

УДК 542.941.7+546.92+546.97+546.98+547.532

## ИЗУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ Rh—Pt И Rh—Pd КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ ГИДРИРОВАНИИ БЕНЗОЛА

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

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 29 V 1974

Изучены родий-платиновые и родий-палладиевые катализаторы, оба компонента которых активны в отношении гидрирования бензола. Установлено, что активность родий-платиновых катализаторов и их магнитная восприимчивость меняются симбатно. Найдено, что родий и палладий взаимно активируются и дезактивируются в зависимости от соотношения Rh : Pd.

Рис. 2, библиограф. ссылок 7.

Ранее были изучены системы Pd—Pt [1], Pd—Pt/SiO<sub>2</sub> [2] и Pd—Ni/SiO<sub>2</sub> [3] в процессе гидрирования бензола. В работе [4] изложены результаты исследования смешанных адсорбированных на SiO<sub>2</sub> Rh—Pt и Rh—Pd катализаторов, приготовленных совместным нанесением компонентов на носитель.

Определенный интерес представляло изучение действия платины и палладия на активность родиевых катализаторов без носителя.

### Методика экспериментов

Активность катализаторов изучалась на примере модельной реакции гидрирования бензола струйным методом в цельнопаянной аппаратуре, аналогичной описанной в [5]. Методики приготовления катализаторов, изучения активности и ее оценки аналогичны описанным в работе [6].

Были приготовлены и испытаны Rh—Pt (№ 1—3) и Rh—Pd (№ 4—8) катализаторы, содержащие 0,0173 г постоянного компонента — родия, и переменные количества платины и палладия. Катализаторы № 1—3 содержали 66,7, 50,0 и 33,3 ат. % платины, а катализаторы № 4—8 — 85,0, 75,0, 66,7, 50,0 и 33,3 ат. % палладия, соответственно. Для сравнения были приготовлены и испытаны также: один образец родиевого катализатора (№ 9), взятого в вышеуказанном количестве; три образца платиновых катализаторов (№ 10—12), содержащих такие количества платины, которые содержались в катализаторах за № 1—3, соответственно; три образца палладиевых катализаторов (№ 13—15), состоящие из таких количеств палладия, которые содержались в катализаторах за № 4, 7 и 8.

Исходными растворами для приготовления Rh—Pt, Rh—Pd катализаторов служили водные растворы химически чистых треххлористого родия и платинохлористоводородной кислоты, треххлористого родия нитрата палладия, соответственно, с точно установленными титрами.

### Результаты исследования и их обсуждение

Кривая изменения активности Rh—Pt катализаторов в зависимости от их состава, представленная на рис. 1 (кр. 1), свидетельствует о том, что по мере увеличения процентного содержания платины активность катализаторов сначала возрастает, затем несколько снижается и вновь растет. На Rh—Pt катализаторах проценты гидрирования выше, чем на родиевом.

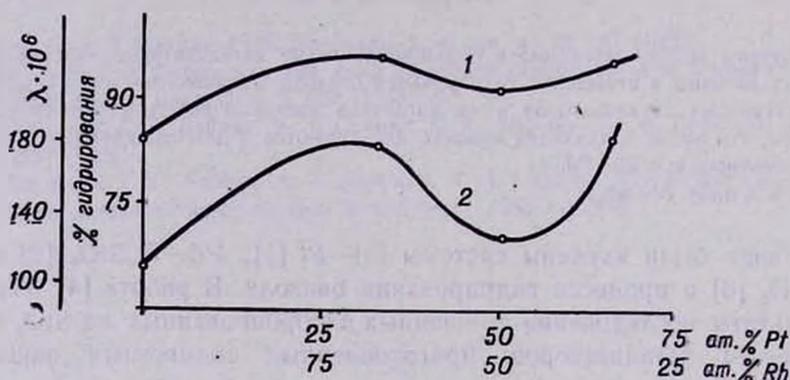


Рис. 1. Зависимость активности и атомной магнитной восприимчивости от состава родий-платиновых металлических катализаторов: 1 — каталитическая активность; 2 — атомная магнитная восприимчивость.

Была рассчитана аддитивная активность Rh—Pt катализаторов. Для катализаторов № 1—3 она оказалась равной 139,74, 129,10 и 110,17%, в то время как их истинная активность составляет 96,18, 93,89 и 96,75%, соответственно. Следовательно, Rh—Pt системы не представляют собой механической смеси и увеличение их общей активности нельзя приписывать все увеличивающимся количествам платины. Это подтверждается и рентгенографическим анализом:

Катализатор	Параметр
50,0% — 50,0%	$a = 3,849 \text{ \AA}$
66,7% — 33,3%	$a = 3,824 \text{ \AA}$
100,0% Rh	$a = 3,797 \text{ \AA}$

Приведенные данные свидетельствуют о том, что Rh—Pt системы представляют собой твердые растворы, что находится в согласии с литературными данными [7]. Чтобы лучше понять причины описанного изменения активности, была определена магнитная восприимчивость родиевого, платинового и родий-платиновых катализаторов\*. Оказалось,

\* Магнитные измерения выполнены на химфаке МГУ по методу Фарадея с предварительной отжачкой образцов до  $10^{-3}$  мм Hg.

