

А. А. Алчуджан

Изучение металлического никеля и никеля на окиси алюминия как катализаторов гидрирования

Сообщение I. Изучение особенностей обратимого изменения активности металлического никелевого катализатора при постоянном режиме гидрирования бензола

Нами проведена серия работ по изучению металлического никелевого катализатора различного происхождения и никеля на окиси алюминия на примере гидрирования бензола, что представляет дополнительный интерес ввиду особенностей этой реакции.

В настоящем сообщении изложены дополнительные [1—3] материалы, относящиеся к изучению особенностей и причин обратимого изменения активности никелевого катализатора при постоянном режиме гидрирования бензола, необходимые для понимания полученных нами остальных данных, которые будут изложены в последующих статьях.

Аппаратура, метод изучения гидрирования и катализатор

Применявшаяся для изучения катализаторов аппаратура аналогична описанной в работах Жарковой и Фроста [4] и Алчуджана и Фроста [5], а также в работе [6].

Активность катализаторов изучалась в газопаровой струе водорода и бензола при соотношении $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$ и при общем давлении, равном атмосферному. Об активности катализатора и его изменениях обычно судили по проценту гидрирования бензола при определенных условиях, которые указываются в каждом случае.

Проценты гидрирования бензола определялись по измерениям коэффициентов преломления бензолно-циклогексанового конденсата, получающегося при гидрировании бензола по ранее описанному методу [12, 13], и специальной таблице, составленной по данным Введенского [7].

Исходные вещества. Водород получался электролитически, тщательно очищался и высушивался. Бензол, свободный от тиофена, вымораживался, высушивался и отгонялся над металлическим натрием. Физические константы его: $n_D^{20} = 1,5011$; т. кип. $80,1-80,2^\circ C$.

Приготовление катализатора. Ацетат никеля приготовлен из азотнокислого никеля (Кальбаум), не содержащего кобальта (проверено как по реакции с α -нитрозо- β -нафтолом, так и нитритом натрия) [8, 9], растворением 100 г шестиводной соли в 200 мл дистиллирован-

ной воды и обработкой раствора при комнатной температуре насыщенным раствором химически чистой соды до появления щелочной реакции. Образовавшийся осадок попеременно промывался декаантированием на фильтре до исчезновения реакции бруцина на ион NO_3^- . После исчезновения реакции на ион NO_3^- осадок дополнительно промывался еще несколько раз. Полученный „карбонат никеля“ растворен в дважды отогнанной через дефлегматор разбавленной уксусной кислоте. Образовавшийся прозрачный раствор ацетата никеля был частично выпарен, и из раствора выкристаллизован ацетат никеля, который после отделения от маточного раствора был высушен при $70-80^\circ$ и превращен в порошок; из него изготовлена паста, которая была скатана в цилиндрики. Последние высушены при $70-80^\circ$, разрезаны на зерна размером $2-3 \text{ мм}$ и дополнительно высушены при $170-175^\circ$ в течение 3 часов. Согласно анализу по Чугаеву, соль содержала $33,42\%$ никеля вместо $33,22\%$ из расчета по формуле ацетата никеля. Таким образом, наш препарат представлял чистый уксуснокислый никель.

Предварительно было установлено, что восстановление ацетата никеля в струе водорода заканчивается приблизительно в течение трех часов. После этого в реактор, в котором обычно производилось изучение катализатора, были заложены в одном случае $4,5 \text{ г}$, в другом $2,7 \text{ г}$ ацетата никеля, и соответственно при 240 и 282° было проведено восстановление* их при скорости струи водорода $V_{\text{H}_2}=1,5 \text{ л/мин}$. После восстановления в течение $3,5$ часов, не прекращая струи водорода, реактор с двух сторон запаивали, и таким образом катализатор оказывался запаянным в реакторе в атмосфере водорода. На аналитических весах был определен вес реактора с содержимым, после чего реактор осторожно срезался, все содержимое целиком вышло в соляную кислоту и растворялось. Взвесив реактор и введя поправку на взвешивание при содержании в нем в одном случае водорода, в другом воздуха, легко было установить вес содержимого в запаянном реакторе. Путем определения количества никеля (по Чугаеву) в полученном растворе было установлено, что в первом случае катализатор содержал $99,93\%$ никеля, во втором случае 100% . Таким образом, установлено, что ацетат никеля полностью восстанавливается в указанных условиях.

Формиат никеля был приготовлен из образца карбоната никеля, применявшегося нами для приготовления ацетата. Карбонат никеля был растворен в дважды тщательно отогнанной муравьиной кислотой, раствор выпарен на водяной бане в присутствии небольшого избытка муравьиной кислоты до образования относительно сухой соли. Полученная соль была превращена в пасту, из которой скатаны цилиндрики.

* В этих и во всех остальных случаях при получении никеля из его солей органических кислот последние перед восстановлением высушивались в течение двух часов в струе воздуха при $120-130^\circ$.

Последние были высушены при $70-80^{\circ}$ и превращены в зерна размерами в $2-3$ мм. Наконец препарат был высушен при $130-140^{\circ}$ до постоянного веса. Согласно анализу по Чугаеву, эта соль содержала $38,4\%$ никеля вместо $39,4\%$ по формуле.

Согласно данным Добычина, Рогинского и Целлинской [11], для разложения формиата никеля при 240° достаточно 40—45-минутного нагревания. Нами тем же методом, который был применен в случае ацетата никеля; было определено время, необходимое для полного восстановления формиата никеля в струе водорода. Оказалось, что для полного восстановления формиата при 240° достаточно 75 минут. В результате контрольного восстановления $2,3$ г формиата в течение 75 минут путем взвешивания катализатора с реактором было найдено $0,889$ г катализатора, а согласно анализу по Чугаеву, после растворения катализатора в кислоте— $0,886$ г никеля. Это означает, что восстановление произошло полностью.

Результаты изучения особенностей и причин обратимого изменения активности никелевого катализатора при постоянном режиме гидрирования бензола

Для более правильной оценки активности катализатора необходимо знать особенности протекания данной реакции на данном катализаторе. Некоторые особенности реакции гидрирования бензола на никеле установлены нами ранее [2, 3], однако причины этих особенностей были выяснены не полностью. Более полное знание особенностей протекания этой реакции на никеле, а также причин, обуславливающих эти особенности, является важным для правильного понимания связи между генезисом и активностью никелевых катализаторов. Поэтому прежде чем приступить к изучению генезиса и активности никелевых катализаторов, оцениваемых по скорости гидрирования бензола, было предпринято дополнительное изучение этих особенностей.

Рассмотрим основные результаты, полученные ранее [2, 3], и данные, полученные в настоящей работе.

Как было установлено, при гидрировании бензола на никелевом катализаторе (длительное время—несколько часов—находившемся в атмосфере водорода при температуре гидрирования) активность катализатора при постоянном режиме гидрирования постепенно снижается и лишь после продолжительного времени устанавливается на постоянном уровне, как это видно из кривой „а“ рисунка 1. Такое изменение активности катализатора не является результатом необратимой дезактивации его, так как при последующей 18-часовой обработке катализатора в струе водорода при температуре опыта кривая „а“ целиком воспроизводится, как видно из кривой „b“ рисунка 1. Чем меньше длительность обработки никеля водородом после гидрирования бензола на нем, тем меньшая часть изотермы „а“ может быть воспроизведена, как видно из кривых „с“, „d“ и „e“ рисунка 1. После по-

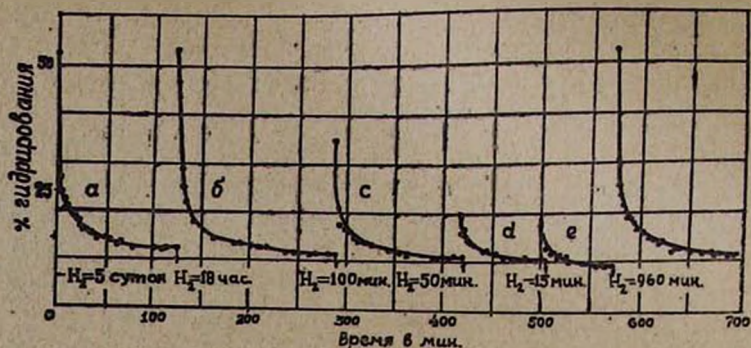


Рис. 1.

лучения кривой „б“ катализатор был обработан струей водорода в течение 100 минут, и затем получена кривая „в“. Из кривой видно, что при этом изотерма „а“ или „б“ была воспроизведена неполностью и что для полного воспроизведения всей изотермы необходима обработка катализатора водородом в течение приблизительно трех часов. При проведении этих опытов гидрирование и обработка катализатора струей водорода производились при 230° . Аналогичная картина наблюдается и при других температурах.

