом. Обработка гелием не приводит к уменьшению скорости реакции. Авторы не приводят подробности методики обработки катализатора указанными веществами.

Мы исходили из того, что все металлы-катализаторы VIII группы могут отравляться водородом. Так как они обладают незаполненной d -зоной, водород может внедряться в эти металлы и отдать свой электрон d -зоне, где произойдет $s-d$ спаривание, вследствие чего активность катализатора уменьшается. Опыты нами ставились так: навеска $RhCl_3/Al_2O_3$ препарата* восстанавливалась в струе водорода при 250° в течение 2,5 часов. Затем температура реактора в течение 12 минут снижалась до 90° и начиналось гидрирование бензола при $V_{H_2} = 2,58$ л/час и $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$.

Во всех случаях испытание активности катализатора производилось аналогичным образом в указанных условиях.

С течением времени наблюдается слабое падение активности катализатора, которая затем устанавливается на постоянном уровне—61% гидрирования, что и принимается за меру активности (кр. 1, рис. 1). Новая порция $RhCl_3/Al_2O_3$ препарата (1 г) восстанавливалась в тех же условиях, затем производилась обработка катализатора струей водорода ($V_{H_2} = 1,5$ л/час, 90° , 2,5 часа), воздуха (90° , 2,5 часа), а затем испытывалась активность которая составила $\sim 90\%$ гидрирования (кр. 2, рис. 1). Такое повышение активности нельзя объяснить тем, что при обработке катализатора воздухом его поверхность очищается от углеродистых веществ, так как на этом катализаторе гидрирование не производилось. Трудно объяснить это и тем, что катализатор подвергался окислению, за счет чего поверхность могла увеличиться, так как Rh при этой температуре не взаимодействует с кислородом [9, стр. 15]. Это относится к компактному родию, но вполне возможно, что и дисперсный при 90° не будет реагировать с кислородом. Rh на Al_2O_3 должен находиться в таком мелко-дисперсном аморфном состоянии, что о дальнейшем развитии поверхности за счет окисления-восстановления трудно говорить. Скорее всего при восстановлении исходного $RhCl_3/Al_2O_3$ препарата водород внедряется в аморфные образования родия, и за счет перехода электронов водорода на d -уровни Rh активность катализатора уменьшается. Может быть образуется просто каталитически неактивный гидрид родия [9, стр. 15].

Затем новая порция $RhCl_3/Al_2O_3$ препарата была восстановлена обычным образом и обработана струей водорода ($V_{H_2} = 1,5$ л/час, 3 часа, 90°), а в дальнейшем в течение 2 часов струей азота при 90° . Азот, подаваемый из баллона, содержал десятую долю процента кислорода, пропускался через раствор пирагаллола для удаления кислорода. Постоянная активность катализатора ($\sim 80\%$ гидрирования) установилась сразу (кр. 3, рис. 1). Она была выше активности свежевосстановленного и далее ничем необработанного катализатора (61% гидрирования, кр.

* Последний приготавливался обработкой Al_2O_3 определенным количеством раствора $RhCl_3$ и аммиака, содержащего 0,0016 г Rh, и последующим выпариванием раствора. Препарат затем высушивался при $100-110^\circ$. Он, видимо, содержал $RhCl_3$ или основные соли [9].

1 и 3, рис. 1) и приближалась к активности свежевосстановленного и затем обработанного воздухом катализатора (90% гидрирования) (кр. 3 и 2, рис. 1). Из этого следует следующий вывод: при обработке свежевосстановленного катализатора водородом, а затем азотом, из катализатора удаляется водород, который его отравляет. Поэтому активность катализатора оказывается повышенной. Отсюда следует, что то же происходит при обработке свежевосстановленного катализатора сначала водородом, а затем воздухом. Следовательно, в процессе восстановления $RhCl_2/Al_2O_3$ препарата водород способен отравлять свежевосстановленный родий. Можно полагать, что при восстановлении водородом $RhCl_2/Al_2O_3$ препарата, $RhCl_2$ (или основные соли) взаимодействует с H_2 , например: $RhCl_2 + H_2 \rightarrow Rh \cdots H + HCl$, где $Rh \cdots H$ — гидрид родия или какая-либо иная $Rh \cdots H$ система. Катализатор, обработанный струей азота и обладающий активностью, выражаемой 81% гидрирования (кр. 3, рис. 1), затем при 90° обрабатывался струей водорода в течение 3 часов; при этом активность его снизилась, но очень незначительно.

