

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.941.7+546.92+546.97

ИЗУЧЕНИЕ Rh-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

А. А. АЛЧУДЖАН, В. А. АРУТЮНЯН и А. М. ГРИГОРЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 13 XI 1974

Исследована зависимость активности катализаторов от состава в процессе гидрирования бензола. Установлено, что при постоянном содержании родия (0,08, 0,48, 0,96% от веса носителя) и все увеличивающемся количестве платины активность катализаторов резко увеличивается и тем сильнее, чем меньше количество родия. Указанные активности значительно превышают соответствующие аддитивные активности Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов. Установлено также симбатное изменение между активностью и величинами удельной поверхности катализаторов.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылок 5.

Известно, что введение платины активирует родиевые металлические катализаторы как без носителя, так и с носителем SiO<sub>2</sub>, но в последнем случае эта активация более резкая. Исходя из этого интересно было изучить родий-платиновые катализаторы и на других носителях при различных степенях заполнения их родием. В настоящей работе носителем служила α-окись алюминия марки «ч.д.а.».

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Активность катализаторов изучалась на примере модельной реакции гидрирования бензола, описанной в [1]. Были изучены 3 серии катализаторов Rh-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различными степенями заполнения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> родием (0,08, 0,048 и 0,96% от веса носителя) и платиной (от 0,05 до 0,48%). Бралась навески катализаторов 0,3, 0,5 и 0,5 г, соответственно, скорость струи водорода 2,58 л/час, t=90°. По мере увеличения количества платины наблюдается резкая активация на Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе (рис. 1). В работе [1] нами показано, что выход циклогексана на этом катализаторе не зависит от объемной скорости водорода в интервале 1—5 л/час. Исходя из этого активность катализаторов, содержащих 0,3% и больше платины, измерялась при более высоких объемных скоростях водорода, что позволило получить проценты гидрирования, достаточно далекие от равновесного состояния. Была исследована зависимость каталитической активности родиевых и платиновых на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов от количества нанесенного родия и платины (рис. 2).

По мере увеличения степени заполнения носителя родием и платиной наблюдается увеличение активности катализаторов, но если оно в первом случае происходит более монотонно, то во втором—более резко. При содержании родия и платины более 0,48% (когда активност

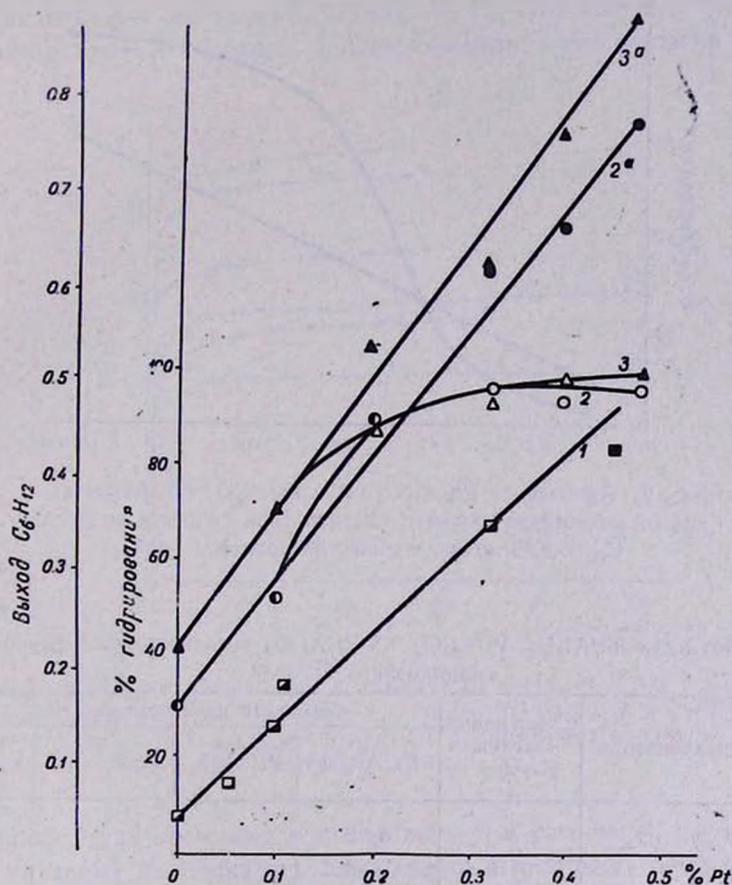


Рис. 1. Зависимость каталитической активности от количества платины: 1 — для Rh (0,08%)—Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов (%)—□ и в выходах по циклогексану—■, 2 и 2a — Rh (0,48%)—Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов (%)—● и в выходах по циклогексану—●, 3 и 3a — для Rh (0,96%)—Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов (%)—△ и в выходах—▲.

