ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

Քիմիական գիտություններ XIV, № 2, 1961 Химические науки

А. А. Алчуджан

Изучение металлического никеля и никеля на окиси алюминия как катализаторов гидрирования

Сообщение IV. Генезис и активность никелевых катализаторов, приготовленных из формиата никеля

В предыдущих статьях [1,2] приведены данные по изучению генезиса и активности никелевых катализаторов, полученных из ацетата и оксалата никеля. Полученные результаты проанализированы исходя из „теории пересыщения" Рогинского. В данной статье приводятся результаты аналогичного изучения никелевых катализаторов, полученных из формиата никеля.

I. Изменение свободной энергии распада формиата никеля

Формиат никеля при нагревании распадается по уравнениям:

$$(HCOO)_2Ni = Ni + H_2 + 2CO_2 \quad (1)$$

и

$$(HCOO)_2Ni = Ni + H_2O + CO + CO_2 \quad (2)$$

Величины, характеризующие изменение свободной энергии этих процессов при постоянном давлении, нами заимствованы из работы Добычина, Рогинского и Целинской [3], которые производили примерную оценку их. Данные этих авторов, показывающие характер изменения температуры и давления продуктов рекции при разложении формиата никеля, приведены в таблице 1.

Согласно Жабровой [4], распад формиата никеля происходит в основном (на 75 %)по уравнению(1).

Таблица 1

Т. в °С	Реакция (1)			Реакция (2)		
	Смесь стехиометрическая		P=1 атм. H_2—95% CO_2—4,5% CO—0,5%	Смесь стехиометрическая		P=1 атм. H_2—95% CO_2—4,5% CO—0,5%
	P=1 атм.	P=10^{-3} атм.		P=1 атм.	P=10^{-3} атм.	
200	29500	49000	33500	25800	43500	35500
240	34000	55100	38500	30800	51900	41900
300	41000	65000	46100	38600	62200	50500

Из таблицы 1 видно, что: а) по мере повышения температуры разложения формиата никеля, при постоянном давлении продуктов реакции; б) уменьшения давления продуктов реакции, при постоянной температуре; в) а также продувании любого постоянного газа

или одного из компонентов реакции (при заданном общем давлении) изменение свободной энергии реакций (1) и (2) возрастает, значит, согласно „теории пересыщения", параллельно должна возрастать и активность получающихся при этом никелевых катализаторов.

II. Результаты изучения генезиса и активности катализаторов, полученных восстановлением формиата никеля при различных скоростях водорода (при постоянной температуре)

а) *Приготовление катализатора.* Формиат никеля был приготовлен из образца карбоната никеля, применявшегося для приготовления ацетата никеля [5]. Карбонат никеля был растворен в дважды тщательно отогнанной муравьиной кислоте. Этот раствор был выпарен на водяной бане в присутствии небольшого избытка муравьиной кислоты до образования относительно сухой соли. Полученная соль была превращена в пасту, а из нее сделаны цилиндрики. Последние были высушены при 70—80° и превращены в зерна размерами в 2—3 *мм*. Этот препарат был высушен при 130—140° до постоянного веса. Согласно анализу по Чугаеву, эта соль содержала 38,4% никеля, вместо 39,4% по формуле $(HCOO)_2Ni$.

Нами, как и в случае ацетата и оксалата [1,2], было определено, что для полного восстановления формиата никеля при 240° достаточно 75 минут. В результате контрольного восстановления 2,3 *г* формиата никеля 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. Следовательно восстановление произошло полностью.

Для выяснения характера изменения активности никелевых катализаторов, получающихся восстановлением формиата никеля при различных объемных скоростях водорода, поставлены две серии опытов. В первой серии восстановление формиата производилось при 240° в продолжении 75 минут, во второй—при 268° в продолжении 60 минут*. Восстановление производилось при объемной скорости водорода 0,25; 0,60; 1,00 и 0,25; 0,60; 1,10; 1,50 *л*/ч соответственно.

Результаты этих опытов приведены на рисунке 1.

