

А. А. Алчуджан

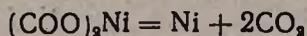
## Изучение металлического никеля и никеля на окиси алюминия как катализаторов гидрирования

Сообщение III. Генезис и активность никелевых катализаторов,  
 приготовленных из оксалата никеля

В предыдущей статье [1] приведены материалы по изучению генезиса и активности никелевых катализаторов, приготовленных из ацетата никеля. Полученные результаты проанализированы, исходя из "теории пересыщения" Рогинского. Здесь приводятся результаты аналогичного изучения никелевых катализаторов, приготовленных из оксалата никеля.

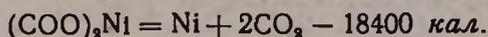
### Изменение свободной энергии распада оксалата никеля

Оксалат никеля при нагревании распадается по уравнению [2,3]:



Расчет изменения свободной энергии реакции распада оксалата никеля при различных условиях произведен по предыдущему способу [1]. Теплота образования  $\text{CO}_2$  равна 94,45 ккал/г-мол [4].

По данным таблицы 1 была определена приближенная теплота реакции



Условная химическая константа  $\text{CO}_2 = 3,2$ ;  $\Sigma \nu = -2$ ;  $\Sigma \nu_c = -6,4$ .

$$\lg K_p = \frac{-Q}{4,571 T} + \Sigma \nu 1,75 \lg T + \Sigma \nu_c = \frac{-18400}{4,571 T} - 2 \cdot 1,75 \lg T - 6,4$$

$$\Delta \Phi = -RT \ln \frac{K_p}{\pi}; \quad \text{где } \pi = \frac{1}{\pi_{\text{CO}_2}^2}$$

Величины  $K_p$  и  $\Delta \Phi$ , рассчитанные по этим уравнениям, приведены в таблице 2.

Принимая, что водород является инертным газом, были рассчитаны  $\Delta \Phi$  для разных давлений водорода в реакционной зоне при распаде оксалата никеля. Эти данные собраны в таблице 3. Согласно "теории пересыщения" и исходя из данных таблиц 2 и 3, следовало ожидать, что по мере повышения температуры и увеличения скорости струи водорода во время восстановления оксалата никеля активность получающихся никелевых катализаторов будет возрастать.

Таблица 1

Теплоты образования солей двухвалентных металлов и рассчитанная на их основе приближенная величина теплоты образования оксалата никеля (ккал/моль)

	Ni	Pb	Ca	Mn
$(Cl^-)_2$	75	85,7	190,6	112,7
$CO_3^{2-}$		168,0	289,5	218,0
$(NO_3^-)_2$	101,5	106,9	224,0	134,9
$(CH_3COO^-)_2$	238,44*	234,3	358,0	272,0
$SO_4^{2-}$	216	214,6	340,7	251,2
$(COO)_2^{2-}$		206,2	333,1	241,8
$\Delta C_p$		-2,6	-118,1	-37,5
$Q_f (COO)_2Ni$		203,6	214,0	204,3
$Q_f (COO)_2Ni$		среднее	207,3	

\* Эта величина получена по приближенному расчету, см. [1].

Таблица 2

Т в °С	T	lg K <sub>p</sub>	K <sub>p</sub>	ΔФ
280	553	9,605	$4,0 \cdot 10^{-9}$	20453
300	573	10,972	$9,4 \cdot 10^{-10}$	23646
320	593	10,682	$4,8 \cdot 10^{-10}$	25257
340	613	10,411	$2,6 \cdot 10^{-10}$	26857
360	633	10,154	$1,43 \cdot 10^{-10}$	28488

Таблица 3

$\pi_2$	$\pi_{CO_2}$	ΔФ
1	1	20453
0,2	0,8	21710
0,4	0,6	22230
0,6	0,4	23230
0,8	0,2	24700
0,9	0,1	26250
0,95	0,05	30330

а) *Приготовление катализатора.* Оксалат никеля был приготовлен из никеля, не содержащего кобальта (Kahlbaum). Отсутствие кобальта было проверено нитритом натрия (кобальтонитритный метод). Никель был растворен в чистой для анализа азотной кислоте, предварительно дважды отогнанной из пирексовой колбы с шлифованным холодильником в присутствии  $Pb(NO_3)_2$  [5].