что активность Rh—Pt катализаторов и их магнитная восприимчивость меняются симбатно (рис. 1, кр. 1 и 2). Rh—Pt системы обладают повышенной магнитной восприимчивостью по сравнению с родием и платиной.

В результате созданы высокоактивные Rh—Pt катализаторы, введением в катализатор вместо родия платины, что, несомненно, должно представить практический интерес.

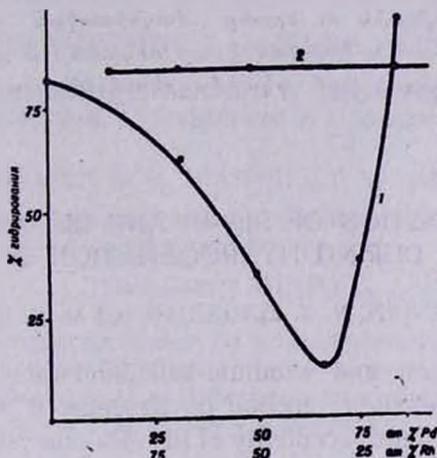


Рис. 2. Зависимость активности от состава родий-палладиевых металлических катализаторов: 1 — при совместном осаждении; 2 — аддитивная активность.

Было установлено, что по мере увеличения содержания палладия активность Rh—Pd катализаторов постепенно уменьшается, при соотношении Rh : Pd = 1 : 2 достигает минимума (~12% гидрирования), затем возрастает и при 85 ат. % палладия достигает ~97% гидрирования (рис. 2, кр. 1). Наблюдаемая зависимость не может быть вызвана увеличением количества палладия в образцах, т. к. такие количества палладиевой черни (катализаторы № 13—15) обладают ничтожной активностью (0,10, 0,15 и 0,18%, соответственно). Если бы исследованные системы представляли собой механическую смесь родия и палладия, то активность катализаторов должна была бы возрастать, но не снижаться. Фактически наблюдаемая активность Rh—Pd катализаторов в основном меньше аддитивной активности соответствующих количеств родия и палладия (рис. 2, кр. 1 и 2). Согласно данным рентгенографического изучения, Rh—Pd катализаторы также представляют собой твердые растворы.

Таким образом, Rh—Pt и Rh—Pd системы, как катализаторы гидрирования бензола, ведут себя совершенно различно, что, по-видимому, в значительной мере определяется различным электронным состоянием этих систем. Однако мы склонны думать, что активность переходных металлов-катализаторов определяется не только наличием непарных  $d$ -электронов (или других непарных электронов), но также иными факторами — параметром решетки, энергией связи катализатор-субстрат, соответствием структур катализатора и реагирующих веществ и т. д.

## Rh—Pt եվ Rh—Pd հԱՌԸ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ԲԵՆԶՈՒԻ ՀԻԴՐՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ

Ա. Հ. ԱԼՉՈՒԶՅԱՆ, Ն. Ջ. ԷԴԻԳԱՐՅԱՆ և Մ. Հ. ՄԱՆՏԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված են ռոդիում-պլատինական և ռոդիում-պալադիումական կատալիզատորները, որոնց զույգ բաղադրիչներն ակտիվ են բենզոլի հիդրման նկատմամբ: Հաստատված է, որ ռոդիում-պլատինական կատալիզատորների ակտիվությունն ու նրանց մագնիսական ընկալունակությունը փոխվում են սիմբատորեն: Գտնված է, որ ռոդիումը և պալադիումը փոխադարձաբար ակտիվացնում կամ ակտիվազրկում են իրար կախված Rh:Pd հարաբերությունից:

## INVESTIGATION OF Rh—Pt AND Rh—Pd MIXED CATALYSTS DURING HYDROGENATION OF BENZENE

A. H. ALCHUJIAN, N. Z. EDIGARIAN and M. A. MANTIKIAN

Rhodium-platinum and rhodium-palladium catalysis were investigated in the hydrogenation reaction of benzene. It was established that the activity and magnetic receptivity of Rh—Pt catalysts change synchronously. It was found that rhodium and palladium activate or inactivate each other respectively depending on Rh/Pd ratio.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. A. Алчуджан, М. А. Инджикян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 38, 1465 (1959).
2. A. A. Алчуджан, М. А. Мантикян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 13, 307 (1960); A. A. Алчуджан, Н. З. Эдигарян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 21, Э (1968).
3. A. A. Алчуджан, М. А. Мантикян, М. М. Ахвердян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 244 (1965).
4. A. A. Алчуджан, Н. З. Эдигарян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 23, 3 (1970).
5. A. A. Алчуджан, Е. Т. Крестостурян, Сб. научн. тр. ЕрПИ, 16, 137 (1957).
6. A. A. Алчуджан, Н. З. Эдигарян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 22, 976 (1969).
7. В. А. Немилов, Н. М. Воронов, Изв. Ин-та по изучению платины АН СССР, 12, 27 (1935).