ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIII, № 1, 1970

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.941.7+546.92+546.97+546.98

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ АДСОРБЦИОННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

XVI. Rh—Pt и Rh—Pd КАТАЛИЗАТОРЫ НА СИЛИКАГЕЛЕ

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

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 4 VI 1968

Исследована каталитическая активность Rh—Pt/SiO_2 и Rh—Pd/SiO_2 катализаторов в реакции гидрирования бензола. По мере увеличения содержания платины в Rh—Pt/SiO_2 катализаторах активность их резко возрастает. Активность совместно нанесенного Rh—Pt/SiO_2 катализатора заметно больше аддитивной активности Rh/SiO_2 и Pt/SiO_2 катализаторов, содержащих те же количества родия и платины. Обнаружено явление подавления активности Rh/SiO_2 катализатора каталитически активным в той же реакции палладием.

Рис. 4, табл. 1, библ. ссылок 10.

В предыдущем сообщении [1] были описаны результаты изучения смешанных Rh—Ag адсорбционных катализаторов, приготовленных как совместным, так и последовательным нанесением на поверхность силикагеля путем их адсорбции.

В отличие от серебра [2], Rh—Pt и Rh—Pd образуют непрерывный ряд твердых растворов [3]. Палладий имеет кубическую гранецентрированную решетку с параметром 3,8825 Å. Родий же образует две модификации: α-Rh — устойчивый ниже 1030°, имеет простую кубическую решетку с параметром 9,211 Å и β-Rh — устойчивый выше 1030°, имеет решетку куба с центрированными гранями и с параметром решетки 3,7957 Å. Наличие одинаковой кристаллической решетки и близких параметров для палладия и β-родия обусловливает образование непрерывного ряда твердых растворов при высокой температуре. Существенное различие в кристаллических решетках между палладием и α-родием заставляет предположить возможность ограниченной растворимости металлов ниже 1030°. При температурах ниже 900° палладий растворяет в себе около 20—30 вес. % родия, а α-родий — около 20—30 вес. % палладия [2].

Интересно было исследовать влияние Pt и Pd на активность адсорбированного на SiO_2 родиевого катализатора, т. е. выяснить взаимовлияние двух активных для данной реакции компонентов.

Аналогичными исследованиями многокомпонентных систем, содержащих два каталитически активных в данной реакции металла, а именно, Pd—Pt/SiO_2, обнаружено подавление активности Pd/SiO_2 катализатора каталитически активной в той же реакции платиной при небольших соотношениях Pd : Pt и повышение активности при

относительно больших концентрациях платины. Это объяснено тем, что вследствие тесного электронного взаимодействия Pd и Pt образуются интерметаллические соединения, имеющие незначительную каталитическую активность [5].

Экспериментальная часть и результаты исследования

Каталитическая активность смешанных $Rh—Pt/SiO_2$ и $Rh—Pd/SiO_2$ адсорбционных катализаторов изучалась на примере реакции гидрирования бензола, осуществленного струйным методом в цельнопаянной аппаратуре. Активность катализаторов выражалась в процентах гидрирования бензола в циклогексан. Применявшаяся аппаратура, носитель, как и приготовление смешанных катализаторов методом совместной адсорбции соединений соответствующих компонентов на силикагель, аналогичны описанным ранее [1].

Были приготовлены и испытаны $Rh—Pt/SiO_2$ и $Rh—Pd/SiO_2$ катализаторы, содержащие в качестве постоянного компонента 0,5 вес. % родия по отношению к весу SiO_2 и различные количества платины и палладия. Для сравнения были приготовлены и подвергнуты испытанию также Rh/SiO_2, Pt/SiO_2 и Pd/SiO_2 катализаторы в отдельности.

Исходными пропитывающими растворами для приготовления катализаторов служили растворы химически чистых треххлористого родия, платинохлористоводородной кислоты и нитрата палладия. Активность изучалась при температуре 90°, объемном соотношении $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$ и скоростях струи водорода 1,5 и 2,5 *л*/час. Общее давление водорода, паров бензола и циклогексана равнялось 680 *мм* рт. ст. (барометрическое давление).

Были испытаны две серии катализаторов.

