

А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян и А. М. Айказян

## Исследование смешанных адсорбционных катализаторов дегидрирования

Сообщение I. Pd/SiO<sub>2</sub> как катализатор дегидрирования циклогексана

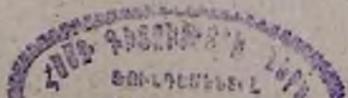
Исследование взаимосвязи магнитных и каталитических свойств вещества привлекало внимание многих каталитиков в течение последних 20—25 лет. Несмотря на противоречивые взгляды по этому вопросу, такая связь, несомненно, существует, так как поведение катализатора определяется его электронным состоянием, а катализ—возможностью электронного взаимодействия реагирующих веществ с катализатором.

С целью накопления экспериментального материала, способствующего выяснению указанной связи, нами была начата серия работ по изучению активности смешанных кристаллических и адсорбционных (на SiO<sub>2</sub>) катализаторов, содержащих Pd—Ag [1, 2], Pd—Cu, Pd—Au [1, 3], Pt—Ag [1, 4], Pt—Cu, Pt—Au, Pd—Pt [1, 5], на примере реакции гидрирования бензола.

Целесообразно было исследовать поведение изученных катализаторов и в реакции дегидрирования циклогексана. Настоящая работа излагает результаты такого изучения адсорбционных катализаторов.

### Методика экспериментов и опытные данные

Активность всех адсорбционных катализаторов дегидрирования, применявшихся в данной серии, определялась измерением скорости дегидрирования циклогексана, осуществленного струйным методом, и выражалась в процентах дегидрирования циклогексана в бензол. Периодически определялся коэффициент преломления катализата, и по таблице „состав бензол-циклогексановой смеси—коэффициент преломления“ Введенского [6] рассчитывался процент дегидрирования. Для равномерной подачи C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> в змеевиковый испаритель-реактор использовался шприц, из которого жидкость вытеснялась стеклянным поршнем, равномерно опускающимся при помощи часового механизма [7]. Изменение скорости подачи циклогексана достигалось изменением диаметра шкива, закреплённого на оси механизма. Для восстановления катализаторов в реактор подавался тщательно очищенный [1] электролитический водород. Примененный циклогексан был для гарантии испытан на содержание серы в виде тиофена (изатиновая проба) и



других соединений (пробы докторская, на медную пластинку и ртутная). Результаты, как и следовало ожидать, оказались отрицательными. Циклогексан был дважды перегнан с дефлегматором над натрием. Хотя температура кипения с самого начала практически установилась на постоянном уровне  $76,0^{\circ}\text{C}$  (680 мм), все же была взята только средняя часть отгона. Циклогексан имел:  $n_{\text{D}}^{20}$  1,4266;  $d_4^{20}$  0,778. Носитель и метод приготовления адсорбционных катализаторов аналогичны описанным ранее [2]. Поверхность силикагеля, определенная по адсорбции паров азота при  $-195^{\circ}$ , была равна  $380 \text{ м}^2/\text{г}$ . Для приготовления Pd/SiO<sub>2</sub> адсорбционных катализаторов использовался раствор аммиака палладия с титром  $T_{\text{Pd}}$  0,00296 г/мл. Активность катализаторов изучалась при одинаковых условиях дегидрирования циклогексана: при  $320^{\circ}$  и скорости подачи C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> 0,2 мл/мин., за исключением оговоренных случаев.

Хотя изучением поведения палладиевых катализаторов при дегидрировании циклогексана занимались многие авторы, но в связи с предстоящим исследованием смешанных Pd—Ag, Pd—Au, Pd—Pt на SiO<sub>2</sub> адсорбционных катализаторов необходимо было изучить поведение Pd/SiO<sub>2</sub> адсорбционного катализатора при малых заполнениях палладия, что, насколько нам известно, не исследовалось.

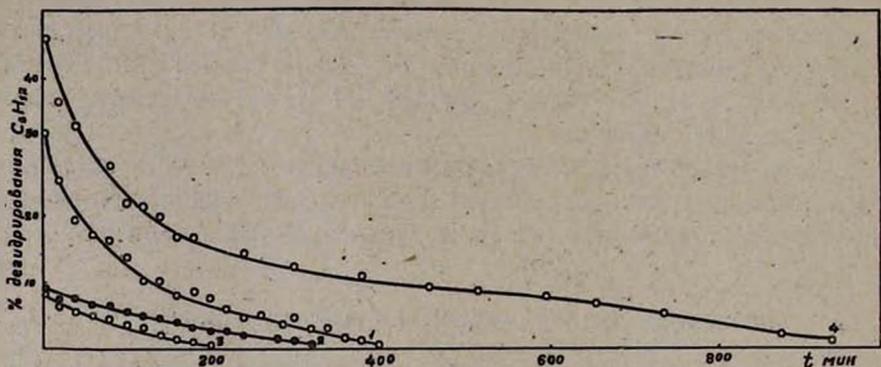


Рис. 1. Зависимость скорости дегидрирования C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> на Pd/SiO<sub>2</sub>-катализаторе от времени. Навеска 3 г в расчете на силикагель. Условия дегидрирования:  $V_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 0,2 \text{ мл/мин.}$ ;  $t. 320^{\circ}$ .

Изученный Pd/SiO<sub>2</sub> адсорбционный катализатор содержал 0,2% Pd от веса SiO<sub>2</sub>, со степенью заполнения поверхности 0,01074. Навеска катализатора равнялась 3 г в расчете на силикагель, кроме оговоренных случаев. Опытные данные по изучению этого катализатора представлены в виде кривых на рисунках 1, 2 и 3. Кривая 1 рисунка 1 выражает изменение активности свежеприготовленного катализатора во времени. Как видно из этой кривой, с течением времени скорость дегидрирования на катализаторе с первоначальной активностью, выражающейся 32% дегидрирования C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, постепенно понижается и в течение почти 6,5 часов достигает нуля. Такое понижение активности

катализатора, вероятно, является следствием отравления активных мест катализатора участниками реакции.

С целью выяснения возможности восстановления начальной активности катализатора последний обрабатывался струей водорода ( $V_{H_2} = 1,48$  л/ч) при комнатной температуре в течение 24 часов: Такая обработка лишь частично восстановила активность катализатора, которая в процессе дегидрирования вновь уменьшалась и наконец достигла нуля (кривая 2, рис. 1). Аналогичная обработка водородом уже при температуре реакции и скорости струи  $V_{H_2} = 2,58$  л/ч в течение 5 часов тоже не привела к полному восстановлению активности. Кривая 3 рисунка 1, полученная вслед за такой обработкой, показывает, что обработкой полностью дезактивированного катализатора водородом практически удается восстановить активность, хотя и частично, но примерно в одинаковой степени. Обработка же при температуре реакции воздухом в течение 2 часов (а затем водородом в течение одного часа,  $V_{H_2} = 2,58$  л/ч для удаления кислорода из системы и поверхности катализатора) привела не только к полному восстановлению активности катализатора, но и к ее повышению (46% вместо 32). Активность такого катализатора в процессе дегидрирования также понижалась, но значительно медленнее и только в течение примерно 16 часов достигла нуля (кривая 4, рис. 1).

То, что катализатор в процессе обработки воздухом становится более активным, чем непосредственно после восстановления его водородом (ср. начальные активности по кривым 1 и 4, рис. 1), следует объяснить тем, что в процессе восстановления катализатор поглощает водород, снижающий активность. При обработке дезактивированного катализатора воздухом с его поверхности удаляются все адсорбированные вещества ( $C_6H_6$ ,  $C_6H_{12}$ ), катализатор оказывается свободным также от водорода\*, в результате чего начальная активность катализатора оказывается повышенной. Таким образом, водород в какой-то мере дезактивирует изученные нами катализаторы при дегидрировании  $C_6H_{12}$ . Резкая дезактивация палладиевых катализаторов водородом в отношении гидрирования бензола установлена многократно [8]. Действие водорода на изученные нами Pd/SiO<sub>2</sub>-катализаторы зависит от предистории катализатора. Кроме уже приведенных примеров, укажем еще некоторые.

1) Катализатор активирован воздухом вышеописанным способом. Затем на нем начато дегидрирование  $C_6H_{12}$ , и когда активность частично снизилась (кривая 1, рис. 2), процесс прерван и катализатор оставлен в струе водорода при комнатной температуре в течение 24 часов. Кривая 2 рисунка 2, полученная вслед за обработкой водородом, указывает, что она не привела к существенному изменению активности катализатора.

\* После обработки воздухом катализатор недолго обрабатывался водородом, что, по-видимому, не приводит к существенному снижению активности.

2) Свежевосстановленный катализатор сразу был обработан воздухом, как описано выше. Начальная активность катализатора оказалась значительно выше, чем непосредственно после восстановления водородом (ср. по кривым 3 и 5, рис. 2). После значительной дезактивации этого катализатора дегидрированием на нем  $C_6H_{12}$  (кривая 3, рис. 2) процесс прерван, катализатор обрабатывался струей водорода.

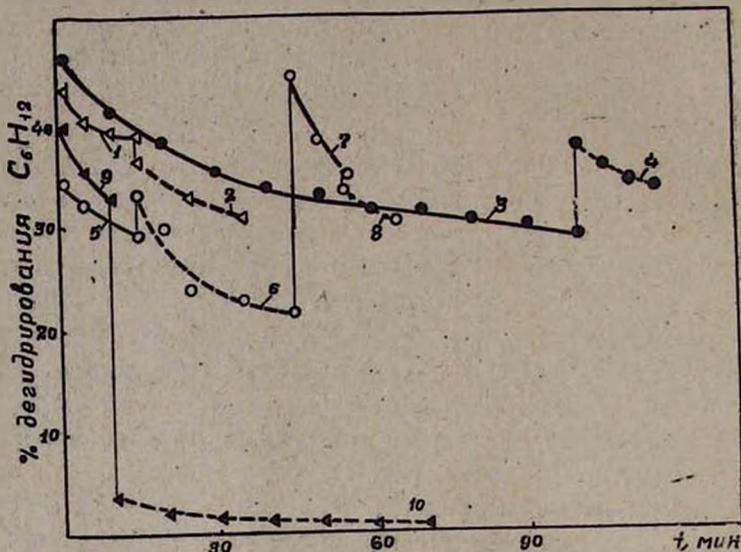


Рис. 2. Влияние компонентов реакции на активность  $Pd/SiO_2$ -катализатора. Навеска 3 г в расчете на силикагель. Условия дегидрирования:  $V_{C_6H_{12}} = 0,2$  мл/мин.;  $t = 320^\circ$ .

в течение 5 часов при температуре реакции и затем испытан. Из кривой 4 рисунка 2 видно, что в этом случае активность катализатора восстановилась в значительной степени.

3) Свежевосстановленный катализатор в небольшой степени дезактивирован дегидрогенизацией  $C_6H_{12}$  (кривая 5, рис. 2) и затем в течение 5 часов при температуре реакции обрабатывался струей водорода, в результате чего активность была практически полностью восстановлена (кривая 6, рис. 2). Затем этот катализатор активирован воздухом, обработан водородом в течение 15 минут и вновь частично дезактивирован (кривая 7, рис. 2). После этого катализатор обрабатывался водородом при  $320^\circ$  в течение 5 часов, что существенно не изменило его активности (кривая 8, рис. 2).

Всю эту картину можно объяснить так. В процессе восстановления катализатора водородом последний поглощается и частично дезактивирует его. При дегидрировании циклогексана катализатор адсорбирует  $C_6H_6$  и  $C_6H_{12}$ , что приводит к резкому и полному дезактивированию катализатора. Часть  $C_6H_6$  и  $C_6H_{12}$  адсорбируется прочно и дезактивирует катализатор необратимо. Другая часть их адсорбируется непрочно и дезактивирует катализатор обратимо в том смысле, что

струей водорода эта часть C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> десорбируется и поэтому активность катализатора при этом частично восстанавливается. Прочно адсорбированные C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> удается удалить воздухом, причем катализатор освобождается и от водорода. Вследствие всего этого активность катализатора полностью восстанавливается и даже превышает активность свежеприготовленного катализатора, так как в этом случае он не содержит водорода, дезактивирующего катализатор.

Чтобы выяснить действие бензола, активированный воздухом катализатор частично дезактивирован дегидрированием C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>. Когда проценты дегидрирования снизились с 40 до 33% (кривая 9, рис. 2), процесс был прекращен и катализатор обработан парами бензола при температуре реакции и V<sub>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub></sub> = 0,3 мл/мин. в течение 30 минут, что привело к резкому снижению активности (кривая 10, рис. 2).

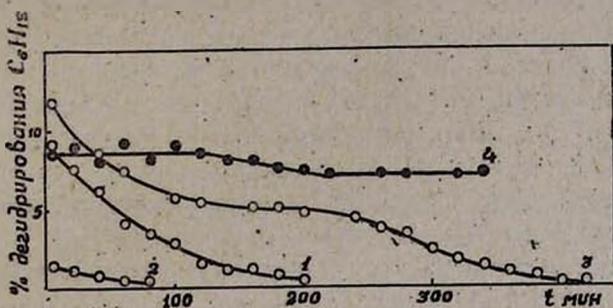


Рис. 3. Зависимость скорости дегидрирования C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> на Pd/SiO<sub>2</sub>-катализаторе от времени. Навеска 4 г в расчете на силикагель. Условия дегидрирования: V<sub>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub></sub> = 0,2 мл/мин.; 1,2,3 — t 265°, 4 — t 320° (хранение 20 дней).

Полагая, что дезактивация Pd/SiO<sub>2</sub>-катализатора может быть вызвана разрушением C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> с образованием угля, углеродистого палладия и карбонидов при сравнительно высокой температуре (320°), дегидрирование циклогексана было проведено также при 265°C. Для этого взято 4 г свежего образца Pd/SiO<sub>2</sub>-катализатора. Как видно из кривой 1 рисунка 3, и при этой температуре активность Pd/SiO<sub>2</sub>-катализатора постепенно снижается и в течение 3,5 часов становится равной нулю. Обработка этого катализатора водородом при 265° в течение 23 часов ~ на 20% восстановила активность катализатора (см. кривую 2, рис. 3). Обработка воздухом при температуре реакции в течение 2 часов (и водородом в течение одного часа для удаления воздуха) привела к восстановлению активности (кривая 3, рис. 3). Таким образом, снижение температуры дегидрирования циклогексана на 55° не привело хотя бы к некоторой стабилизации катализатора.

Мы полагали, что наблюдаемая резкая дезактивация катализаторов в процессе дегидрирования циклогексана вызывается адсорбцией бензола и циклогексана. Учитывая, однако, что полная дезактивация происходила за очень короткое время, необходимо было провести дополнительное исследование, результаты которого приведены ниже.

## Обсуждение результатов

Из приведенных данных видно, что каталитическая активность Pd/SiO<sub>2</sub> адсорбционного катализатора с малым содержанием Pd (0,2 вес. %) на поверхности носителя при дегидрировании C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> с течением времени непрерывно уменьшается и в конце концов достигает нуля. Зелинский в своих ранних работах [9] указывал, что при дегидрогенизации C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> на Pt/асбест (25% Pt) и Pd/асбест (49% Pd) при температурах 407—408° практически не происходит распада циклогексана с образованием углистых веществ и активность этих катализаторов является достаточно стабильной. Однако на Pd/C и Pd/SiO<sub>2</sub> [10] при 300°, в случае заполнения Pd выше 2% от веса носителя, на рентгенограммах катализаторов, полученных после проведения реакции, обнаружены лишние слабые линии, приписываемые углеродистому палладию или карбоидам как продуктам возможного распада углеводородов. Дезактивация палладия связывается с образованием указанных веществ. При малом же содержании Pd на угле (от 2 до 0,05%) таких линий обнаружено не было и катализаторы с содержанием палладия в пределах от 2 до 0,25% обладали высокой активностью, которая все же медленно снижалась со временем [11]. В случае высокопроцентного палладирированного угля образуется богатый водородом твердый раствор Pd—H, что сопровождается деформацией решетки [10] и образованием углистых веществ [10, 11], неблагоприятно влияющих на активность катализатора при дегидрировании. При малых же содержаниях палладия на угле водород слабо деформирует его. Каган и Флид [12] указали, что на Pd/SiO<sub>2</sub>-катализаторе при больших заполнениях палладия эта реакция тормозится бензолом и не тормозится водородом. Фростом и Лапиным [13] установлено, что при дегидрировании C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> происходит падение активности Pd/C-катализаторов, содержащих от 1,19 до 0,017% Pd (аналогично и в случае Pd/MgO-катализаторов).

Обнаружено также падение активности платиновых катализаторов при дегидрировании циклогексана [14] и реакции диспропорционирования водорода при превращениях циклогексена (4% Pt/пемза) [15]. В обоих случаях обработка катализаторов водородом не восстанавливала их активности, а обработка воздухом приводила к положительным результатам. Рубинштейн, Миначев и Шуйкин [16] установили, что при дегидрогенизации C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> на Pt/C устойчивость катализаторов зависит от содержания платины на угле и резко падает при содержании Pt ниже 0,5%. Это также объясняют образованием углеродистых веществ на катализаторе, что связывается с увеличением дисперсности и в связи с этим увеличением дефектности кристалликов платины, усилением деформации решетки и, таким образом, возможным появлением качественно новых активных центров, способствующих расщеплению шестичленного кольца углеводородов. В работах [17, 18] указывается, что скорость дегидрирования циклогексана на Pt-пленке, полученной

возгонкой, снижается, видимо, вследствие блокировки каталитически активных центров бензолом.

Зелинским [9] показано, что при дегидрировании C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> (в пределах 160—360°) на Ni/асбест (76% Ni) происходит отложение угля или углеродистых веществ, что и приводит, по мнению авторов, к снижению активности катализатора. Однако четко не установлена температура, при которой эти процессы становятся заметными. Согласно [13], активность Ni/MgO (40% Ni) падает. Такое же явление наблюдалось на катализаторе Ni/C (2 и 4% Ni) [19]. В работе [20], исходя из изучения кинетики дегидрирования циклогексана при 293° на Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (23,6% Ni) заключается, что реакция тормозится бензолом и что торможение является обратимым.

Фрост с сотрудниками [21] установил, что при предварительной обработке металлического никелевого катализатора бензолом или циклогексаном в течение 40—50 минут при температуре реакции гидрирования бензола (230°) катализатор резко дезактивируется, однако при последующей обработке водородом активность катализатора постепенно восстанавливается, что происходит легче после дезактивации бензолом, чем циклогексаном. При изучении гидрирования бензола на металлической палладиевой губке при 200 и 224° предварительная обработка катализатора парами бензола в течение 30 минут приводила к некоторому снижению активности катализатора, более сильному при 224°. Это снижение является обратимым. Обработка катализатора циклогексаном при 200° в течение 45 минут в меньшей степени и также обратимо дезактивирует катализатор [22]. В случае гидрирования бензола при 240°, как указано в работе [23], циклогексан тормозит реакцию, что главным образом связывается с приближением реакции к состоянию равновесия. В случае Pd/асбест-катализаторов (16% Pd при обычном давлении) циклогексан не тормозит реакцию в областях, далеких от равновесия [24].

Из вышесказанного можно заключить, что и при гидрировании бензола или дегидрировании циклогексана катализатор может дезактивироваться одним или несколькими участниками реакции. Это зависит от условий приготовления, рода катализатора, характера носителя, степени заполнения его поверхности и от температуры реакции. В случае больших заполнений носителя катализирующим веществом влияние носителя можно считать исключенным и принять, что наблюдаемые при этом закономерности будут такими же, как в случае катализаторов без носителей. Сама дезактивация может быть вызвана адсорбцией участников реакции, а при высоких температурах разрушением C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> с образованием угля и карбоидов (в случае Ni). Оба эти процесса могут происходить одновременно в различных степенях. В зависимости от этого дезактивация катализатора струей водорода может быть практически вполне обратимой или практически необратимой.

Часто наблюдается частично обратимая дезактивация. В случае сильной или практически полной необратимой дезактивации катализатор легко регенерируется обработкой кислородом (воздухом), что легче всего объяснить сжиганием угля и карбонидов, которые могли бы образоваться при распаде углеводородов, хотя, по нашему мнению, в большинстве случаев это не так. