

А. А. Алчуджан

Изучение металлического никеля и никеля на окиси алюминия как катализаторов гидрирования

Сообщение II. Генезис и активность катализаторов, полученных
из ацетата никеля

Давно было известно влияние температуры восстановления окислов и солей на активность получающихся катализаторов. В настоящее время также известно, что если исходное для приготовления катализатора вещество (соли, окислы) восстановить при разных объемных скоростях водорода или другого восстановителя, то получающиеся катализаторы могут обладать различной активностью.

При изучении нами [1] металлического никелевого катализатора, приготовлявшегося восстановлением ацетата никеля водородом, было установлено, что по мере увеличения объемной скорости водорода во время восстановления активность получающегося катализатора в отношении реакции гидрирования бензола возрастает, достигает максимума и затем снова уменьшается. Результаты этой работы приведены на рисунке 1, где по оси абсцисс отложены объемные скорости водорода, а по оси ординат проценты гидрирования бензола при указанных температурах.

Указанное явление было изучено следующим образом. Раствор азотнокислого никеля обрабатывался содой. Осадок многократной декантацией был промыт до исчезновения щелочной реакции и затем растворен в уксусной кислоте. Образовавшийся уксуснокислый никель был выкристаллизован из раствора путем выпаривания последнего, отделен от маточного раствора и высушен на водяной бане. Из порошка этой соли были изготовлены цилиндрики, которые высушивались при 110°C. Полученный препарат содержал 33% металлического никеля. Каждый раз 3г этого препарата восстанавливались при 240° в указанной в таблице 1 последовательности.

Перед каждым испытанием активности катализатор в течение 16—20 часов выдерживался при температуре испытания при пропускании струи водорода. В перерывах между испытаниями катализатор также находился в струе водорода.

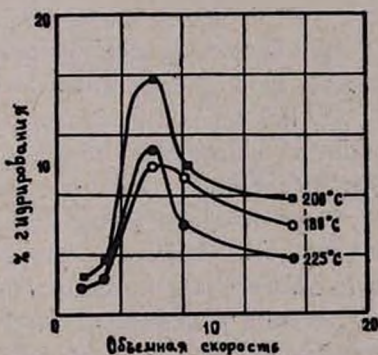


Рис. 1.

Активность катализатора устанавливалась по скорости гидрирования бензола, которая изучалась струйным методом. При этом через реактор с катализатором пропусклась смесь водорода с парами бензола при общем атмосферном давлении и $H_2:C_6H_6=4:1$. За меру скорости гидрирования принимались проценты гидрирования бензола, которые были определены при нескольких температурах. Тогда не было найдено приемлемого объяснения того факта, что активность полученных никелевых катализаторов при все повышающихся скоростях водорода проходит через максимум.

Таблица 1

№ Катализатора	Скорость водорода в л/ч во время восстановления	Продолжительность восстановления в сутках
I	0,15	13
II	0,60	6
III	0,80	5
IV	1,50	4
V	0,30	12

Со времени указанного нами исследования Рогинский опубликовал ряд работ, в которых развивал „теорию пересыщения“ [2]. По этой теории, чем более пересыщенным является катализатор, тем он должен быть более активным.

С точки зрения указанной теории, главную роль при приготовлении катализаторов играют топохимические стадии, сопро-

вождающиеся выделением новых твердых фаз.

Пересыщение генетической реакции образования катализатора рассчитывается по уравнению:

$$\Delta\phi = -RT \ln \frac{K_p}{\pi},$$

где $\Delta\phi$ — изменение свободной энергии при $P = \text{Const}$,

K_p — константы равновесия,

π — концентрационное произведение в условиях генезиса.

Не останавливаясь на этой общеизвестной теории более подробно, укажем на два положения, вытекающие из нее:

1. Если реакция выделения твердой фазы, служащей катализатором, производится при все более и более низких давлениях газобразных продуктов этой реакции и при этом пересыщение реакции все более и более возрастает, то активность получающихся при этом катализаторов также должна все более и более возрастать (и может быть, достигнуть некоторого предела). Понижения давления продуктов реакции можно достигнуть или откачкой их, или увеличением скорости струи одного из участников реакции (например, водорода, часто применяемого как восстановитель), или каким-либо другим способом.