Из образовавшегося раствора азотнокислого никеля частичным выпариванием его был выкристаллизован нитрат никеля. После сливания маточного раствора кристаллы были трижды промыты небольшими порциями бидистиллята. Щавелевая кислота для получения оксалата была три раза перекристаллизована из химически чистой соляной кислоты, а затем три раза из бидистиллята. Из азотнокислого никеля и щавелевой кислоты были приготовлены 0,5 М. растворы. Для осаждения 10—12%-ный избыток раствора щавелевой кислоты при комнатной температуре и энергичном перемешивании вливался в раствор азотнокислого никеля. На следующие сутки осадок оксалата никеля был декантирован и на фильтре промыт бидистиллятом до исчезновения иона  $\text{NO}_3^-$  (проба на бруцин). Проба на бруцин производилась после 7—8-кратного упаривания фильтрата. После отмывки иона  $\text{NO}_3^-$  осадок еще несколько раз был промыт бидистиллятом. Из оксалата никеля, полученного после промывки в виде пасты, были приготовлены цилиндрики, высушенные при 100—110°C до постоянного веса. По содержанию никеля этот препарат соответствует  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (согласно определениям по Чугаеву, препарат содержал 29,1% никеля, вместо рассчитанных согласно приведенной формуле 29,0%). Это соответствует составу оксалата, образующегося в данных условиях [6]. Этот препарат был измельчен в зерна размером 2—3 мм.

Для удаления кристаллизационной воды кристаллогидрат оксалата никеля был нагрет в течение продолжительного времени при 200—220° до практически постоянного веса. Полученный препарат содержал 40,5% Ni вместо 40,01% по формуле  $\text{NiC}_2\text{O}_4$ .

Восстановление оксалата никеля проводилось в струе водорода. В общем методика восстановления была такой, как и в случае восстановления ацетата никеля [1]. Как и в случае ацетата никеля, был проведен контрольный опыт по определению времени, необходимого для полного восстановления оксалата никеля при 282°. После 5,5-часового восстановления 2,2 г оксалата никеля в струе водорода путем взвешивания отпаянного реактора было установлено наличие в нем 0,898 г вещества, а по анализу раствора его в кислоте, произведенному по Чугаеву, — 0,894 г никеля. Таким образом, в течение указанного времени восстановление оксалата никеля происходило полностью.

При изучении активности получающихся катализаторов восстановление оксалата никеля обычно производилось в течение 6 часов. В течение последних 30 минут с помощью ловушки с твердым едким натром и пятиокисью фосфора производилось контрольное улавливание выделяющихся продуктов. Обычно при этом увеличение веса ловушки было в пределах 1 мг. Это указывало на полноту восстановления оксалата никеля.

*б) Результаты изучения генезиса и активности никелевых катализаторов, полученных восстановлением оксалата никеля при*

различных объемных скоростях водорода\* и постоянной температуре. С целью изучения активностей никелевых катализаторов, получающихся путем восстановления оксалата никеля при различных объемных скоростях пропускаемого водорода, три порции оксалата никеля по 2,2 г были восстановлены в продолжении 6 часов при 282°: I— $V_{H_2} = 0,75$  л/ч, II— $V_{H_2} = 1,5$  л/ч и III— $V_{H_2} = 2,25$  л/ч.

Активность каждого из этих катализаторов испытывалась при  $V_{H_2} = 1,00$  л/ч,  $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$  и 200, 184, 172, 165, 153, 145, 133 и 122° в порядке понижения температур. Результаты этих опытов представлены на рисунках 1 и 2.

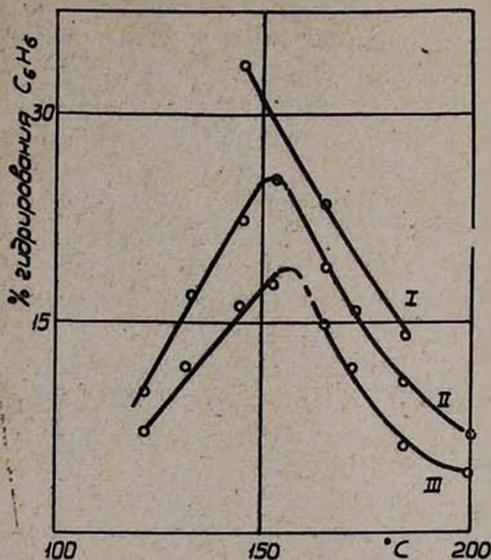


Рис. 1. Кривые активности катализаторов, полученных восстановлением оксалата никеля.