В описываемых здесь двух сериях опытов каждый раз восстанавливались 2,3 *г* формиата никеля. Методика восстановления и изучения активности катализаторов сохранена прежней [1,2]. Изучение активности катализаторов первой серии опытов производилось при V_{H_2} = =1,50 *л*/ч, а второй серии при V_{H_2}=1,00 *л*/ч и отношении $H_2 : C_6H_6$ = =4 : 1. Эти результаты показывают, что в обоих сериях опытов по мере увеличения объемной скорости водорода во время восстановления формиата никеля активность получающихся никелевых катализаторов, сначала возрастая, достигает максимума, а затем вновь снижа-

* Оптимальная продолжительность восстановления формиата никеля, согласно работе Добычина, Рогинского и Целинской, при 240 и 260° равняется 1 часу [3].

ется. Это совпадает с результатами изучения никелевых катализаторов, полученных из ацетата никеля в нашей ранней работе [1].

Эти данные противоречат „теории пересыщения", так как по мере увеличения объемной скорости водорода во время разложения формиата никеля ΔФ возрастает (см. табл. 1), следовательно, по этой теории, должна возрастать и активность получающихся при этом катализаторов.

б) Результаты изучения активности катализаторов, полученных при различных температурах. В этой серии опытов каждый

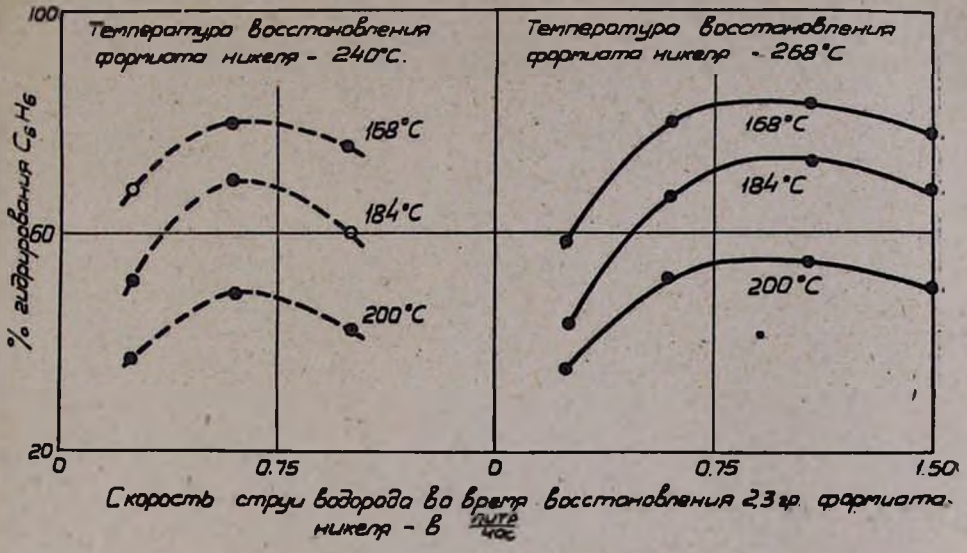

Рис. 1. Кривые испытания активности 1 и 2 серий никелевых катализаторов.

раз восстанавливались 2,3 г формиата никеля при постоянной объемной скорости водорода V_{H_2}=1,50 л/ч и температурах 240; 268° и 290°, первый в течение 75 минут, второй и третий—60 минут. Полученные результаты представлены на рисунке 2.

Из рассмотрения изотерм рисунка 2 следует, что по мере повышения температуры восстановления формиата никеля конечная, устойчивая активность получающихся катализаторов уменьшается. Никаких признаков повышения активности катализаторов с повышением температуры восстановления формиата никеля не наблюдалось. Наоборот, вид кривых указывает на закономерное снижение активности катализаторов.

В случае двух катализаторов, полученных из формиата никеля при 268 и 290°, были установлены как конечные, так и максимальные активности их. В этом случае максимальные активности катализаторов и ΔФ реакции приготовления катализаторов меняются симбатно, а конечные, устойчивые активности катализаторов и ΔФ реакции приготовления катализаторов меняются антибатно. Таким образом, и здесь

подтверждается картина, наблюденная при изучении никелевых катализаторов, полученных из ацетата никеля [1].