2. Если при повышении температуры реакции выделения твердой фазы, служащей катализатором, одновременно растет пересыщение реакции, то должна возрастать также активность получающихся при этом катализаторов.

С этой точки зрения при восстановлении ацетата никеля при всех больших и больших объемных скоростях водорода активность получающихся никелевых катализаторов должна возрастать и не убывать после этого, что имело место в нашем случае (см. рис. 1).

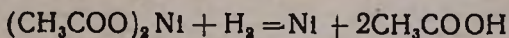
В данной статье изложен новый материал по изучению связи между генезисом и активностью никелевых катализаторов, получающихся из ацетата никеля. Полученные данные рассмотрены с точки зрения „теории пересыщения“ Рогинского.

Изменение свободной энергии реакции восстановления ацетата никеля

При восстановлении ацетата никеля в струе водорода нами получен конденсат, представляющий собой очень концентрированный раствор уксусной кислоты, что подтверждали: 1) характерный и очень сильный запах, 2) отсутствие в растворе альдегидов (по реакции на фуксин-сернистую кислоту), 3) отсутствие кислот, например щавелевой, могущих окислиться при подкислении раствора серной кислотой и титровании ее в горячем состоянии 0,1 н. раствором перманганата калия, 4) отсутствие муравьиной кислоты [3] (раствор после нейтрализации содой и приливания к нему насыщенного на холоду раствора ацетата натрия при температуре водяной бани не реагировал с 0,2 н. раствором перманганата калия), 5) точная нейтрализация 25 мл раствора и перевод содержащейся в нем кислоты в соль (выделенную выпариванием раствора и высушенную при 110—120°). Вес соли 1,2682 г, вместо 1,2567 г, из расчета на уксусную кислоту (при нейтрализации израсходовано 163,5 мл 0,0980 раствора едкого натра).

В ряде случаев, при восстановлении ацетата при 240, 282, 303°, собранный конденсат титровался щелочью. Количество уксусной кислоты в разных случаях составляло от 71 до 74% от теоретически возможного.

Таким образом, процесс восстановления ацетата никеля водородом в основном протекает по уравнению:



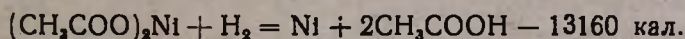
Изменение свободной энергии реакции образования никеля из его ацетата нами было рассчитано согласно этому уравнению.

Непосредственных данных по теплоте образования ацетата никеля нет. По этой причине указанная величина нами определена приближенно, по разностям теплот образования солей различных двухвалентных металлов, но одной и той же кислоты.

Теплоты образования соответствующих солей взяты из справочных данных [4] и приведены в таблице 2.

Теплота образования CH_3COOH (пар.) равна 112,64 ккал/г-мол [5].

По этим величинам находим:



Изменение числа молей в этой реакции $\Sigma \nu = -1$; принимая условные химические константы: $C_{H_2} = 1,6$ и $C_{CH_3COOH} = 3$, найдем $\Sigma \nu_c = 1,6 - 2 \cdot 3 = -4,4$.

Таблица 2

Теплоты образования солей двухвалентных металлов и рассчитанная на их основе приближенная величина теплоты образования ацетата никеля, ккал/г-мол

	Ni ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Mn ⁺⁺
(Cl ⁻) ₂	75	99,55	53,4	112,7
SO ₄ ⁻⁻	216	233,4	184,7	251,2
(J ⁻) ₂	22,4	49,8	4,8	49,8
(Br ⁻) ₂	53,4	78,4	34,0	91,0
(NO ₃ ⁻) ₂	101,5	—	73,1	134,9
(CH ₃ COO ⁻) ₂	—	261,1	216,4	272,0
ΔC_p	—	-23,59	+23,66	-34,26
Q _f (CH ₃ COO) ₂ Ni	—	237,51	240,06	237,74
Q _f (CH ₃ COO) ₂ Ni	среднее 238,44 ккал/г-мол			

По этим данным на основании приближенного уравнения Нернста были рассчитаны константы равновесия:

$$\lg K_p = \frac{-Q}{4,571 T} + \Sigma \nu \cdot 1,75 \lg T + \Sigma \nu_c = \frac{13160}{4,571 T} - 1,75 \lg T - 4,4$$