Из данных рисунков 1 и 2 вытекает, что по мере увеличения объемной скорости водорода во время восстановления оксалата никеля активность получающихся катализаторов уменьшается.

Ранее нами было установлено [1], что конечная, устойчивая активность никелевых катализаторов, получаемых восстановлением ацетата никеля, по мере увеличения объемной скорости водорода во время восстановления ацетата возрастает, достигает максимума, а затем уменьшается. Возможно, что при увеличении пределов изменения объемной скорости водорода во время восстанов-

ления оксалата никеля также можно было обнаружить аналогичную картину, но мы опыты проводили в не очень широких пределах изменения объемной скорости водорода.

Таким образом, и в данном случае нет соответствия между полученными данными и предсказаниями теории пересыщения, так как, согласно нашим расчетам,  $\Delta F$  при увеличении объемной скорости водорода во время восстановления оксалата никеля возрастает и, следовательно, согласно теории пересыщения, активность получающихся при этом катализаторов также должна возрастать (см. табл. 3).

\* В этих опытах каждый раз брались одинаковые навески оксалата никеля, и объемные скорости определялись как число литров водорода, пропускаемых через реактор в течение одного часа.

Здесь следует сделать одно замечание. Изотермы III и II рисунка 2, соответствующие 184 и 165°, построены по точкам, лежащим на правой ветви кривых рисунка 1, т. е. по одну сторону максимума на кривых зависимости активности от температуры. Изотерма же I рисунка 2, соответствующая 145°, построена по двум точкам кривых III и II рисунка 1, явно лежащим на левой ветви кривых активностей, и по одной точке кривой I рисунка 1, которая, возможно, и не лежит на левой ветви кривой активности. Однако, из положения кривой I рисунка 1 явно видно, что это не может исказить характера кривой I рисунка 2, т. е. на этой кривой не может быть максимума активности по изменению объемной скорости водорода при восстановлении оксалата никеля.

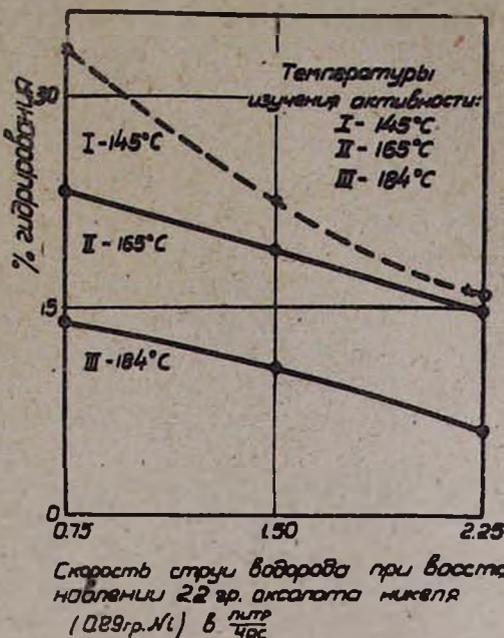


Рис. 2. Изотермы активностей катализаторов, полученных восстановлением оксалата никеля при 282° и различных объемных скоростях водорода.

в) *Об активности никелевых катализаторов, полученных восстановлением оксалата никеля при различных температурах.* Опыты этого раздела поставлены с иной целью, о чем будет сказано в следующем разделе. Тем не менее следует сопоставить полученные данные с точки зрения влияния температуры восстановления на активность полученных катализаторов.

Таблица 4

Т. восп. оксалата в °С	% гидрирования при °С				
	184	168	165	161	145
282*	10,9	—	17,5	—	19,1
325**	6,0	7,8	—	8,3	5,4

\* Продолжительность восстановления 6 часов.

\*\* Продолжительность восстановления 4 часа 40 минут.

по мере повышения температуры (282 и 325°) максимальные активности катализаторов также сни-

По 2,2 г оксалата никеля были восстановлены при 282 и 325° и  $V_{H_2} = 1,50$  л/ч. Результаты определения активности этих катализаторов приведены в таблице 4.

В этих двух случаях конечная, устойчивая активность никелевых катализаторов по мере повышения температуры приготовления их из оксалата никеля, как и в случае ацетатного никеля, — уменьшается. В данном случае

восстановления оксалата никеля

жаются (рис. 3). Между тем в случае никелевых катализаторов, полученных из ацетата никеля при температурах 240, 262 и 282°, максимальные активности возрастают. В то же время при дальнейшем повышении температуры восстановления (303°) максимальная активность катализатора вновь снижается [1]. Следует, таким образом, признать, и это само по себе понятно, что связь между активностью и температурой восстановления (и вообще условиями приготовления катализаторов) сложна и неоднозначна. Она связана с энергетическим состоянием первично образовавшихся кристаллитов катализатора, с их способностью в известных пределах температур подвергаться рекристаллизации, сопровождающейся изменением энергетического состояния, от степени и энергии взаимодействия участников реакции с катализатором, что может меняться при изменении температуры, при которой испытывается активность катализатора и т. д. Отсюда понятно, что в одних пределах температур получения катализаторов и испытания их активности последние могут меняться симбатно с изменением  $\Delta\Phi$ , в других—антибатно.

2) *О характере изменения активности (при постоянном режиме гидрирования бензола) свежеприготовленных никелевых катализаторов, полученных восстановлением оксалата никеля.* Нами было описано своеобразие изменения активности свежеприготовленных никелевых катализаторов, полученных восстановлением ацетата никеля [1].

Чтобы выяснить, характерно ли это своеобразие только для никеля, получаемого из ацетата, или такое явление может быть наблюдено и в отношении никеля, получаемого из другого исходного вещества, были поставлены опыты по изучению характера изменения активности свежеприготовленных никелевых катализаторов, полученных из оксалата никеля. С этой целью 2,2 г оксалата никеля были восстановлены при 282° и  $V_{H_2} = 1,50$  л/ч в продолжении 6 часов, и непосредственно после этого температура в течение 7—8 минут была доведена до 184°. Сразу по достижении этой температуры, поддерживая ее постоянной, при  $V_{H_2} = 1,00$  л/ч и  $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$  начали испытание активности катализатора путем гидрирования бензола. То же самое было проделано с другой такой же навеской оксалата никеля, восстановленного при 325° в продолжении 4 часов 40 минут.

Полученные результаты выражены кривыми I и II рисунка 3.

Кривые I и II рисунка 3 имеют такой же характер, как и кривые изменения активности свежеприготовленных никелевых катализаторов, полученных из ацетата никеля [1]. Причины, обуславливающие характер этих кривых, также одинаковы. Так как обсуждение кривых рисунка 2 мы уже производили [1], нет смысла повторять их вновь в отношении кривых I и II рисунка 3 настоящей работы. Следует только подчеркнуть, что такой характер изменения активности свежеприготовленных никелевых катализаторов, по-видимому, не является редким. Кроме этого, обратим внимание на то, что начальная

активность катализатора, полученного при  $325^{\circ}$ , значительно ниже, чем конечная, установившаяся активность.

Чтобы полнее изучить отмеченное явление, был поставлен опыт для выяснения, сохранится ли описанный характер изменения активности, если свежеприготовленный катализатор длительное время выдерживать в атмосфере водорода при комнатной температуре и лишь