катализаторов примерно выравниваются) Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы оказываются более активными, чем родиевые. Исходя из кр. 1 и 2 рис. 2 были рассчитаны аддитивные активности исследуемых катализаторов с теми же количествами платины, что и в совместно адсорбированных родий-платиновых на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах (табл. 1). Сравнение данных табл. 1 показывает, что аддитивные активности значительно меньше совместно адсорбированных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов. Следовательно, родий-платиновые на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, как и на SiO<sub>2</sub>, катализаторы не представляют собой механической смеси и увеличение их активности по

мере добавления Pt нельзя приписывать все увеличивающемуся количеству платины.

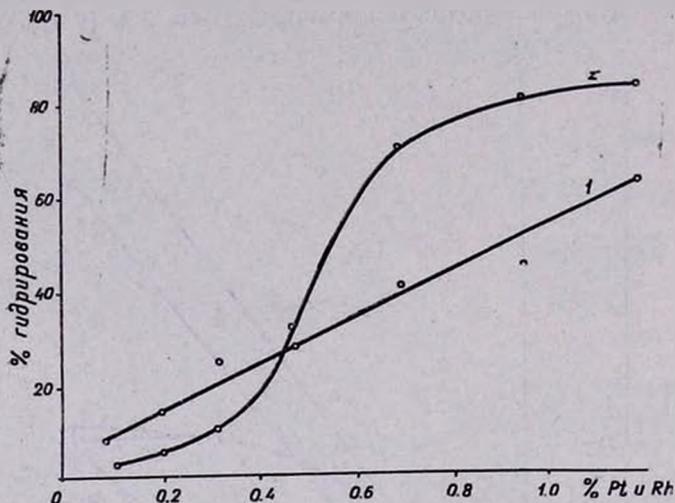


Рис. 2. Активность Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1) и Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) катализаторов от количества родия и платины при скорости водорода  $V_{H_2} = 2,58$  м/час, количество носителя — 0,5 г.

Таблица 1

Активность Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в реакции гидрирования бензола

Состав катализатора	Содержание платины, %	Активность катализатора, 10 <sup>-2</sup> л/час			
		Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	аддитивная	совместно адсорбированного
Rh (0,08%/о)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	3,78	—	—	—
Rh-Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	3,78	1,0	4,78	14,0
Rh-Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20	3,78	2,7	6,48	23,0
Rh-Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,32	3,78	5,4	9,18	36,0
Rh-Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,48	3,78	16,7	20,48	45,0
Rh (0,48%/о)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	14,80	—	—	—
Rh-Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	14,80	1,0	15,80	27,0
Rh-Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20	14,80	2,7	17,50	45,6
Rh-Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,32	14,80	5,4	20,20	60,0
Rh-Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,48	14,80	16,7	31,50	74,0
Rh (0,96%/о)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	22,60	—	—	—
Rh-Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	22,60	1,0	23,60	35,0
Rh-Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20	22,60	2,7	25,30	53,0
Rh-Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,32	22,60	5,4	28,00	61,7
Rh-Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,48	22,60	16,7	39,30	87,0

Были измерены удельные поверхности 6 образцов катализаторов адсорбцией водорода при низких давлениях. Полученные результаты по хемосорбции водорода приведены на рис. 3. Как известно, довести изотермы до области насыщения при хемосорбции водорода на нанесенных или чистых металлах практически не удается. Изотермы имеют лишь тенденцию к насыщению. В работе [2] это явление объясняется внедрением атомов водорода в поверхностные слои решетки металла.

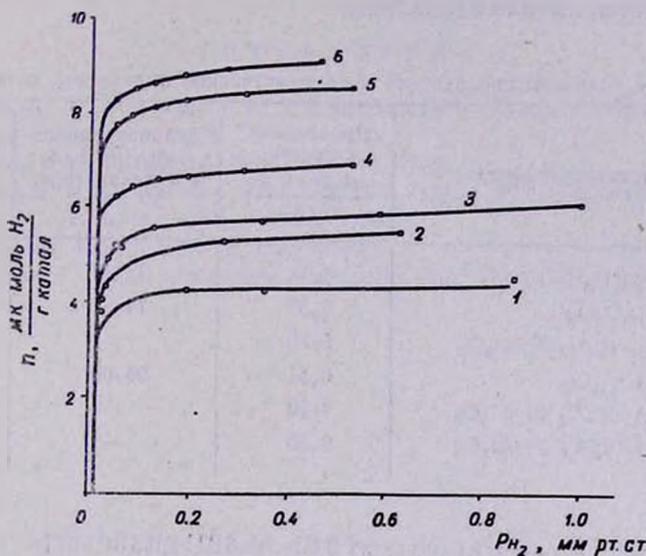


Рис. 3. Зависимость адсорбции  $n$  мкмоль  $H_2/g$  кат от  $P$  для следующих катализаторов: 1—Pt (0,2%/)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2—Rh (0,48%/)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3—Rh (0,48%/)—0,2% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4—Rh (0,96%/)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5—Rh (0,96%/)—0,1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 6—Rh (0,96%/)—0,2% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Для определения величины насыщения и тем самым величины поверхности металлов на носителе пользовались методикой, предложенной в [3]. Величины «предельных» значений сорбции водорода на катализаторах  $n_{\infty}$ , полученные из рис. 3, приведены в табл. 2.