Пользуясь полученными константами, определяем $\Delta \phi$ по уравнению.

$$\Delta \phi = -RT \ln \frac{K_p}{\pi}, \quad \text{где} \quad \pi = \frac{\pi_{H_2}}{\pi_{CH_3COOH}}$$

Соответствующие данные приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3

t°C	T	lg K _p	K _p	$\Delta \phi$ P=1 атм, смесь стехио- метрическая
240	513	4,17	1,5 · 10 ⁻⁴	8687
262	535	4,09	1,2 · 10 ⁻⁴	9247
282	558	5,99	9,6 · 10 ⁻⁵	9870
300	573	5,79	6,2 · 10 ⁻⁵	10700

Согласно „теории пересыщения“ и исходя из приведенных расчетов, следует ожидать, что: а) по мере повышения температуры восстановления ацетата никеля активность получающихся катализаторов

должна возрастать; б) то же самое должно происходить при увеличении скорости струи водорода во время восстановления ацетата никеля.

Таблица 4

Значение Δf для 240°C и различных p_{H_2} и p_{CH_3COOH} ; $P_{об.} = 1$ атм.

p_{H_2}	p_{CH_3COOH}	Δf
0,33	0,67	8687
0,50	0,50	9778
0,70	0,30	11190
0,80	0,20	12120
0,90	0,10	13650

Экспериментальная часть

Методика изучения активности никелевых катализаторов, исходные продукты и катализатор были прежними [6].

Активность катализаторов нами изучалась струйным методом и поэтому мы имели возможность следить за ее изменениями во времени при постоянном режиме гидрирования бензола. Это важное обстоятельство, так как за счет происходящих адсорбционных процессов на катализаторе скорость реакции и, следовательно, активность катализатора в процессе осуществляемой на нем реакции может установиться не сразу на постоянном уровне, а, как уже показано [7, 8], лишь через некоторое время. Эту постоянную активность, если она воспроизводима*, и следует учесть при изучении генезиса и активности катализатора.

Результаты изучения генезиса и активности катализаторов, полученных восстановлением ацетата при 240, 268, 282 и 303°C

В данной серии опытов каждый раз брались 2,7 г ацетата никеля. Восстановление производилось при скорости струи водорода $V_{H_2} = 1,50$ л/ч в продолжении 4 часов. В течение последних 30 минут производилось улавливание паров при помощи ловушки, содержащей твердый едкий натр и пятиокись фосфора, которое неизменно указывало на то, что восстановление в течение этого времени заканчивалось (постоянство веса ловушки в пределах точности взвешивания на аналитических весах). Не прерывая струи водорода, температура печи доводилась до 200°, и начиналось гидрирование бензола при $V_{H_2} = 1,00$ л/ч и $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$. Гидрирование производилось последова-

* Понятно, что если активность катализаторов оказывается неустойчивой и невоспроизводимой и причины этого неизвестны, то сравнение их во многих случаях является вообще бесцельным.

тельно при нескольких температурах, при каждой температуре до установления постоянных процентов гидрирования, как это изображено на рисунке 2 в статье [6]. Проверочные опыты при 200° указывали на практическое постоянство активности катализаторов.

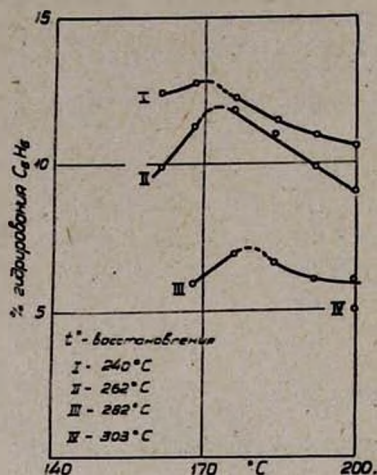


Рис. 2. Кривые изменения активностей никелевых катализаторов, полученных восстановлением ацетата никеля при: I — 240; II — 268; III — 282; IV — 303° (одна точка). Скорость струи водорода при получении катализатора $V_{H_2} = 1,50$ л/ч. Условия гидрирования бензола: $V_{H_2} = 1,0$ л/ч и $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$.