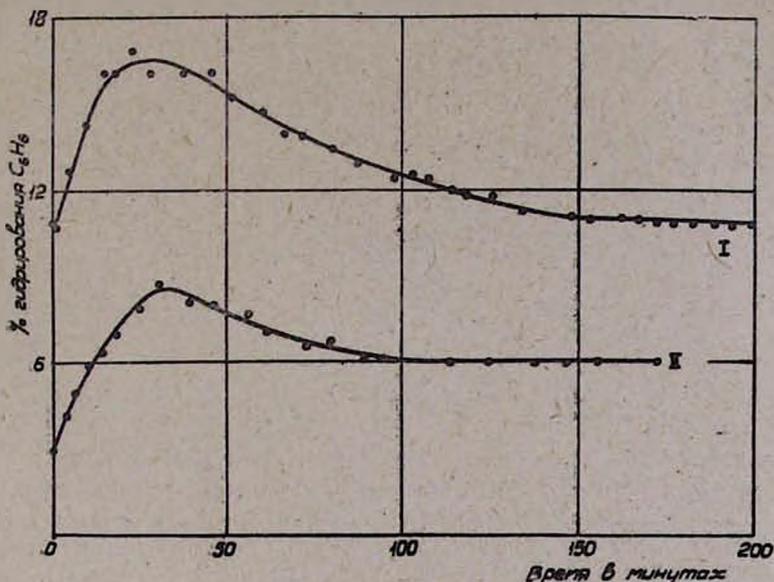


Рис. 3. Кривые изменения активности во времени (при постоянном режиме гидрирования бензола) свежеприготовленных катализаторов.

затем изучать его активность? Результаты соответствующего опыта показаны на рисунке 4 в виде кривой II.

Этот катализатор был получен путем восстановления 2,2 г оксалата никеля при  $282^{\circ}$  обычным способом. Вслед за этим реактор был удален из печи и катализатор оставлен при комнатной температуре в атмосфере водорода в течение 13 часов, после чего реактор был погружен в печь при  $200^{\circ}$ , и сразу начато гидрирование бензола. Как оказалось, характер изменения активности свежеприготовленного катализатора сохранился и при длительном хранении его при комнатной температуре в атмосфере водорода.

Если причиной начального подъема кривой активности свежеприготовленного катализатора действительно является, как мы предполагали при объяснении кривых активности ацетатного никеля [1], разрушение гидрида или вообще твердого раствора водорода в никеле, получающихся при образовании катализатора, то следует сделать вывод, что эти системы при низких температурах в атмосфере водорода не разрушаются.

На рисунке 4 представлена также кривая I, полученная при испытании катализатора, приготовленного, как в предыдущем случае, но в этом случае испытание производилось непосредственно после

получения катализатора без предварительного хранения при комнатной температуре в атмосфере водорода. Испытание активности в данном случае было проделано при  $184^{\circ}$ , в остальных условиях прежние.

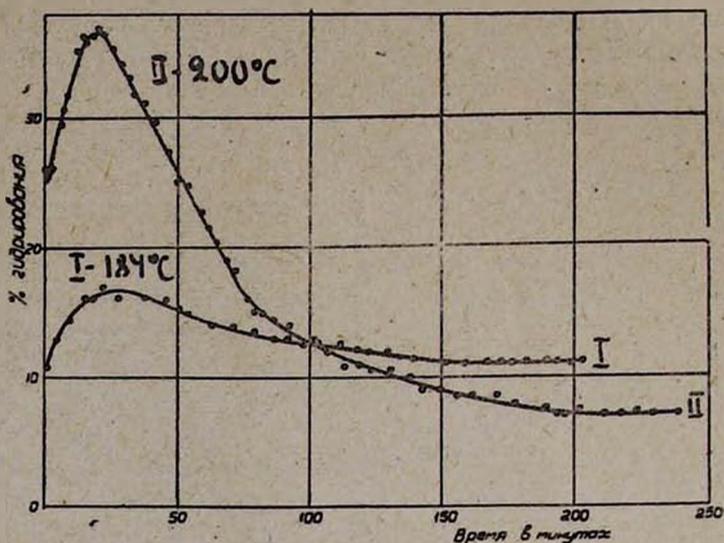


Рис. 4. Кривые изменения активности катализаторов: I—непосредственно после приготовления; II—выдержанного непосредственно после приготовления при комнатной температуре в атмосфере водорода в течение 13 часов. Условия гидрирования бензола: I— $t = 184^{\circ}$ ; II— $t = 200^{\circ}$ ,  $V_{H_2} = 1,00$  л/ч;  $H_2:C_6H_6 = 4:1$ .

Как видно, начальный, восходящий участок активности наблюдается и в данном случае. Далее интересно, что конечная активность в случае II заметно ниже, чем в случае I, и в то же время начальная активность в случае II значительно выше, чем в случае I. Так как кривая I получена в процессе гидрирования бензола при  $184^{\circ}$ , а кривая II—при  $200^{\circ}$ , следует считать, что низкая конечная активность катализатора при  $200^{\circ}$  (см. кривые рис. 1) обусловлена не падением адсорбции реагирующих веществ на катализаторе, а скорее усилением активированной адсорбции участников реакции, меняющих состояние поверхности катализатора. Этот вывод неожиданно совпадает с выводами Еловича, Жабровой [7] и Фаркасов [8], согласно которым температурный максимум скорости реакции гидрирования этилена на никеле и этилена на платине обусловлен тем, что по мере повышения температуры скорость активированной адсорбции этилена, согласно первым авторам, и скорость диссоциации этилена, согласно вторым, увеличивается, что препятствует гидрированию. Сделанный нами вывод, как нам кажется, логически согласуется также с тем фактом, что, чем выше активность катализатора, тем при более низкой температуре наблюдается максимум на кривой «активность—температура» (см. рис. 2 статьи [1], рис. 1 настоящей работы и [9]). Это происходит потому, что, чем активнее катализатор, тем при более низкой темпе-

ратуре происходит усиленная активированная адсорбция, в нашем случае циклогексана и бензола [1, 10], прочно блокирующих поверхность катализатора и дезактивирующих его.

Интересным является еще одно обстоятельство. Если начальный подъем активности, имеющий место на еще не бывшем в употреблении свежеприготовленном никелевом катализаторе (см. рис. 3 и 4) действительно объясняется разрушением гидрида или твердого раствора водорода в никеле, который может образоваться в процессе приготовления катализатора, восстановлением никелевых препаратов водородом, то изменение активности катализатора, сопровождающееся первоначальным подъемом ее, должно наблюдаться для данного образца катализатора только один раз. Что это именно так, вытекало из соображений и фактов, изложенных выше, тем не менее для подтверждения этого приводим дополнительные данные, иллюстрируемые кривыми рисунка 5.

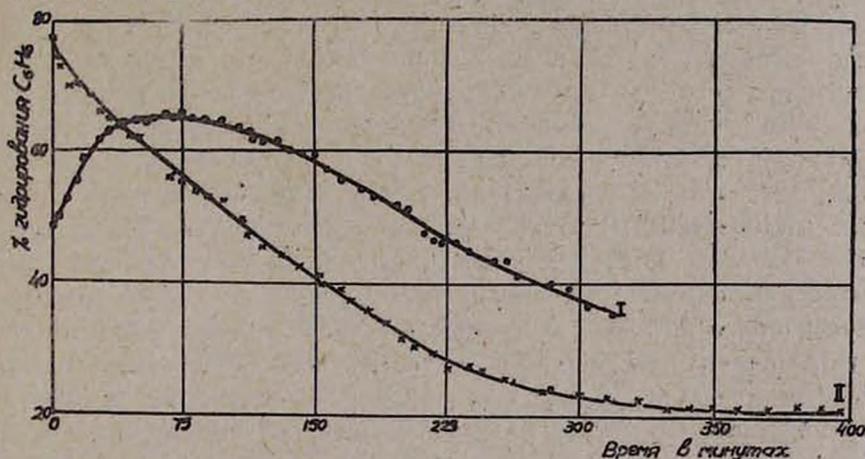


Рис. 5. Кривые изменения активности катализатора: I—свежеприготовленного; II—после выдержки в атмосфере водорода при комнатной температуре. Условия гидрирования бензола:  $t = 165^\circ$ ,  $V_{H_2} = 1,00$  л/ч;  $H_2 : C_6H_6 = 4:1$ .

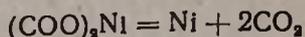
Кривая I рисунка 5 представляет изменение активности свежеприготовленного катализатора, полученного восстановлением оксалата никеля при  $282^\circ$  в струе водорода. Таким образом, и в данном случае в начале испытания свежеприготовленного катализатора наблюдается подъем активности. Вслед за получением кривой I катализатор в течение ночи был оставлен в атмосфере водорода при комнатной температуре, и затем снова была изучена его активность. Результаты видны из кривой II рисунка 5. Из нее следует, что действительно восходящий участок активности, наблюдающийся при гидрировании на свежеприготовленном, ни разу не применявшемся никелевом катализаторе, при дальнейших испытаниях того же образца катализатора исчезает.

Таким образом, начальный подъем активности не наблюдается у никелевых катализаторов, бывших уже в применении и в дальнейшем

подвергнутых действию водорода в пределе от комнатной температуры до  $230^\circ$  (см. рис. 5, а также рис. 3 в статье [1]). Такой подъем присущ только свежеприготовленному никелю. Все указанное делает вероятным, что этот подъем связан с гидридом или твердым раствором водорода в никеле, образующимся в процессе восстановления никелевых препаратов в атмосфере водорода и разрушающимся в процессе гидрирования бензола на катализаторе.

### В ы в о д ы

1. Путем приближенных методов расчета показано, что изменение свободной энергии реакции



по мере повышения температуры, а также увеличения скорости подачи водорода (или какого-либо инертного газа) растет, что должно вести, согласно „теории пересыщения“ Рогинского, к одновременному увеличению активности получающихся при этом катализаторов.

2. Получены три образца никелевых катализаторов путем разложения оксалата никеля при  $282^\circ$  и скоростях водорода 0,75, 1,50 и 2,25 л/ч. Изучены их активности в широких пределах температур ( $184\text{—}122^\circ$ ) и установлено, что вопреки „теории пересыщения“ Рогинского по мере увеличения скорости струи водорода при разложении оксалата никеля и роста  $\Delta\Phi$  этой реакции активность получающихся катализаторов снижается (при гидрировании бензола).

3. Получено два образца никелевых катализаторов разложением оксалата никеля в струе водорода при  $282$  и  $325^\circ$  и показано, что вопреки „теории пересыщения“ с повышением температуры разложения оксалата никеля, сопровождающегося ростом  $\Delta\Phi$  этой реакции, как максимальные, так и устойчивые активности катализаторов снижаются (гидрирование бензола).

4. Установлено, что, как и в случае никелевых катализаторов, получающихся из ацетата никеля, активность никелевых катализаторов, получающихся разложением оксалата никеля в струе водорода, в процессе испытания возрастает, достигает максимума и затем, снижаясь, становится постоянной (в случае гидрирования бензола). Явление объяснено так же, как и в случае никелевых катализаторов, полученных из ацетата никеля [1].

5. Сделан вывод, что изменение активности катализатора, сопровождающееся первоначальным подъемом ее, должно наблюдаться для данного образца катализатора только один раз, при испытании только свежеприготовленного катализатора. Это подтверждено прямым экспериментом.

6. На основании материалов данной работы и предыдущих работ сделан вывод, что, чем активнее никелевый катализатор, тем усиленнее происходит активированная адсорбция циклогексана и бензола,

прочно блокирующих поверхность катализатора и дезактивирующих его. Указано, что по этой причине у более активных никелевых катализаторов при гидрировании бензола температурный максимум скорости реакции наблюдается при более низких температурах.

Ереванский политехнический институт  
им. К. Маркса  
Кафедра общей и аналитической химии

Поступило 14 X 1960

### Ս. Հ. ՍԵՆՈՋՅԱՆԵ

## ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ՆԻԿԵԼԻ ԵՎ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ՎՐԱ ՆԱՏԵՑՐԱԾ ՆԻԿԵԼԻ՝ ՈՐՊԵՍ ՇԻԴՐՄԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հաղորդում III: Նիկելի օքսիդի ցածրաստիճանի կառավարվող և ակտիվացված գեներացիայի կառավարվող և ակտիվացվող