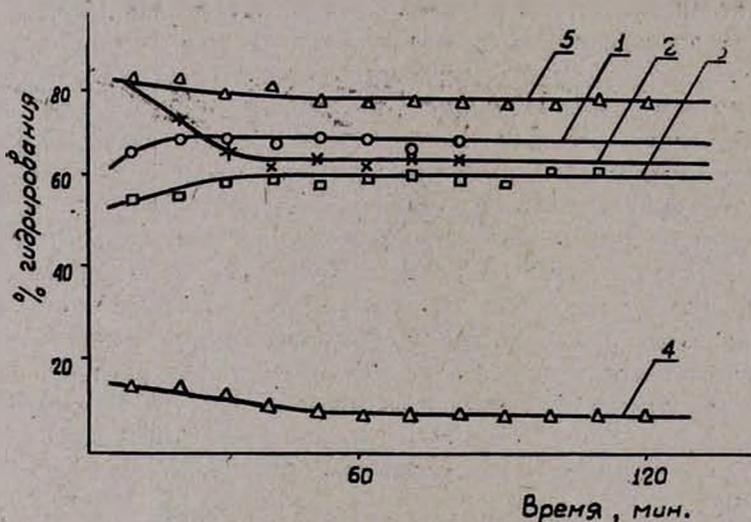


Рис. 2. Зависимость скорости гидрирования на $Rh(0,16\%)/Al_2O_3$ катализаторе ($V_{H_2} = 2,58$ л/час) от времени после: 1 — выдержки в атмосфере водорода 7 суток при комнатной температуре и последующей обработке струей водорода (250° , 2,5 часа); 2 — последующей обработки струей водорода (250° , 4 часа); 3 — выдержки в атмосфере водорода 17 суток при комнатной температуре и последующей обработки струей водорода (250° , 2,5 часа); 4 — последующей обработки водородом (400° , 4 часа); 5 — дальнейшей обработки струей воздуха (90° , 2 часа).

Может ли водород поглощаться уже восстановленным Rh , находящимся на Al_2O_3 , при повышенных температурах и подавлять его каталитическую активность? Для выяснения этого проделана новая серия опытов.

Катализатор с активностью 81% гидрирования длительное время (7 дней) находился в атмосфере H_2 при комнатной температуре и затем обрабатывался струей водорода (250° , 2,5 часа), после чего определялась его активность. Она оказалась равной 68% гидрирования, вместо 81% (кр. 3, рис. 1, кр. 1, рис. 2). Затем этот катализатор обрабатывался струей водорода 4 часа при 250° . В результате активность катализатора понизилась до 63% гидрирования (кр. 2, рис. 2), что близко к активности свежевосстановленного катализатора (кр. 1, рис. 1).

Начальная повышенная активность катализатора (кр. 2 рис. 2) нам непонятна.

Из вышеизложенного [7, 8 и настоящая работа] вытекает, что родиевые на SiO_2 и Al_2O_3 катализаторы, содержащие восстановленный „металлический“ родий, слабо отравляются водородом при комнатной температуре и несколько сильнее при 90° [7]. Они сильнее отравляются водородом при 250° как в процессе восстановления исходного $RhCl_3/Al_2O_3$ препарата, так и при обработке водородом Rh/Al_2O_3 катализатора, содержащего восстановленный „металлический“ родий.

Влияние высокотемпературной обработки на активность катализатора

В литературе указывается, что для адсорбционных катализаторов понятие «спекания» (при высокотемпературной обработке) не имеет обычного смысла.

При прокаливании Pt/SiO_2 адсорбционных катализаторов по мере повышения температуры от 200 до 700° наблюдается целый ряд максимумов и минимумов, при этом максимальная активность выше исходной. Чем меньше степень заполнения поверхности SiO_2 платиной, тем больше стабилизирующее действие носителя и быстрее достигается стабильная активность при прокаливании катализаторов [10]. Укажем, что изучение производилось на примере распада H_2O_2 и, следовательно, после прокалывания катализатора в атмосфере воздуха, последний переносился в водную среду. Все это могло привести к различным искажениям.

Катализатор активностью 63% гидрирования 17 дней оставался в атмосфере водорода при комнатной температуре, затем при 250° обрабатывался струей водорода в течение 2 часов (кр. 2, рис. 2), активность его при этом равнялась 61% (кр. 3, рис. 2). После этого катализатор при 400° в течение 4 часов обрабатывался струей водорода, при этом активность его резко снизилась (кр. 4, рис. 2). Этот эффект трудно объяснить спеканием родия и уменьшением поверхности катализатора, так как Rh на Al_2O_3 находится в очень распыленном состоянии и образование крупных кристаллов мало вероятно. Затем катализатор обрабатывался струей водорода (2 часа, 90°), активность не изменилась, далее—струей воздуха (90° , 2 часа). Активность его повысилась до 78% гидрирования (кр. 5, рис. 2). Это указывает на то, что во время спекания катализатора при 400° , когда активность снизилась (с 61 до 9%), не имела места необратимая дезактивация катализатора. Возможно катализатор при высокотемпературной (400°) обработке в струе водорода

был отравлен, и обработкой воздухом водород был удален. Возможно, здесь играют роль иные факторы.

ՀԻԴՐՄԱՆ ԽԱՌԸ ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

XVII. ՋՐԱՆԻ ԱԶԴՆՈՒԹՅՈՒՆԸ Rh/Al_2O_3 ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ա. Հ. ԱԼՉՈՒԶԱՆ, Վ. Հ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ն. Զ. ԵԴԻԳԱՐՅԱՆ և Մ. Հ. ՄԱՆՏԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Ուսումնասիրված է ջրածնի, օդի և ազոտի ազդեցությունը $Rh (0,16\%)/Al_2O_3$ կատալիզատորի ակտիվության վրա բենզոլի հիդրման պրոցեսում:

Ցույց է տրված, որ համեմատաբար ցածր ջերմաստիճանում (սենյակային և 90°), նշված կատալիզատորը գրեթե չի թունավորվում ջրածնով, իսկ առավել բարձր ջերմաստիճաններում (250 —վերականգման ջերմաստիճան, 400°) նկատելի է կատալիզատորի զգալի թունավորում, որը դարձել է բանի որ թունավորված կատալիզատորը օդով մշակելով նրա ակտիվությունը վերականգնվում է:

Հաստատված է, որ ջրածնի թունավորող ազդեցությունը խիստ մեծանում է ջերմաստիճանի բարձրացումով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. E. Hoare, J. C. Wollng, Proc. Roy. Soc., 64, 13, 336 (1951); A. E. Van Arkel, Reine Meselle, Berlin, 1939, 5, 382; Rev. Mod. Phys., 17, 61, 1945.
2. E. O. Beeck, Disc. Faraday Soc., 8, 118 (1950); О. Бук, Катализ, Вопросы теории и методы исследования, ИЛ, Москва, 1953, стр. 198.
3. L. Paullng, Proc. Roy Soc., A 196, 343 (1949).
4. M. Bondarf, J. Am. Chem. Soc., 72, 1040 (1950).
5. A. Couper, D. D. Elay, Disc. Faraday Soc., 8, 172 (1950).
6. A. A. Алчуджан, А. В. Фрост, ЖФХ, 26, 1015 (1952).
7. A. A. Алчуджан, Н. З. Едигарян, М. А. Мантукян, Арм. хим. ж., 21, 1009 (1968).
8. А. Аmano, Дж. Парравано, Катализ, Тр. I Межд. конгресса, ИЛ, Москва, 1960, стр. 806.
9. И. А. Федоров, Родий, «Наука», 1966, стр. 15.
10. Ж. В. Стрельников, А. А. Лопатин, В. Л. Лебедев, ЖФХ, 30, 639, 1956, 820 (1957).