Соответствующие данные вытекают из кривых I и II рисунка 4 и таблицы 2.

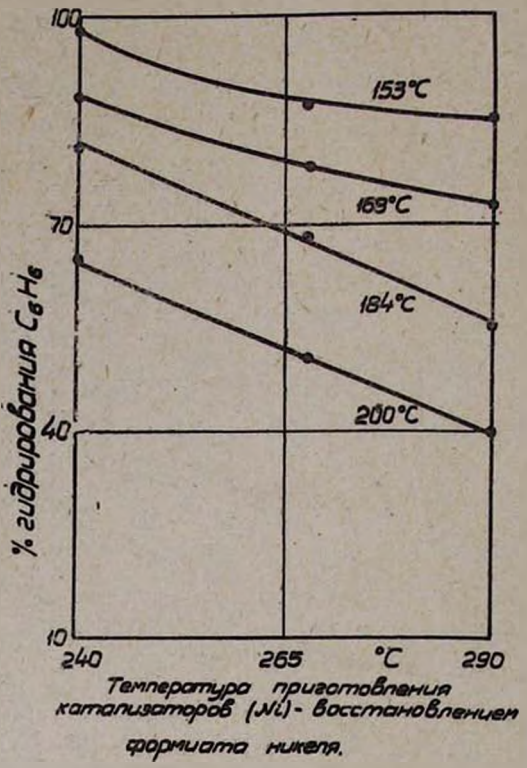

Рис. 2. Кривые испытания активности катализаторов. Условия гидрирования: V_{H_2} = =1,00 л/ч; $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$; температуры приведены на изотермах.

В работе Добычина, Рогинского и Целинской [3] при гидрировании масла на никеле, полученном восстановлением взвешенного в масле формиата никеля при пропускании струи водорода, наблюдалось, что по мере повышения температуры восстановления формиата никеля в пределах 220—250° активность получающихся катализаторов возрастает, а при дальнейшем повышении температуры резко снижается.

По поводу экспериментальных данных указанной работы необходимо сделать следующие замечания: 1) авторы указывают, что с увеличением длительности восстановления активность катализатора уменьшается. Это явление в отношении катализаторов, полученных при 240°, они объясняют коагуляцией образовавшихся вначале мельчайших частичек катализатора. Но катализаторы, в том числе и катализатор,

полученный при 220° могли подвергаться коагулированию и в нормальный период восстановления; 2) катализаторы, полученные при 230 и 240°, имеют близкие активности. Второй из них обладает даже меньшей активностью, в то время как катализатор, полученный при 250°, обладает большей активностью. Соответствующие $K_{наб.}$ ==0,045;

Таблица 2

К-во $(HCOO)_2Ni$ в г	Т. восст. в °С	Скорость водорода во время восст. л/ч	Условия испытания активности	Активность катализ. в % гидр.	
				максим.	устойчивая
2,3	268	1,07	200 ° V_{H_2}=1,00 л/ч	61	56
2,3	290	1,50	200 ° V_{H_2}=1,00 л/ч	66	39

0,042—0,045 (и по-видимому в одном опыте 0,039) и 0,061. При этом катализатор, полученный при 240°, восстановлен в продолжение 2 часов. Если восстановление формиата никеля при 240° вести в продолжении одного часа, то активность ,получающегося катализатора возрастает. Таким образом, возможно, длительность восстановления катализаторов в масле играет существенную роль. Тогда это обстоятельство надо было учесть более точно; 3) катализатор, полученный при 250°, обладает максимальной активностью ($K_{наб.}$=0,61), а катализатор, полученный при 260°, значительно менее активен ($K_{наб.}$=0,26 и 0,36 при длительности разложения формиата при 260° в течение 2 и 1 часа соответственно). Такое резкое снижение активности при изменении температуры восстановления формиата на 10° малопонятно, авторы объясняют этот результат возможностью отравления катализатора продуктами термического распада масла.

Нам кажется, в приведенных данных из работы Добычина, Рогинского и Целинской имеется много неопределенного, вызванного прежде всего методикой самого изучения активности катализаторов. Конечно, только применением правильной методики получения и испытания активности катализаторов можно найти объективные связи между ΔФ и активностью катализатора.

в) О характере изменения активности свежеприготовленных катализаторов (при постоянном режиме гидрирования). Нами уже описывался характер изменения акивности как свежеприготовленных, так и бывших в употреблении никелевых катализаторов, полученных восстановлением ацетата и оксалата никеля [1,2]. Аналогичные явления наблюдаются и при никелевых катализаторах, полученных восстановлением формиата никеля.

При изучении формиатного никеля было установлено, что если никель, полученный восстановлением формиата при 240°, сохранить в течение 255 минут в струе водорода при 200° и лишь после этого подвергнуть испытанию, то кривая изменения активности при стацио-

нарном режиме гидрирования бензола с самого начала постепенно снижается и после некоторого времени достигает горизонтального положения, что соответствует установлению постоянства активности катализатора (см. кривую II рис. 3).

В то же время при испытании формиатного никеля, полученного при тех же условиях, но не выдержанного в струе водорода

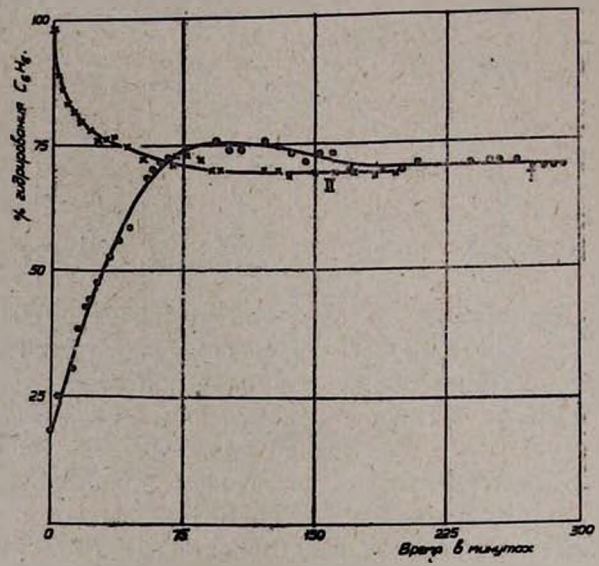

Рис. 3. Кривые изменения активности катализаторов, полученных восстановлением формиата никеля при 240° и выдержанных в струе водорода при 200°: I—в течение 130 мин.; II—в течение 255 мин. Условия гидрирования бензола: t=200°; V_{H_2}=1,00 л/ч; $H_2 : C_6H_6$=4 : 1.

при 200°, на кривой активности вначале наблюдается подъем и затем спад, как многократно было наблюдено в случае ацетатного и оксалатного никеля [1,2]. Соответствующие кривые для формиатного никеля мы не приводим. В случае формиатного никеля было установлено, что если катализатор непосредственно после его приготовления при 240° сохранять в струе водорода при 200° лишь в течение 130 минут, то опять начальный подъем активности при его испытании не исчезает (кривая I рис. 3).

При рассмотрении кривой I рисунка 3 следует обратить внимание на то, что начальный подъем активности происходит в течение почти 75 минут, т. е. времени, в течение которого в иных случаях заканчивают испытание активности катализатора, например в работе [3]. Кроме того, важно, что два образца катализатора, полученных при одинаковых условиях, но имеющих различную предисторию (выдержка в течение 130 и 255 минут при 200° в атмосфере водорода непосредственно после получения этих катализаторов), имеют почти одинаковую активность.

Кроме приведенного примера, когда активность формиатного никеля, полученного при 240° и затем выдержанного в струе водорода в течение 130 минут при 200°, в начале испытания возрастает, на рисунке 4 приводятся еще два аналогичных примера (кривые III и IV рис. 4). Кривые получены при испытании катализаторов, приготовленных восстановлением в течение 75 минут соответственно из 1,15 и

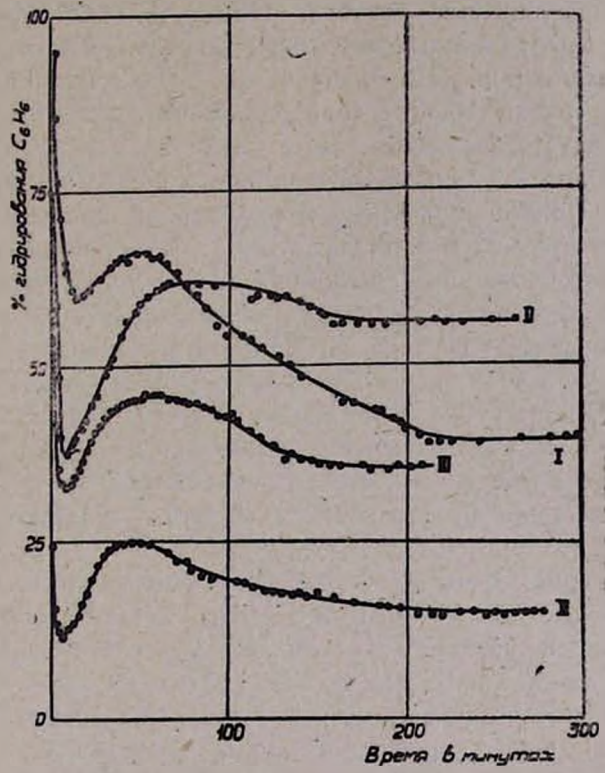

Рис. 4. Кривые изменения активности катализаторов, полученных восстановлением формиата и выдержанных в струе водорода при температуре испытания активности. I и II катализаторы. Условия испытания: t=200°; V_{H_2}=1,00 л/ч; $H_2 : C_6H_6$=4 : 1. III и IV. Условия испытания: t=200°; V_{H_2}=1,50 л/ч; $H_2 : C_6H_6$=4 : 1.
Начальные, нисходящие ветви кривых объясняются неустановившимся соотношением $H_2:C_6H_6$=4:1.

0,58 г формиата никеля при 240° и затем выдержанных в струе водорода при 200° в течение 105 минут.

На рисунке 4 приведены еще кривые I и II. Они являются результатом испытания катализаторов, полученных восстановлением 2,3 г формиата никеля при 290°, V_{H_2}=1,50 л/ч и при 268° V_{H_2}=1,07 л/ч соответственно, в течение 60 минут, после чего были выдержаны в струе водорода при 200° в продолжение 255 минут. Эти кривые любопытны. Они показывают, что начальный подъем активности катализа-

торов, полученных при высоких температурах (290 и 268°), не исчезает, если даже они после приготовления выдержаны в атмосфере водорода при 200° в течение 255 минут, в то время как у формиатного никеля, полученного при 240°, в результате последующей выдержки его при 200° в течение 255 минут указанный начальный подъем активности исчезает (см. кривую II рис. 3).

Если придерживаться взгляда, что причина пониженной активности свежеприготовленных катализаторов в начале их испытания связана с захватом никелем водорода во время восстановления никелевых препаратов и что этот водород дезактивирует катализатор, то из этого следует заключить, что захват водорода происходит более прочно при восстановлении формиата никеля при более высоких температурах. По этой причине у катализаторов, полученных из формиата никеля при 268 и 290°, даже после выдержки их в течение 255 минут в струе водорода при 200° начальная пониженная активность и ее последующий подъем в начале испытания все же наблюдается. Удаление водорода из системы Ni—H легко происходит при гидрировании бензола над этой системой. Так как образование системы Ni—H (как фаза внедрения) при действии на готовый никелевый порошок (катализатор) по крайней мере при температурах до 300° обычно не происходит, то после однократного осуществления реакции гидрирования над свежеприготовленным никелевым катализатором система Ni—H больше не образуется, и характерное для такой системы повышение активности в начале гидрирования не наблюдается.

При изучении оксалатного никелевого катализатора было установлено, что если свежеполученный никель сохранить в атмосфере водорода при комнатной температуре длительное время (13 часов), то начальный участок подъема активности катализатора сохраняется. Это, согласно нашим предположениям, означает, что в данных условиях неактивная фаза Ni—H не разрушается ([2], рис. 4, кривая II). Аналогичный опыт был проведен с формиатным никелем. 0,58 *г* формиата никеля было восстановлено при 240° и $V_{H_2}=1{,}50$ *л*/ч. Восстановление длилось 120 минут, вместо обычных 75 минут. Вслед за этим катализатор был сохранен при комнатной температуре в атмосфере водорода в течение 13 часов. Испытание катализатора было произведено при 200°, $V_{H_2}=1{,}50$ *л*/ч и $H_2:C_6H_6=4:1$. Результат испытания показан в виде кривой I рисунка 5. На этом же рисунке представлен результат упомянутого выше опыта с оксалатным никелем в виде кривой II.

Кривая I рисунка 5 интересна тем, что в данном случае катализатор был получен восстановлением формиата никеля в течение 120 минут, вместо обычных 75. Это лишний раз показывает, что начальный подъем кривой испытания активности свежеприготовленных никелевых катализаторов нельзя приписать недовосстановленности никелевых солей.

Выводы

1. Получены две серии никелевых катализаторов разложением формиата никеля при 240° и скоростях водорода 0,25; 0,60; 1,00 *л*/ч, 268° и скоростях водорода 0,25; 0,60; 1,10 и 1,50 *л*/ ч. По мере увеличения скорости водорода, пропускаемого при разложении формиата никеля, ΔФ реакции растет, активности же получающихся при этом катализаторов, при гидрировании бензола возрастают, проходят через

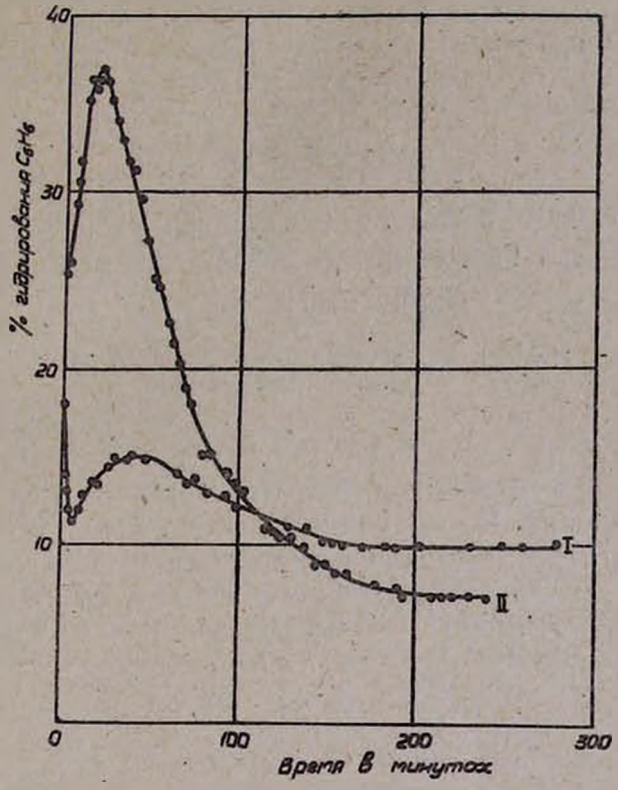

Рис. 5. Кривые изменения активности катализаторов, полученных разложением в струе водорода: I—Формиата никеля при 240°; II—Оксалата никеля при 282°.

максимум и уменьшаются, что не согласуется с „теорией пересыщения" Рогинского.

2. Получена серия никелевых катализаторов разложением формиата никеля при 240, 268 и 290°. По мере повышения температуры разложения формиата никеля ΔФ этой реакции растет, конечные, устойчивые активности получающихся при этом катализаторов, вопреки „теории пересыщения" Рогинского, уменьшаются (максимальные активности этих катализаторов не установлены). В случае двух катализаторов, полученных при 268 и 290°, максимальные активности меняются симбатно с ΔФ реакции приготовления катализаторов, а конечные, устойчивые активности—антибатно с ΔФ (см. [1]).

3. Показано, что, как и в случае никелевых катализаторов, полученных из ацетата [1] и оксалата [2], никелевые катализаторы, получаемые из формиата никеля в струе водорода, во время образования захватывают водород, образуя каталитически неактивный твердый раствор Ni—H. Установлено, что эти твердые растворы, полученные при низких температурах (240°), менее устойчивы, чем полученные при более высоких температурах (268°, 290°).

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

Поступило 14 X 1960

Ա. Հ. Ալչուջյան

ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ՆԻԿԵԼԻ ԵՎ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ՎՐԱ ՆՍՏԵՑՐԱԾ ՆԻԿԵԼԻ՝ ՈՐՊԵՍ ՀԻԴՐՄԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հաղորդում IV: Նիկելի ֆորմիատից ստացված Ռիկելային կատալիզատորների գենեզիսը և ակտիվությունը

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված է $(HCOO)_2Ni$-ի քայքայումով ստացված Նիկելային կատալիզատորների ակտիվությունը բենզոլի հիդրման պրոցեսում՝ կախված կատալիզատորների պատրաստման պայմաններից (գենեզիս)։ Ստացված տվյալները քննարկված են Ռոգինսկու «կատալիզատորի գերհագեցման տեսության» տեսանկյունից։ Նշված է, որ թեև նիկելի ֆորմիատի քայքայման ժամանակ ջրածնի արձակման արագությունը մեծացնելիս

$$(HCOO)_2Ni = Ni + H_2 + 2CO_2$$

$$(HCOO)_2Ni = Ni + H_2O + CO + CO_2$$

ռեակցիաներն ազատ էներգիաների փոփոխությունը ($\Delta\Phi$) աճում է, հետևապես համաձայն «գերհագեցման տեսության» պետք է աճի նաև գոյացած կատալիզատորների ակտիվությունը, իրականում ստացված Նիկելային կատալիզատորների ակտիվությունը նախ աճում, հասնում է առավելագույնի ապա նորից նվազում է, որը հակասում է «գերհագեցման տեսությանը»։

Ծույց է տրված, որ ըստ Նիկելի ֆորմիատի քայքայման ջերմաստիճանների բարձրացման (240, 268 և 290°) աճում է այդ ռեակցիայի $\Delta\Phi$-ը, իսկ ստացված կատալիզատորների կալուն ակտիվությունը նվազում է, հակառակ Ռոգինսկու տեսությանը։ Պարզված է, որ 268 և 290°-ում ստացված երկու կատալիզատորների առավելագույն ակտիվությունները փոխվում են $\Delta\Phi$ հետ սիմբատ ձևով, թեև վերջնական կալուն ակտիվությունները փոխվում են $\Delta\Phi$-ի նկատմամբ անտիբատ ձևով։ Վերջինս հակասում է «գերհագեցման տեսությանը», որը պետք է բացատրել այն բանով, որ այդ տեսությունը հաշվի չի առնում կատալիզատորի ակտիվությանն վրա կատալիտիկ ռեակցիայում մասնակցող նյութերի ազդեցությունը [1]։

Գարղված է, որ նիկելի ֆորմիատից, ինչպես նաև նիկելի ացետատից [1] և օքսալատից [2] նիկելային կատալիզատորների ստացման դեպքում, ստացված նիկելային կատալիզատորները գոլացման ժամանակ կլանում են չրածին, առաջացնելով կատալիտիկ ակտիվություն չունեցող Ni—H պինդ լուծույթներ։ Ցույց է տրված, որ ցածր ջերմաստիճանում (240°) ստացված այդ լուծույթն ավելի անկայուն է, քան բարձր ջերմաստիճաններում (268, 290°) ստացված Ni—H պինդ լուծույթները։

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. А. Алчуджан*, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 1 (1960).
2. *А. А. Алчуджан*, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 89 (1961).
3. *Д. П. Добычин, С. З. Рогинский, Т. Ф. Целинская*, ЖФХ 13, 1367 (1939).
4. *Г. М. Жаброва*, ЖФХ 14, 127 (1940).
5. *А. А. Алчуджан*, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 377 (1959).