### Ա մ փ ո փ ու լ մ

Տվյալ աշխատանքում ուսումնասիրված է  $(\text{COO})_2\text{Ni}$ -ի քայքայումից ստացված նիկելային կատալիզատորների ակտիվությունը՝ կախված նրանց պատրաստման պայմաններից: Ստացված տվյալները քննարկված են Ռոգինսկու՝ կատալիզատորների գերհագեցման տեսության տեսանկյունից: Մոտավոր հաշվումներով ցույց է տրված, որ շերմաստիճանը բարձրացնելիս, ինչպես նաև  $(\text{COO})_2\text{Ni}$ -ի քայքայման ժամանակ նրա վրայով ջրածին կամ մի այլ իներտ գազ անցկացնելու արագությունը մեծացնելիս  $(\text{COO})_2\text{Ni} = \text{Ni} + 2\text{CO}_2$  ռեակցիայի ազատ էներգիայի փոփոխությունը ( $\Delta\Phi$ ) աճում է: Հետևապես, համաձայն «գերհագեցման տեսության», զուգընթաց պետք է աճի նաև ստացված նիկելային կատալիզատորների ակտիվությունը: Ուսումնասիրություններից պարզվել է, որ վերը նշված ռեակցիայով նիկելային կատալիզատորների ստացման շերմաստիճանը բարձրացնելիս, ինչպես նաև կատալիզատորների ստացման ժամանակ անցկացվող ջրածնի արագությունը մեծացնելիս գոյացած կատալիզատորների ակտիվությունը, հակառակ Ռոգինսկու «գերհագեցման տեսությանը», նվազում է: Տվյալ աշխատանքում ձեռք բերված տվյալները համեմատելով նախորդ աշխատանքում [1] ստացված տվյալների հետ, արված է այն հետևությունը, որ կատալիզատորների ակտիվության կախումը նրանց ստացման պայմաններից (գեներացիա) բարդ է և պայմանավորված է սկզբում գոյացած կատալիզատորի բյուրեղիկների էներգետիկ վիճակով, շերմաստիճանի որոշ սահմաններում այդ բյուրեղիկների հետագա խոշորացման (վերաբյուրեղացում) հնարավորություններով, կատալիզատորի հետ ռեակցիայում մասնակցող նյութերի փոխազդեցության աստիճանով և էներգիայով, որոնք կարող են զգալիորեն փոխվել՝ կատալիզատորների պատրաստման և նրանց ակտիվության ուսումնասիրության պայմանների փոփոխությունից:

Ցույց է տրված նաև, որ ինչպես և ացետատային նիկելային կատալիզատորների դեպքում, օքսալատից ստացված նիկելային կատալիզատորների

ակտիվությունը՝ վերջինս հաստատուն պայմաններում ուսումնասիրելիս ժամանակի ընթացքում աճում է, հասնում առավելագույնի, որից հետո հետզհետե նվազում է և դառնում անփոփոխ: Այդ երևույթը բացատրված է այն բանով, որ նիկելային կատալիզատորների պատրաստման ժամանակ գոյանում են նիկելի հիդրիդներ կամ ջրածնի պինդ լուծույթը նիկելում, որոնք կատալիտիկ ակտիվություն չունեն, կատալիզատորի ակտիվությունը ուսումնասիրելու պայմաններում նրանք քայքայվում են, առաջացնելով ակտիվ նիկել, որի հետևանքով կատալիզատորի ակտիվությունն աճում է: Հետագայում բենզոլը և հատկապես նրա հիդրման հետևանքով ստացվող ցիկլոհեքսանը ամուր միանալով կատալիզատորի հետ, ժածկում են նրա մի մասը (բլոկիրովկա) և նվազեցնում նրա ակտիվությունը, այնպես ինչպես ածխատառային նիկելի դեպքում [1]:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 1 (1960).
2. Brochet, Bull. Soc. Chim. France (4), 27, 899 (1920).
3. Herschkowitsch, Z. anorg. allg. Chem. 115, 159 (1921).
4. Справочник физ., хим. и технол. величин. Сов. техническая энциклопедия 7, 383 (1933).
5. Н. К. Коренман, Чистые химические реактивы. Госхимиздат, Москва, 1947, 232.
6. Abbe, Handbuch der Anorg. Chemie, Vierter, Band, vierter Teil, 1937, 645.
7. С. Ю. Елович, Г. М. Жаброва, ЖФХ 13, 1771, 1775 (1939).
8. A. Farkas, L. Farkas, J. Am. Chem. Soc. 60, 22, 1938.
9. А. А. Алчуджан, А. А. Введенский, А. В. Фрост, ЖОХ 18, 268 (1948).
10. А. А. Алчуджан, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 377 (1959).