Было также установлено, что, если в процессе гидрирования бензола совершается переход от одной температуры к другой, активность катализатора, соответствующая новой температуре, устанавливается не сразу, а после некоторого времени, продолжительность которого зависит от интервала и области изменения температур, а также активности катализатора. Один из подобных примеров, полученных в данной работе, приведен на рисунке 2.

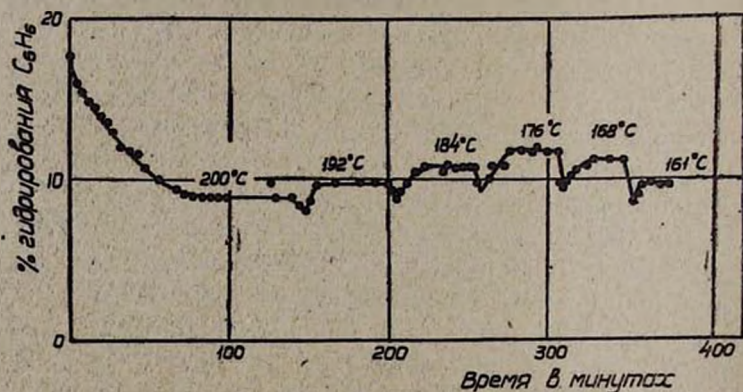


Рис. 2. Кривые изменения активности (% гидрирования) при переходе от одних температур к другим в процессе гидрирования бензола на металлическом никелевом катализаторе (без добавок и носителя), полученном восстановлением ацетата никеля при 262°C . Условия гидрирования: $V_{H_2} = 1,0$ л/ч; $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$; температуры при гидрировании приведены на рисунке.

Время, необходимое для установления постоянной активности, в наблюдавшихся нами случаях колеблется от 15—20 до 100 минут.

Для объяснения наблюдаемого характера изменения активности никеля при гидрировании бензола были сделаны два предположения:

1. Гидрирование бензола происходит за счет заранее растворенного в никеле водорода. В процессе гидрирования этот водород расходуется, т. к. скорость растворения водорода в никеле меньше скорости гидрирования. Поэтому скорость гидрирования с течением времени при постоянном режиме (t° ; V_{H_2} , H_2 : C_6H_6) должна снижаться до установления кинетического равновесия между всеми процессами, проходящими в реакционной системе (скоростью растворения водорода, адсорбцией и десорбцией участников реакции, скоростью гидрирования бензола). Если после гидрирования бензола над дезактивированным катализатором пропустить водород, последний растворится в катализаторе, вследствие чего скорость гидрирования вновь возрастет и вновь повторится прежняя картина изменения активности катализатора (скорости гидрирования) во времени.

2. Понижение скорости гидрирования бензола на никеле происходит вследствие постепенной блокировки поверхности катализатора бензолом и образующимся при гидрировании циклогексаном или одним из них. Указанное понижение происходит до тех пор, пока установится кинетическое равновесие между процессами адсорбции и десорбции участников реакции и скоростью гидрирования. При продувке катализатора водородом после достижения постоянной скорости гидрирования адсорбированные циклогексан и бензол десорбируются, поэтому при повторном гидрировании снова наблюдается постепенное снижение скорости гидрирования до достижения ее постоянства.

Специальное изучение причин, вызывающих обратимое снижение скорости гидрирования (активности катализатора) бензола на никеле, навело на мысль, что вероятнее всего причиной указанного явления является блокировка поверхности циклогексаном, но в целом вопрос остался не вполне решенным.

В настоящей работе данный вопрос подвергнут дополнительному изучению, результаты которого отражены на рисунках 3 и 4 и излагаются ниже.

Прежде всего были поставлены опыты для выяснения того—обусловлена ли начальная повышенная активность никелевого катализатора растворенным в нем водородом.

Все нижеописанные опыты производились на никелевых катализаторах, полученных из формиата никеля. 1) Если характер изменения активности катализатора в процессе гидрирования бензола обуславливается растворенным в нем водородом, то можно было надеяться, что продуванием через реактор инертного газа можно удалить этот водород и таким образом повлиять на характер изменения активности катализатора. Соответствующий опыт был проведен следующим образом. После гидрирования бензола на катализаторе при

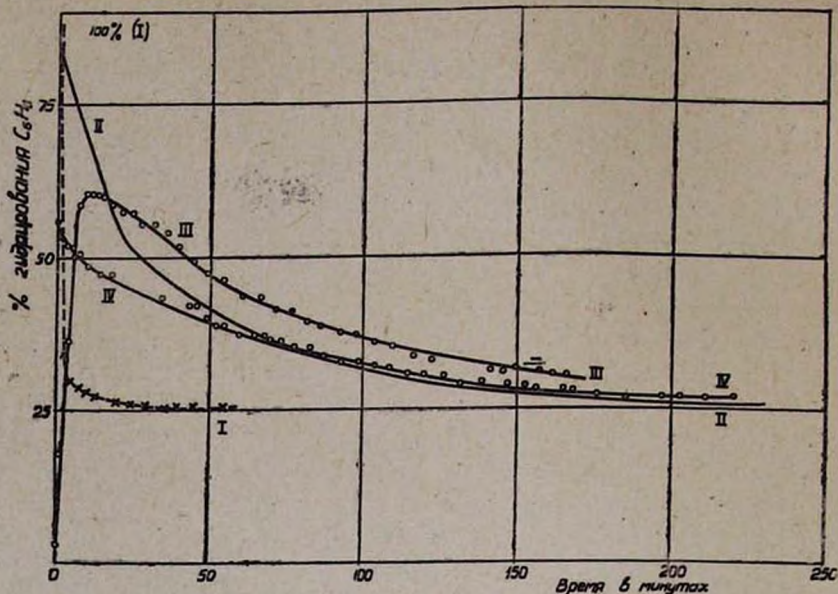


Рис. 3. Характер изменения активности никелевого катализатора при постоянном режиме гидрирования бензола в зависимости от условий предварительной обработки катализатора. Условия гидрирования: $t^\circ = 184^\circ\text{C}$; $V_{\text{H}_2} = 1,0 \text{ л/ч}$; $\text{H}_2 : \text{C}_6\text{H}_6 = 4 : 1$.

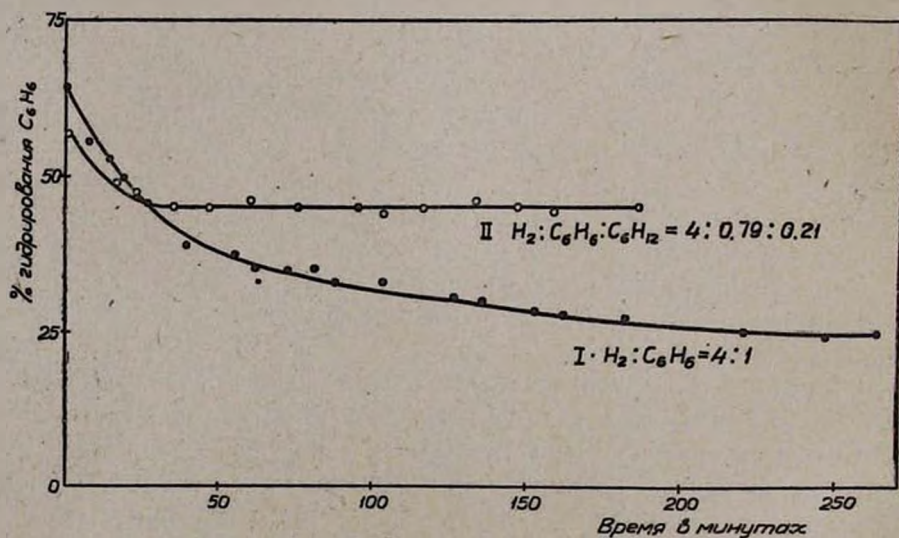


Рис. 4. Кривые изменения активности никелевого катализатора при постоянном режиме гидрирования. I. Исходная реакционная смесь не содержит циклогексана ($\text{H}_2 : \text{C}_6\text{H}_6 = 4 : 1$). II. Исходная реакционная смесь содержит циклогексан ($\text{H}_2 : \text{C}_6\text{H}_6 : \text{C}_6\text{H}_{12} = 4 : 0,79 : 0,21$). Условия гидрирования: $t^\circ = 200^\circ\text{C}$; $V_{\text{H}_2} = 1,50 \text{ л/ч}$.

184° через реактор в течение трех часов при температуре гидрирования была пропущена струя водорода для того, чтобы привести катализатор в состояние повышенной активности*. После этого при той же температуре через реактор в течение 6 часов пропускалась струя аргона** (всего пропущено 2700 мл аргона), и затем было начато гидрирование бензола. В результате этого получена обычного типа кривая активности с нисходящей ветвью (кривая II, рис. 3). Трудно допустить, чтобы в результате 6-часового пропускания аргона при 184° заметная часть водорода, растворенного при этой же температуре в катализаторе, не удалась из последнего. 2) Аналогичный опыт был проделан с азотом. Продувка катализатора азотом происходила в течение 9,5 часов. И в этом случае полученная кривая активности обладала нисходящей ветвью (кривая III, рис. 3). Восходящая ветвь этой кривой объясняется выдуванием азота из реактора. 3) После получения кривой III через реактор при температуре гидрирования бензола (184°) в течение 5—6 минут была пропущена струя азота (300 мл) для удаления водорода, бензола и циклогексана из объема реактора. Затем катализатор был оставлен при комнатной температуре в течение 10,5 часов в атмосфере азота. После этого в результате гидрирования бензола получена кривая IV с нисходящей ветвью. Таким образом, если катализатор после гидрирования на нем бензола даже просто хранить в атмосфере азота при комнатной температуре, активность его оказывается возросшей, а в процессе гидрирования вновь снижается. Все это, конечно, указывает на то, что наблюдаемая при гидрировании бензола дезактивация катализатора, являющаяся обратимой, вызывается не тем, что гидрирование происходит заранее растворенным в катализаторе водородом. 4) Был проделан еще один опыт, исходя из следующих соображений. Если большая скорость гидрирования (и следовательно активность катализатора) в начальной стадии испытания катализатора, до установления постоянной скорости гидрирования (постоянной активности), происходит за счет растворенного водорода, то необходимо, чтобы растворимость водорода в никеле достигала 50—100 мл на г при 180—200°. Из литературных данных известно, что различные образцы никеля и никелевых катализаторов (за исключением скелетных) поглощают не более 2 мл водорода на 1 г. Если в наших условиях происходит очень большое растворение водорода в никеле, около 50—100 мл на г, то последнее можно было бы определить растворением оводороженного никелевого катализатора в кислоте и определением количества выделяющегося при этом водорода (V_v). Определив количество растворенного никеля и выделившегося за счет его растворения в кислоте водорода (V_x), можно было бы по разности $V_v - V_x = V_{\text{раств.}}$ найти количество растворенного в никеле водорода.

* Это необходимо было сделать еще и для того, чтобы удалить с поверхности катализатора циклогексан и бензол, если падение активности обуславливается ими.

** Инертные газы очищались отстаиванием над раствором пирогаллала.

Опыт был поставлен следующим образом. Специальная порция формиата никеля была обычным способом восстановлена при $\sim 250^\circ$ в течение 2 часов и затем выдержана в струе водорода при 200° в течение 5 часов. После этого реактор был удален из печи и с помощью каучуковой трубки присоединен к специальному приборчику, наполненному разбавленной серной кислотой. Струя водорода через реактор пропусклась в приборчик с серной кислотой, служившей для растворения никеля. Таким образом из приборчика был вытеснен воздух, а затем, не прекращая струи водорода, к нему присоединили газовую бюретку. После этого реактор, содержащий, как и вся система, водород, был отпаян от установки, и находящийся там никель пересыпан в серную кислоту. В таких условиях окисление никеля или сгорание водорода, находящегося в никеле, было исключено. После растворения всего никеля был измерен общий объем собранного водорода, затем путем определения по Чугаеву установлено количество растворенного никеля. После введения всех необходимых поправок и приведения объема собранного водорода к нормальным условиям оказалось, что объем собранного водорода равен 312,0 мл вместо требуемых по расчету 316,4 мл в расчете на водород, который должен был выделиться за счет растворения никеля в кислоте. Учитывая точность наших измерений и анализа, следовало, что наш образец оводороженного никелевого катализатора не содержал каких-либо заметно больших количеств растворенного водорода. Таким образом, мы пришли к окончательному убеждению, что высокие начальные скорости гидрирования бензола на никеле не могут быть объяснены тем, что гидрирование происходит за счет растворенного водорода.

Оставалось второе допущение, а именно: понижение активности никеля в процессе гидрирования бензола вызывается медленной адсорбцией бензола и циклогексана, образующегося при гидрировании бензола. При пропускании через реактор струи водорода или инертных газов или хранении катализатора в их атмосфере вследствие понижения в системе давления паров циклогексана и бензола последние десорбируются с поверхности катализатора, в результате чего активность катализатора вновь восстанавливается.

Был проведен еще ряд опытов, чтобы окончательно убедиться в сказанном. Эти опыты или их результаты описываются ниже.

1. После того, как в процессе гидрирования была достигнута постоянная активность катализатора (постоянный % гидрирования, равный 26), при непрерывном пропускании смеси водорода и паров бензола через реактор последний был удален из печи. Затем пропускание смеси водорода и паров бензола через реактор продолжалось в течение 25 минут уже при комнатной температуре, после чего выходное отверстие реактора было закрыто, а катализатор оставлен в атмосфере смеси водорода и паров бензола. При этом реактор был подключен к источнику водорода так, что туда мог натекать водород. Через 10 часов реактор был опущен в нагретую до 184°

печь, и начато гидрирование бензола при пропускании обычной смеси $\text{H}_2 : \text{C}_6\text{H}_6 = 4 : 1$. Полученный результат выражен кривой I рисунка 3.

Первые капли конденсата, собранные в этом опыте, представлял чистый циклогексан, образовавшийся при длительном хранении паров бензола и водорода над катализатором при комнатной температуре. Таким образом, начальная высокая активность катализатора является кажущейся. Как только этот циклогексан был удален из реактора, проценты гидрирования резко снизились и достаточно быстро установились на постоянном уровне. Таким образом, в этом случае активность катализатора быстро стабилизировалась. Следовательно в результате хранения катализатора в атмосфере бензола, циклогексана и водорода повышение активности катализатора не происходит, в то время как в тех же условиях в атмосфере только водорода (или инертного газа) повышение активности катализатора имеет место. Это означает, что когда катализатор сохраняется в атмосфере паров бензола и циклогексана, то вследствие большого давления их паров адсорбированные на поверхности катализатора бензол и циклогексан не могут десорбироваться, а поэтому активность катализатора не повышается.

2. После изложенного была сделана попытка выяснить вопрос, — какое из двух веществ — циклогексан или бензол — играет основную роль в постепенном, но обратимом понижении активности никелевого катализатора во время гидрирования бензола. С этой целью были проведены два опыта: один с обычной смесью $\text{H}_2 : \text{C}_6\text{H}_6 = 4 : 1$, другой со смесью водорода, бензола и циклогексана, причем отношение $\text{H}_2 : (\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}) = 4 : 1$, а $\text{H}_2 : \text{C}_6\text{H}_6 : \text{C}_6\text{H}_{12} = 4 : 0,79 : 0,21$. Ниже приводится описание этих опытов.

На одном образце формиатного никелевого катализатора после хранения его в атмосфере водорода при комнатной температуре в течение ночи было произведено гидрирование бензола при 200° , $V_{\text{H}_2} = 1,50$ л/ч и при смеси обычного состава $\text{H}_2 : \text{C}_6\text{H}_6 = 4 : 1$. При этом получена обычная для таких случаев нисходящая кривая активности катализатора. Постоянные проценты гидрирования, соответствующие горизонтальной ветви кривой, оказались равными 24,9 (кривая I, рис. 4). После этого катализатор был оставлен при комнатной температуре в атмосфере водорода, затем при 200° был обработан в струе водорода, и при этой же температуре начато гидрирование при пропускании через реактор смеси водорода, бензола и циклогексана в отношении $\text{H}_2 : \text{C}_6\text{H}_6 : \text{C}_6\text{H}_{12} = 4 : 0,79 : 0,21$. Полученные при этом данные, представленные в виде кривой II рисунка 4, очень любопытны. Из этой кривой видно, что при введении в реакционную смесь циклогексана скорость гидрирования (активность катализатора) значительно быстрее стабилизируется, чем при исходной смеси, не содержащей циклогексана. Это является прямым указанием на то, что основную роль в обратимом понижении активности никелевого катализатора в процессе гидрирования бензола играет циклогексан. Кривая II рисунка 4 не

выражает истинных процентов гидрирования, т. к. эти „проценты гидрирования“ включают в себя также циклогексан, составляющий 21% в исходной смеси $C_6H_6 + C_6H_{12}$. Как видно из кривых I и II рисунка 4, проценты гидрирования бензола при гидрировании его в отсутствие циклогексана в исходной смеси были равны 24,9 (кривая I, рис. 4). В том же случае, когда исходная смесь содержала циклогексан (21% смеси углеводородов $C_6H_6 + C_6H_{12}$), конечные проценты гидрирования составляли 45%. Следовательно увеличение количества циклогексана в углеводородах, выходящих из реактора, составляет 24%. Это указывает на то, что в обоих случаях—и в отсутствие циклогексана и в его присутствии—в единицу времени гидрируется практически одинаковое количество бензола.

По-видимому, в известной области давления паров циклогексана доля поверхности никеля, занятая циклогексаном, не меняется и выходит из поля действия, а так как предварительная обработка никелевого катализатора водородом при температурах гидрирования, по нашим данным, не влияет на скорость гидрирования, то следует допустить, что вторая часть поверхности насыщена бензолом и на этой-то поверхности и происходит гидрирование. С этой точки зрения при данной температуре в определенной области давлений бензола (следовательно и циклогексана) скорость гидрирования бензола на формиатном никелевом катализаторе должна подчиняться нулевому порядку. Хотя при рассмотрении некоторых вопросов кинетики гидрирования бензола на никеле мы еще вернемся к этому, однако заметим, что скорость гидрирования бензола на ацетатном никеле не подчиняется нулевому порядку, а, судя по изменению времени контактирования участников реакции, на формиатном никеле она очень близка к нулевому порядку.

В ы в о д ы

1. Повышение активности никелевого катализатора после постепенного уменьшения ее при постоянном режиме гидрирования бензола может быть достигнуто не только пропусканием над катализатором струи водорода в течение трех и более часов при температурах гидрирования, лежащих в пределах 120—230° (см. [1, 2] и рис. 2), но также: а) при хранении катализатора в атмосфере водорода в условиях комнатной температуры в течение 3—4 и более часов, б) при длительном пропускании над катализатором струи аргона или азота при 184° (повышенных температурах вообще) и в) в результате хранения катализатора в атмосфере азота или какого-либо инертного газа при комнатной температуре.

2. Специальным опытом по растворению никелевого катализатора, длительно обработанного водородом при температуре гидрирования бензола, показано, что он не содержит сколько-нибудь заметных количеств водорода по сравнению с приведенными в литературе

(за исключением скелетных), чем можно было бы объяснить повышенную активность его в начальный период гидрирования.

3. Восстановление активности никелевого катализатора, дезактивированного при постоянном режиме гидрирования бензола, не происходит, если катализатор сохранять в атмосфере смеси водорода и паров бензола и циклогексана при комнатной температуре.

4. Показано, что при введении в исходную реакционную смесь циклогексана ($H_2 : C_6H_6 : C_6H_{12} = 4 : 0,79 : 0,21$) нисходящая часть кривой активности практически исчезает, что указывает на резкое влияние циклогексана на характер изменения активности никелевого катализатора в процессе гидрирования бензола.

5. Постепенное обратимое снижение активности никелевого катализатора в процессе гидрирования бензола при постоянном режиме связано в основном с медленным поглощением образующегося при этом циклогексана. Последний блокирует часть поверхности катализатора и выводит ее из сферы действия.

При резком снижении давления паров углеводородов над катализатором (продуванием через реактор водорода, аргона, азота или хранением катализатора в атмосфере этих газов и т. д.) циклогексан медленно десорбируется с поверхности никелевого катализатора, в результате чего активность катализатора снова восстанавливается.

Ереванский политехнический институт

им. К. Маркса

Кафедра общей и аналитической химии

Поступило 4 VI 1959

Ս. Հ. ԱՆՍԵՂՅԱՆ

ԲԵՆԶՈՒԻ ՀԻԴՐՄԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ՆԻԿԵԼԻ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հաղորդում I

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հեղինակի նախկին աշխատանքներում պարզված էր, որ մետաղական նիկելի կատալիզատորի ակտիվությունը հաստատուն պայմաններում (t° , $H_2 : C_6H_6$, $H_2 + C_6H_6$ արազությունը) բնորոշ հիդրման ժամանակ աստիճանաբար նվազում է և հասնում կայուն մեծության: Այս պայմաններում ղեզակտիվացած նիկելի նախկին ակտիվությունը լրիվ վերականգնվում է նիկելը ջրածնի հոսքով երկարատև մշակելիս: Նիկելի կատալիզատորի ակտիվության նշված դարձելի փոփոխության պատճառները լրիվ պարզված չէին և այժմ ենթարկվել են մանրամասն ուսումնասիրության: Ենթադրվել է, որ նկարագրված երևույթը կարող է ունենալ երկու պատճառ. 1) Նիկելի կատալիզատորը պարունակում է ջրածին, որն արագացնում է բնորոշ հիդրումը. հիդրման պրոցեսում կատալիզատորում պարունակվող ջրածինը ծախսվում է և կատալիզատորի ակտիվությունն, աստիճանաբար նվազելով, հասնում է կայուն մեծու-

թյան: Եթե կատալիզատորը մշակվի ջրածնով, նա կկլանի ջրածին և նրա ակտիվությունը կվերականգնվի: Նիկելի կատալիզատորի ակտիվությունն անկումը մինչև որոշ մեծություն կարելի է բացատրել նկարագրված ձևով, եթե նիկելը պարունակեր մոտ 100 մլ ջրածին: Փորձով ցույց է տրված, որ մեր ուսումնասիրած նիկելը պարունակում է ջրածին համեմատաբար չնչին քանակով: Այսպիսով այս առաջին ենթադրությունն ինքն իրեն վերանում է: 2) Նիկելի կատալիզատորի ակտիվությունը նվազում է բենզոլի հիդրման ժամանակ, որովհետև բենզոլը և հատկապես ռեակցիայի ժամանակ գոյացող ցիկլոհեքսանը հետզհետե ադսորբվում են, ծածկում են կատալիզատորի մակերեսի որոշ մասը և այդպիսով կատալիզատորի ակտիվությունն աստիճանաբար նվազում է ու հասնում ինչ-որ կայուն մեծության: Դեզակտիվացված կատալիզատորի ակտիվությունը կարելի է վերականգնել, եթե նրա մակերեսից հեռացվեն ադսորբված բենզոլը և ցիկլոհեքսանը՝ կատալիզատորը մշակելով ջրածնի, արգոնի, ազոտի (կամ այլ իներտ գազի) հոսանքով կամ կատալիզատորը նշված գազերի միջավայրում պահելով: Փորձով ցույց է տրված, որ դեզակտիվացված կատալիզատորի ակտիվությունը նշված պայմաններում իրոք վերականգնվում է (քանի որ այդ պայմաններում բենզոլի և ցիկլոհեքսանի գոլորշիների ճնշումը նվազում է և նրանք ենթարկվում են ադսորբցիայի): Փորձով ցույց է տրված, որ դեզակտիվացված նիկելը ջրածնի, բենզոլի և ցիկլոհեքսանի միջավայրում պահելիս չի ակտիվանում: Ցույց է տրված նաև, որ ակտիվ նիկելի կատալիզատորի վրա հիդրման համար ջրածնի և բենզոլի հետ նաև ցիկլոհեքսանի գոլորշիներ թողնելիս կատալիզատորի ակտիվությունը կարճ ժամանակում հասնում է կայուն վիճակի: Ուրեմն նիկելի կատալիզատորի ակտիվությունը բենզոլի հիդրման ժամանակ նվազում է հիմնականում շնորհիվ ցիկլոհեքսանի ադսորբցիայի և դեզակտիվացված նիկելի ակտիվությունը վերականգնվում է վերը նշված պայմաններում՝ շնորհիվ ցիկլոհեքսանի դեսորբցիայի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, Кандидатская диссертация. ГИВД, Ленинград, 1935, 167.
2. А. А. Алчуджан, А. А. Введенский, ЖОХ 18, 261 (1948).
3. А. А. Алчуджан, А. А. Введенский, А. В. Фрост, ЖОХ 18, 268 (1948).
4. В. Р. Жаркова, А. В. Фрост, ЖОХ 2, 534 (1932).
5. А. А. Алчуджан, А. В. Фрост, ЖФХ 28, 1008 (1952).
6. R. N. Pease, R. B. Purdum, J. Am. Chem. Soc. 55, 3109 (1933).
7. А. А. Введенский, Бюллетень ГИВД 4, 1937.
8. М. Ильинский, Вег. 17, 2581 (1894); В. И. Алексеев, Курс качественного химического полумикрoанализа. Госхимиздат, Москва, 1952, 276.
9. См., например, А. М. Дымов, Технический анализ руд и металлов. Металлургиздат, Москва, 1949, 409.
10. Fischer, Pogg. Ann. 71, 545 (1847); Яворский, С. 144, 1 (1898); Л. Кертман, Курс качественного анализа. ОНТИ, Москва, 1937, 478.
11. Д. П. Добычин, С. З. Рогинский, Т. Ф. Целлинская, ЖФХ 13, 1367 (1939).
12. А. А. Алчуджан, А. А. Введенский, ЖОХ 18, 416 (1946).
13. А. А. Алчуджан, А. А. Введенский, ЖОХ 18, 420 (1946).