Катализаторы первой серии содержали 0,5% Rh по отношению к весу носителя и переменные количества платины, а именно, 5,0, 10,0, 25,0, 40,0 и 50,0 ат. % от суммы родия и платины. Изучены также чистые Rh/SiO_2 и Pt/SiO_2 катализаторы в отдельности: последние содержали 0,11, 0,31 и 0,94% Pt от веса носителя. Навески катализаторов равнялись 0,3 *г* в расчете на силикагель.

Катализаторы второй серии также содержали в качестве постоянного компонента 0,5% Rh по отношению к весу SiO_2 и переменные количества палладия, а именно, 5,0, 10,0, 25,0, 40,0, 50,0 и 75,0 ат. % от суммы родия и палладия. В этой серии изучены и чистые Rh/SiO_2 и Pd/SiO_2 катализаторы. Последние содержали 0,06, 0,17 и 0,50% Pd от веса носителя. Навески катализаторов равнялись 2 *г*.

Из кривых 1 и 2 (рис. 1) видно, что по мере увеличения количества платины активность Pt/SiO_2 адсорбционных катализаторов заметно возрастает.

Кривые 1 и 2 на рисунке 2 выражают зависимость активности $Rh—Pt/SiO_2$ катализаторов от процентного содержания платины при скоростях струи водорода 1,5 и 2,5 *л*/час. Как видно из кривых, по

мере увеличения процентного содержания платины активность Rh—Pt/SiO_2 катализаторов резко возрастает.

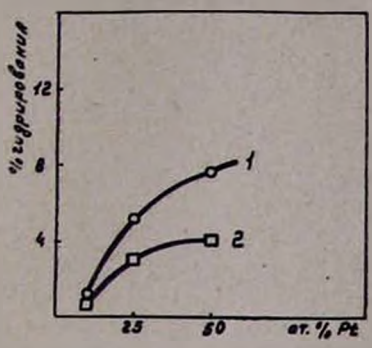

Рис. 1. Зависимость каталитической активности Pt/SiO_2 катализаторов от количества платины. Скорость струи водорода: *1* — 1,5 *л*/ч; *2* — 2,5 *л*/ч.

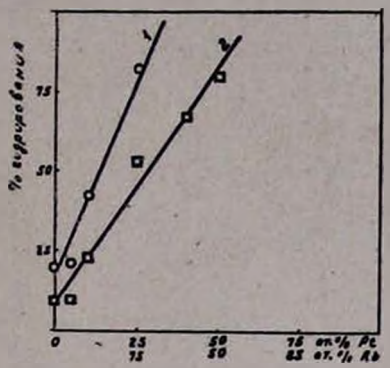

Рис. 2. Зависимость каталитической активности Rh—Pt/SiO_2 катализаторов от состава. Скорость струи водорода: *1* — 1,5 *л*/ч.; *2* — 2,5 *л*/ч.

На основании полученных данных подсчитана аддитивная активность названных катализаторов, т. е. сумма активностей таких количеств родия и платины, нанесенных на SiO_2 в отдельности, которые содержатся в соответствующих образцах Rh—Pt/SiO_2 катализаторов, полученных совместным нанесением компонентов на носитель. Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица

Данные об активности Rh/SiO_2, Pt/SiO_2 и Rh—Pt/SiO_2 адсорбционных катализаторов

Состав катализаторов	Соотношение атомов Rh : Pt	Активность Rh/SiO_2 в смешанном катализаторе	Активность Pt/SiO_2 в смешанном катализаторе	Аддитивная активность	Активность совместно адсорбированных Rh—Pt/SiO_2 катализаторов
Rh/SiO_2	—	9,6	—	—	—
Rh—Pt/SiO_2	9 : 1	9,6	0,8	10,4	23,7
Rh—Pt/SiO_2	3 : 1	9,6	3,1	12,7	53,3
Rh—Pt/SiO_2	1 : 1	9,6	4,2	13,8	79,9

Кривые 1 и 2 на рисунке 3 изображают зависимость процента гидрирования от количества палладия на SiO_2 при скоростях струи водорода 1,5 и 2,5 *л*/час. Из этих кривых видно, что с увеличением количества палладия активность Pd/SiO_2 катализаторов резко увеличивается.

Кривые изменения активности по мере увеличения процентного содержания палладия в Rh—Pd/SiO_2 катализаторах представлены на

рисунке 4. Как видно из этих кривых, с увеличением содержания палладия активность сначала уменьшается, а затем остается постоянной, т. е. обнаруживается явление подавления активности Rh/SiO_2 катализатора каталитически активным в той же реакции палладием.

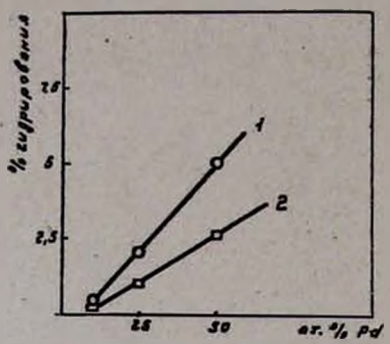

Рис. 3. Зависимость каталитической активности Pd/SiO_2 катализаторов от количества палладия. Скорость струи водорода: *1* — 1,5 *л*/ч; *2* — 2,5 *л*/ч.

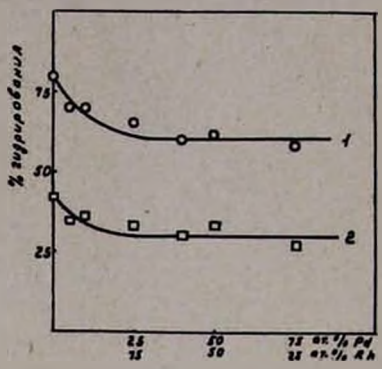

Рис. 4. Зависимость каталитической активности $Rh—Pd/SiO_2$ катализаторов от состава. Скорость струи водорода: *1* — 1,5 *л*/ч; *2* — 2,5 *л*/ч.

Обсуждение результатов

Из представленных экспериментальных данных видно, что $Rh—Pt/SiO_2$ катализаторы обладают большей активностью, чем Rh/SiO_2 катализаторы и по мере увеличения содержания платины в этих катализаторах активность их пропорционально растет. В случае введения палладия в Rh/SiO_2 катализатор активность не очень резко, но явно снижается.

Противоположное действие активных в отношении гидрирования бензола платины и палладия на родиевый катализатор мы склонны объяснить электронным взаимодействием между родием и платиной, а также родием и палладием. Безусловно, долю влияния привносит также поверхность—своеобразное распределение компонентов катализатора (Rh, Pt, Pd) на поверхности SiO_2.

К сожалению, электронная структура металлического родия почти не изучена. Палладий и платина в некоторой мере изучены [6]. Для переходных металлов имеется наличие частично заполненной d-оболочки: для родия и палладия $4d$, для платины $5d$. Однако, известно, что в областях высоких энергетических уровней переходы электронов с одних уровней и подуровней на другие осуществляются легко.

Так, энергия возбуждения у никеля $d^8s^2 \rightarrow d^8sp$ равна 73 ккал, у ванадия $d^3s^2 \rightarrow d^4s$ — 6 ккал, у вольфрама $d^4s^2 \rightarrow d^5s$ — 8 ккал, у палладия $d^{10} \rightarrow d^9s$ — 19 ккал [7]. В металлическом никеле имеется ~0,6 дырок (незаполненных d-уровней на атом), у палладия также примерно 0,6 и при введении в Ni и Pd водорода, меди, серебра и т. д., s—электроны которых могут перейти на незаполненные d-уровни и спариваться с одиночными d-электронами, парамагнитная восприимчивость никеля и пал-

ладия уменьшается и при соответствующих числах введенных в Ni и Pd атомов (в зависимости от числа валентных электронов вводимых атомов) становится равной нулю [8]. Симбатно снижается и доходит до нуля и каталитическая активность никеля и палладия, в частности, в отношении гидрирования бензола [9]. По аналогии можно полагать, что и в системах Rh—Pt и Rh—Pd такие переходы электронов с одних уровней и полуровней на другие должны происходить легко за счет повышенных температур (температура реакции) или за счет большого теплового эффекта гидрирования бензола, равного 48800—52500 кал/г-мол. в пределах 300—500°K [10].

Электронное взаимодействие между Rh и Pt и Rh и Pd может иметь различный характер, так как электронные структуры платины и палладия различны. Поскольку мы считаем ответственными за каталитический акт неспаренные *d*-электроны (хотя не исключена возможность такой же функции у одиночных *s*- и *p*-электронов), полагаем, что в случае Rh—Pt электронное взаимодействие приводит к увеличению числа неспаренных *d*-электронов, поэтому с увеличением содержания платины в Rh—Pt/SiO_2 катализаторах активность их растет. В случае же Rh—Pd, наоборот, электронное взаимодействие приводит к уменьшению неспаренных *d*-электронов, поэтому при введении палладия в Rh на SiO_2 активность катализаторов уменьшается. Мы указывали, что возможно известный отпечаток на обнаруженные закономерности оставляет носитель (SiO_2). В настоящее время нами изучается каталитическая активность металлических Rh—Pt, Rh—Pd систем без носителя.

ՀԻԴՐՄԱՆ ԽԱՌԸ ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

XVI. Rh—Pt ԵՎ Rh—Pd ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԸ ՍԻԼԻԿԱԺԵԼԻ ՎՐԱ

Ա. Հ. ԱԼՉՈՒՋՅԱՆ, Ն. Ջ. ՆԴՈՒԳԱՐՅԱՆ և Մ. Հ. ՄԱՆՏԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Ուսումնասիրված է Rh—Pt/SiO_2 *և* Rh—Pd/SiO_2 *կատալիզատորների ակտիվությունը բենզոլի հիդրման ռեակցիայի օրինակի վրա։ Հաստատված է, որ* Rh—Pt/SiO_2 *կատալիզատորների մեջ պլատինի պարունակության աճմանը զուգընթաց կտրուկ կերպով աճում է նրանց կատալիտիկ ակտիվությունը և համատեղ նստեցված* Rh—Pt/SiO_2 *կատալիզատորի ակտիվությունը զգալիորեն ավելի է* Rh/SiO_2 *և* Pt/SiO_2 *կատալիզատորների գումարային ակտիվությունից, որոնք պարունակում են ռոդիումի և պլատինի ալնպիսի քանակներ, ինչպիսիք պարունակվում են համապատասխան* Rh—Pt/SiO_2 *կատալիզատորների մեջ։ Հայտնաբերված է բենզոլի հիդրման պրոցեսի նկատմամբ* Rh/SiO_2 *կատալիզատորի ակտիվության անկման երևույթի նույն պրոցեսում կատալիտիկորեն ակտիվ պալադիումի միջոցով։*

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. А. Алчуджан, Н. З. Едигарян, М. А. Мантикян*, Арм. хим. ж., 22, 3 (1969).
2. *W. W. Wollaston*, Philos. Trans. Roy. Soc., London, 94, 425 (1804); *H. Rossler*, Chem. Zeit., 24, 33 (1900); *А. А. Рудницкий, А. И. Хотинская*, ЖНХ, 4, 2518 (1959).
3. *А. А. Рудницкий, Р. С. Полякова, И. И. Тюрин*, Известия сектора платины ИОНХ АН СССР, 29, 190 (1955); *L. Müller*, Ann. Phys., (5), 7, 27 (1930).
4. *А. А. Рудницкий, Р. С. Полякова, И. И. Тюрин*, Известия сектора платины ИОНХ АН СССР, 29, 183 (1955).
5. *А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 307 (1960).
6. *Ч. Киттель*, Введение в физику твердого тела, Физматгиз, Москва, 1963, стр. 371.
7. *Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина*, Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, Москва, 1946, стр. 415.
8. *B. Svenson*, Ann. Phys., 14, 699 (1932); *E. Vogt*, Z. Electrochem., 37, 460 (1931); *Ч. Киттель*, Введение в физику твердого тела, Физматгиз, Москва, 1963, стр. 377.
9. *А. А. Алчуджан*, Докторская диссертация, Институт нефти АН СССР, Москва, 1951; *А. А. Алчуджан, Е. Т. Кристостурян*, Сб. научн. тр. Ереванского политехн. ин-та, 16, 137 (1957); Изв. АН АрмССР, ХН, 10, 333 (1957).
10. *В. Р. Жаркова, А. В. Фрост*, ЖОХ, 8, 584 (1950).