Принимая количество атомов водорода, приходящееся при насыщении на один атом платины  $N_{II} = 2$  [4] и на один атом родия  $N_{II} = 0,374$  [5], а также зная величины площади атомов платины и родия  $\sigma_{Pt} = 5,97 \text{ \AA}^2$  и  $\sigma_{Rh} = 5,62 \text{ \AA}^2$ , по формуле  $S_{Me} = \frac{n_{\infty} \cdot \sigma_{Me}}{N_{II}}$  мы рассчитали удельные поверхности платины и родия в катализаторах. Как видно из табл. 2, чем активнее катализатор, тем больше величина его поверхности, т. е. наблюдается симбатное изменение между активностью и величинами удельной поверхности катализаторов.

Следует заметить, что значения адсорбции водорода на катализаторах пропорциональны их активностям. Таким образом, изучение Rh—Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов показало, что добавление платины на нане-

сенный родиевый катализатор активрует последний и в случае носителя  $Al_2O_3$ . Количественное сопоставление активирующего влияния платины на родий выражается тем сильнее, чем меньше содержание родия на носителе. При содержании 0,03% Rh добавление платины до 0,5 вес. % активрует родиевый катализатор в 15 раз, при содержании 0,48% Rh—в 5 раз, а при 0,96% Rh—в 4 раза. Количественное сопоставление активации родиевых катализаторов на  $Al_2O_3$  и на  $SiO_2$  показывает, что они примерно одинаковы.

Таблица 2

Величины удельной поверхности и каталитической активности катализаторов

Состав катализаторов	«Предельная» сорбция, $\frac{\mu\text{моль } H_2}{\text{г кат.}}$	Удельная поверхность металла в катализаторе, $M^2/\text{г кат.}$	Выход $C_6H_{11}$ , $10^{-2}$ л/час
Pt (0,2%/)/ $Al_2O_3$	4,14	12,36	2,7
Rh (0,48%/)/ $Al_2O_3$	5,37	74,80	14,8
Rh (0,48%/)-0,2%/ Pt/ $Al_2O_3$	5,75	—	46,0
Rh (0,96%/)/ $Al_2O_3$	6,51	98,00	22,6
Rh (0,96%/)-0,1%/ Pt/ $Al_2O_3$	8,20	—	35,0
Rh (0,96%/)-0,2%/ Pt/ $Al_2O_3$	9,60	—	52,0

Rh—Pt/ $Al_2O_3$  ՀԻԳՐՄԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ա. Ա. ԱԼՉՈՒԶԱՆ, Վ. Հ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա. Շ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ  
և Մ. Հ. ՄԱՆՏԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է Rh/ $Al_2O_3$ , Pt/ $Al_2O_3$  և Rh—Pt/ $Al_2O_3$  կատալիզատորների ակտիվության կախվածությունը նրանց բաղադրությունից բենզոլի գոլորշիաֆազ հիդրման պրոցեսում: Հաստատված է, որ պլատինի և ռոդիումի քանակների աճին զուգընթաց Rh/ $Al_2O_3$  և Pt/ $Al_2O_3$  կատալիզատորների ակտիվությունն աճում է, պլատինի քանակի աճին զուգընթաց Rh—Pt/ $Al_2O_3$  կատալիզատորների 3 սերիաներում էլ նկատվում է կատալիտիկ ակտիվության շեշտակի աճ. որքան փոքր է  $Al_2O_3$ -ի լցվածության աստիճանը ռոդիումով, այնքան մեծ է պլատինի ակտիվացնող ազդեցությունը:

Նկատված է սիմբատ փոփոխություն Pt/ $Al_2O_3$  և Rh/ $Al_2O_3$  կատալիզատորների տեսակարար մակերեսների և նրանց ակտիվության միջև:

INVESTIGATION OF Rh—Pt/ $Al_2O_3$ , HYDROGENATION CATALYSTS

A. A. ALCHUJIAN, V. H. HAROUTYUNIAN, A. Sh. GRIGORIAN  
and M. H. MANTIKIAN

The activity dependence of the catalysts Rh/ $Al_2O_3$ , Pt/ $Al_2O_3$  and Rh—Pt/ $Al_2O_3$  on their composition has been investigated in the vapour

phase hydrogenation of benzene. It was found that the activity of Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts increases with the increase in the platinum and rhodium amounts in them. A sharp increase was observed when the amount of platinum was increased in three series Rh—Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts.

The activating effect of platinum became higher when the filling degree of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with rhodium was lowered.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, В. А. Арутюнян, Н. З. Едигарян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 24, 82 (1971).
2. Г. К. Боресков, А. Л. Карнаузов, ЖФХ, 26, 1814 (1962).
3. О. М. Полтарак, В. С. Боронин, ЖФХ, 39, 1476 (1965); В. С. Боронин, В. С. Никулина, О. М. Полтарак, ЖФХ, 41, 2668 (1967).
4. А. Л. Карнаузов, Кин. и кат., 12, 1520 (1971).
5. В. И. Михеева, Гидриды переходных металлов, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 16.