Это совпадает с ранними наблюдениями [7], согласно которым температура максимальной активности после спекания готового катализатора и, таким образом, снижения активности его повысилась на 25—30°; 3) как видно из кривых I, II, III и точки IV рисунка 2, по мере повышения температуры восстановления ацетата никеля активность получающихся катализаторов уменьшается. Этот факт не согласуется с выводами из теории пересыщения. Как нами показано, Δf реакции восстановления ацетата никеля по мере повышения температуры возрастает (см. табл. 3); согласно этой теории, вместе с этим должна возрастать и активность.

О характере изменения активности (при постоянном режиме гидрирования) свежеприготовленных при разных температурах катализаторов

Интересным является характер изменения активности (при постоянном режиме гидрирования) свежеприготовленных катализаторов при первом испытании, непосредственно после их приготовления. Соответствующие кривые приведены на рисунке 3.

Результаты серии опытов на катализаторах, полученных восстановлением ацетата никеля при 240, 268, 282 и 303°, приведены на рисунках 2 и 3. Испытание катализаторов, полученных при 303° произведено только при 200°.

Кривые I, II, III и точка IV рисунка 2 представляют результаты испытаний активности катализаторов, производившихся в порядке понижения температуры, при 200, 192, 184, 176, 168 и 161°, за исключением катализатора, полученного при 303°.

Из рассмотрения этих данных видно, что: 1) кривые изменения активности никелевых катализаторов в зависимости от температуры гидрирования бензола имеют максимум. Это явление было установлено нами совместно с Введенским и ранее [7], однако тогда уменьшение активности достигалось спеканием готового катализатора при повышенной температуре; 2) по мере повышения активности катализаторов максимальная активность сдвигается в сторону низких температур.

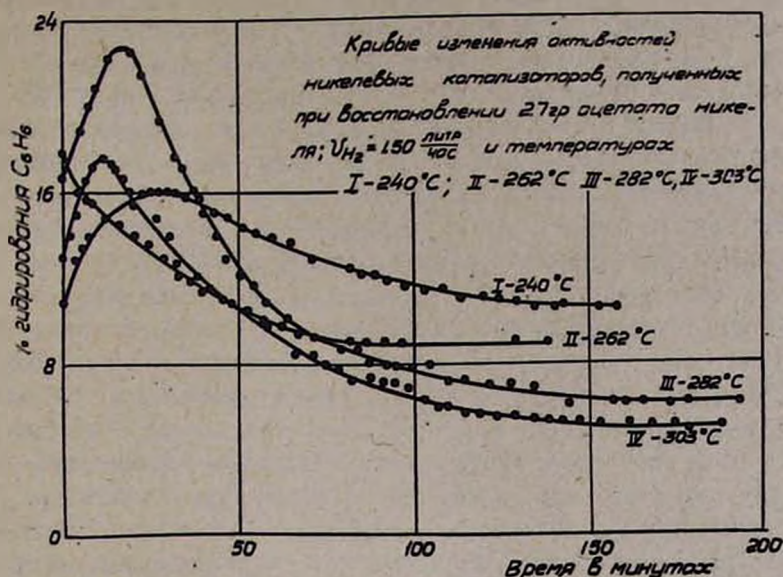


Рис. 3. Кривые испытания активности никелевых катализаторов, полученных при различных температурах из ацетата никеля. Условия изучения активности: $t^\circ = 200^\circ$; $V_{H_2} = 1,0 \text{ л/ч}$; $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$.

Они представляют результат испытания только что рассмотренных катализаторов при 200° , непосредственно после их получения. Вслед за этим катализаторы были испытаны при других температурах (см. рис. 2), а затем, не прерывая гидрирования, вновь при 200° . При этом было установлено, что активность катализаторов практически сохранялась постоянной, т. е. проценты гидрирования соответствовали горизонтальным участкам кривых рисунка 3.

Рассмотрим особенности кривых рисунка.

1. В работах автора совместно с Введенским и Фростом [8] после получения из ацетата никеля катализатора последний длительное время выдерживался при температуре гидрирования в атмосфере водорода, и лишь потом изучалась его активность. При этом было установлено, что активность катализатора* с самого начала испытания постепенно снижалась и лишь через некоторое время устанавливалась на постоянном уровне (см. рис. 1 в статье [6]).

В данной работе испытание катализаторов производилось непосредственно после окончания восстановления ацетата никеля; как правило (за исключением одного случая), активность катализатора сначала возрастает, достигает максимума и лишь затем длительное время уменьшается и наконец становится постоянной.

Чем же можно объяснить начальный подъем кривых активностей никелевых катализаторов?

* Здесь и далее имеются в виду проценты гидрирования.

а) Этот подъем нельзя объяснить тем, что в этот начальный период испытания катализатор продолжает довосстанавливаться. Это вытекает из того, что нами специально было установлено время, необходимое для восстановления ацетата никеля как при 240° , так и при более высоких температурах, и, кроме того, каждый раз полнота его восстановления проверялась, как уже было описано. Далее, подъем кривой активности наблюдается как для катализатора, восстановленного при 240° , так и восстановленных при 282 и 303° , хотя продолжительность восстановления при 240 и 303° была одинаковой.

б) Можно было бы полагать, что в результате восстановления ацетата образуются обе модификации никеля— α и β . В процессе гидрирования α -никель переходит в β -никель, поскольку рентгенографически было установлено, что наши катализаторы состоят из β -никеля. Вследствие перехода α -Ni в процессе гидрирования в β -Ni активность катализатора возрастает. Однако по единственным данным, которые существуют в этом отношении, α -(гексагональный)никель переходит в β -(кубический)никель в пределах 175 — 250° , а выше 250° устойчив β -никель [9, 10]. Но нами никелевые катализаторы были получены не только при 240° , но также при 282 и 303° . В этих условиях должен был получаться только кубический никель, однако и в этих случаях имеет место начальный подъем активности. Следует оговориться, что в атмосфере водорода область устойчивости различных форм никеля, возможно, может быть и иной, и появлению α -Ni, может быть, способствует наличие водорода во время образования металлического никеля.

в) Третье объяснение может заключаться в допущении, что так как поверхность катализатора во время восстановления покрывается водородом, а в процессе гидрирования катализатор соприкасается с бензолом и циклогексаном, то происходит перераспределение этих веществ и водорода на поверхность никеля. При определенной стадии этого перераспределения активность катализатора может достигнуть максимума. Но это противоречит тому твердо установленному факту, что если никелевый катализатор в течение приблизительно трех или более часов обработать водородом, то его активность начинает снижаться с самого начала гидрирования бензола и затем достигает постоянства, как показано ранее [6 и 8].

г) Возможно, в процессе восстановления ацетата частично образуется гидрид никеля или в общем твердый раствор водорода в никеле (фаза внедрения), не обладающий или обладающий невысокой каталитической активностью в отношении гидрирования бензола. С течением времени, а может быть также вследствие изменения температуры (восстановление ацетата никеля производилось при 240 — 303° , а гидрирование при 200°) этот гидрид может разрушаться, что сопровождается повышением активности катализатора. А так как активность никелевого катализатора, предварительно обработанного водородом, в процессе гидрирования бензола вообще снижается, то эти два фактора и могут привести к максимуму активности, наблюдавшемуся нами.

Это объяснение нам кажется наиболее вероятным.

Следует подчеркнуть, что описанная здесь картина изменения активности свежеполученного никелевого катализатора, когда на кривой „активность—время“ наблюдается максимум, имеет место и в случае катализаторов, полученных из формиата или оксалата никеля*.

2. Обратимся к обсуждению другого вопроса, который вытекает из рассмотрения кривых рисунка 3. Из этого рисунка видно, что активность катализатора III, полученного восстановлением ацетата при 282° , в течение продолжительного гидрирования являлась более высокой, чем катализатора I, полученного при 240° . Однако активность катализатора III с течением времени снижается более резко, чем катализатора I, и при стационарной активности катализатор III оказывается менее активным, чем I. То же самое относится к паре катализаторов III и II, полученных восстановлением ацетата при 282° и 262° соответственно. Таким образом, катализатор III в начальных стадиях испытания является более активным, чем катализаторы II и I, хотя первый получен при 282° , а последние при 262° и 240° , в последних же стадиях испытания, когда катализаторы достигли постоянной активности, имеет место обратное отношение. Аналогичная картина обнаруживается при сравнении активностей катализаторов IV и II. Эти соотношения приведены в таблице 5, где также включены величины кристаллов и зерен катализаторов, определенные рентгенографически и электрономикроскопически.

Приведенные соотношения между начальными и конечными активностями катализаторов, полученных при различных температурах восстановления ацетата, говорят о сложной связи между генезисом и активностью катализаторов, между качеством поверхности и их каталитической активностью. Действительно, если учесть начальные активности изученных нами катализаторов, то можно сказать, что активность катализаторов растет с повышением температуры восстановления ацетата никеля (учитывая катализаторы, восстановленные при 240° , 262° и 283°), что согласуется с выводом из теории пересыщения. Но если принять во внимание конечные, стабильные активности, то с повышением температуры восстановления ацетата никеля активность катализаторов снижается, что противоречит этой теории. Это противоречие можно объяснить так: как показано нами [6], в процессе гидрирования бензола на никеле бензол и, особенно, образовавшийся циклогексан блокируют поверхность катализатора, вследствие чего его активность (скорость гидрирования бензола) постепенно уменьшается и через некоторое время достигает постоянного уровня. Такое понижение активности никелевого катализатора при гидрировании бензола не является следствием необратимой „порчи“ катализатора, ибо, как показано ранее [6, 8], активность дезактивированного

* Эти работы будут изложены в последующих статьях.

Таблица 5

Изменение максимальных и конечных активностей никелевых катализаторов, полученных при различных температурах восстановления ацетата.
Условия испытания активности катализаторов: $V_{H_2} = 1,00$ л/ч; $H_2 : C_2H_5COOH = 4 : 1$; $t^\circ = 200^\circ$

Т. восст. ацетата никеля в $^\circ C$	Активность катализатора в % гидрирования		Отнош. активности максим. конеч.	Размеры кристаллов катализатора в $\text{\AA}$	Размеры зерен катализатора в $\text{\AA}$
	максим.	конечн.			
240	16	11,2	1,4	750	2100
262	18	8,5	2,1	640	3200
283	23	6,0	3,3	630	3900
303	17	4,8	3,5	610	3200

в процессе гидрирования бензола никелевого катализатора легко можно восстановить пропуская над катализатором водорода, аргона и т. д., уносящих с поверхности катализатора блокировавшие его бензол и циклогексан. Из всего этого можно заключить, что по мере повышения температуры восстановления ацетата никеля получают все более и более активные катализаторы* в соответствии с „теорией пересыщения“. На это указывают максимальные активности катализаторов, которые растут с повышением температуры восстановления ацетата. Вместе с тем, чем выше температура восстановления ацетата никеля и, следовательно, чем более „энергетически пересыщены“ и „активны“ получающиеся при этом катализаторы, тем сильнее они подвергаются блокировке бензолом и циклогексаном и тем менее их конечная, устойчивая активность.

Все это говорит о том, что теория приготовления катализаторов должна учитывать специфику взаимодействия участников реакции с катализатором, предназначенным для ускорения данной реакции.

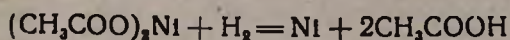
Несколько слов о результатах рентгенографического и электроно-микроскопического изучения никелевых катализаторов, полученных из ацетата никеля [11]. Как показано в таблице 5, размеры первичных кристаллитов никеля, полученных при все более и более высоких температурах восстановления ацетата никеля, практически постоянны, за исключением никеля, полученного при 240° . Во всяком случае с увеличением температуры восстановления ацетата не наблюдается тенденции к увеличению размеров первичных кристаллитов образующихся при этом никелевых катализаторов. Скорее такую тенденцию проявляют размеры зерен кристаллов. И если уменьшение конечных активностей катализаторов по мере повышения температуры восстановления ацетата никеля можно было бы связать с укрупнением зерен катализаторов, то, исходя из размеров как первичных кристаллитов, так и зерен катализаторов, нельзя объяснить возрастание начальных

* Конечно, это должно иметь место до определенной температуры восстановления, когда еще за счет повышения температуры не происходит, в заметной степени, спекание катализатора.

активностей и тем более изменение отношений начальной активности катализатора к его конечной активности. Это отношение для катализатора, полученного при 240°, составляет 1,4, для полученного при 282°—3,5. Отсюда следует сделать вывод, что если размеры первичных кристаллитов очень значительны, то изменение активностей катализаторов, получающихся при различных условиях, нельзя непосредственно связать с размерами кристаллитов, определенных рентгенографическим путем.

В ы в о д ы

1. Установлено, что реакция восстановления ацетата никеля водородом, в основном, происходит по уравнению:



2. Путем приближенных методов расчета показано, что изменение свободной энергии реакции этого восстановления по мере повышения температуры восстановления, а также увеличения скорости струи водорода во время восстановления, растет, что должно вести, согласно „теории пересыщения“ Рогинского, к увеличению активности никелевых катализаторов, получающихся в этих условиях.

3. Изучены активности четырех образцов никелевых катализаторов, полученных восстановлением ацетата никеля водородом при 240, 268, 282, 303°, и показано, что по мере повышения температуры восстановления конечные, стабильные, воспроизводимые активности получающихся никелевых катализаторов снижаются, что противоречит выводам из „теории пересыщения“ Рогинского.

4. Активность ацетатных никелевых катализаторов в течение процесса гидрирования бензола снижается и затем достигает постоянства, т. е. происходит дезактивация катализатора циклогексаном. Эта дезактивация обратима [6]. Установлено, что, чем выше температура восстановления ацетата никеля, тем выше максимальная активность катализатора (не дезактивированного адсорбирующимся на нем циклогексаном) и тем ниже конечная, стабильная, воспроизводимая активность. По-видимому, по мере повышения температуры восстановления ацетата никеля действительно получают энергетически более богатые катализаторы, однако активность их в большей степени подавляется усиливающейся блокировкой катализаторов циклогексаном. Следовательно, „теория пересыщения“ не учитывает специфики каталитических процессов, т. е. не всегда энергетически более богатые катализаторы могут оказаться каталитически более активными.

5. Установлено, что активность свежеприготовленных никелевых катализаторов при постоянном режиме гидрирования бензола вначале возрастает, достигает максимума и затем, снижаясь, достигает постоянства. Начальный подъем активности наблюдается только у свежеприготовленных никелевых катализаторов, у бывших же в работе этого

не наблюдается, хотя они и длительно обрабатываются водородом. Это объяснено тем, что при образовании никеля в процессе восстановления его ацетата никель захватывает водород; при этом образуется каталитически малоактивный твердый раствор Ni-H. В процессе гидрирования бензола или при хранении Ni-H при определенных условиях последний разрушается, вследствие чего активность катализатора возрастает.

6. Никелевые катализаторы, полученные из ацетата, подвергнуты рентгенографическому и электрономикроскопическому исследованию. Показано, что при изменении температуры восстановления ацетата (240, 262, 282, 303°) размеры рентгенографически определенных кристаллитов полученных катализаторов практически не меняются. Высказано предположение, что изменение свойств никелевых катализаторов, по-видимому, нельзя непосредственно связывать с размерами кристаллитов, если эти размеры значительны (700—800 Å).

Ереванский политехнический институт
им. К. Маркса

Кафедра общей и аналитической химии

Поступило 14 VI 1959

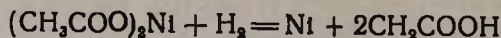
Ա. Ա. ԱլՉՈՂՅԱՆ

ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ՆԻԿԵԼԸ ԵՎ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ՎՐԱ ՆՍՏԵՑՐԱԾ ՆԻԿԵԼԸ՝ ՈՐՊԵՍ ՀԻԴՐՄԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐ

Հաղորդում II. Նիկելի ացետատից ստացված կատալիզատորների գեներիր
և ակտիվությունը

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Տվյալ աշխատանքում ուսումնասիրված է նիկելի կատալիզատորների գեներիրի և ակտիվության կապը և ստացված տվյալները դիտված են Ռոզինսկու «կատալիզատորների գերհագեցման տեսության» տեսանկյունից: Նիկելի կատալիզատորներն ստացված են ջրածնով նիկելի ացետատի վերականգնմամբ: Պարզված է, որ այդ ռեակցիան ընթանում է հիմնականում ըստ հավասարման՝



Ներնստի մոտավոր հավասարումով հաշված է ռեակցիայի K_p , իսկ $\Delta\phi = -RT \ln \frac{K_p}{\pi}$ հավասարումով՝ ռեակցիայի ազատ էներգիայի փոփոխու-

թյունը ($\Delta\phi$): Այստեղ $\pi = \frac{\pi_{\text{H}_2}}{\pi_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$, ըստ որում π_{H_2} և $\pi_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ -ն ջրածնի

և քացախթթվի գոլորշիների կոնցենտրացիաներն են $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$ -ի վերականգնման պայմաններում: Պարզված է, որ $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$ -ի վերականգնման ջերմաստիճանը բարձրացնելիս աճում է $\Delta\phi$ -ը: Այդ ռեակցիայի ժամանակ թողարկվող ջրածնի արագությունը մեծացնելիս $\Delta\phi$ նույնպես աճում է:

Ուրեմն, համաձայն գերհագեցման տեսության՝ բարձր ջերմաստիճաններում և ջրածնի մեծ արագությունների պայմաններում $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$ -ի վերականգնելիս պետք է ստացվեն համապատասխանաբար մեծ ակտիվություն ունեցող նիկելի կատալիզատորներ: Փորձով ցույց է տրված, որ $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$ -ի վերականգնման ջերմաստիճանը բարձրացնելիս ստացված նիկելի կատալիզատորների սկզբնական ակտիվությունն աճում է, իսկ վերջնական, կայուն ակտիվությունը, ընդհակառակը, նվազում է (նշենք, որ բենզոլի հիդրման ժամանակ նիկելի կատալիզատորի ակտիվությունը հետզհետե նվազում է և հասնում կայուն մեծության, որը բացատրվում է նրանով, որ բենզոլը և հատկապես ցիկլոհեքսանը ադսորբցվում են, ծածկում են կատալիզատորի մակերեսի մի մասը և ալդայիսով նվազեցնում նրա ակտիվությունը): Ստացված տվյալները հակասում են՝ Ռոզինսկու «կատալիզատորների գերհագեցման տեսությանը», որն ըստ հեղինակի՝ թվացող է: Ստացված տվյալները պետք է մեկնաբանել այսպես. իրոք, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$ -ը բարձր ջերմաստիճաններում վերականգնելիս ստացվում են էներգետիկ տեսակետից հարուստ կատալիզատորներ: Այդ պատճառով նրանց սկզբնական ակտիվությունն աճում է, որը համապատասխանում է գերհագեցմանը, բայց նույն պատճառով էլ նվազում է կատալիզատորների վերջնական, կայուն, հարատև ակտիվությունը, քանի որ էներգիայով հարուստ կատալիզատորներն ավելի ռեոկտիվ են ադսորբցում բենզոլը և ցիկլոհեքսանը և հետևապես ավելի է նվազում կատալիզատորի ակտիվությունը:

Քանի որ կատալիզատորի համար կարևոր է նրա կայուն, տևական ակտիվությունը, ապա կատալիզատորների պատրաստման ավելի ճիշտ տեսությունը («կատալիզատորների գերհագեցման տեսությունը» կատալիզատորների պատրաստման տեսություն է) պետք է նկատի ունենա ռեակցիայում մասնակցող նյութերի փոխազդեցությունը կատալիզատորի հետ, որը կարող է խիստ ազդել նրա ակտիվության վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, Кандидатская диссертация, ГИВД, Ленинград, 1935, 167.
2. С. Э. Рогинский, Acta physicochim. USSR 4, 729 (1936); ЖФХ 15, 1 (1941); 15, 708 (1941); ЖПХ 17, 3 (1944); 17, 97 (1944).
3. Г. Майер, Анализ и определение строения органических соединений. ОНТИ, Москва, Химтеоретиздат, 1937, II, 102.
4. Термические константы неорганических веществ, Москва, АН СССР, 1949.
5. Справочник техн. энциклопедии 7, 383.
6. А. А. Алчуджан, Изв. АН АрмССР, ХН 12, (1959).
7. А. А. Алчуджан, А. А. Введенский, ЖОХ 18, 416 (1946).
8. А. А. Алчуджан, А. А. Введенский, ЖОХ 18, 261 (1948); А. А. Алчуджан, А. А. Введенский, А. В. Фрост, ЖОХ 18, 268 (1948).
9. G. Lellers, A. Michel, C. r. 208, 1583 (1939).
10. G. Lellers, H. Lefebvre, C. r. 208, 1650 (1939).
11. А. А. Алчуджан, Труды ЕПИ им. К. Маркса 8, 3 (1955).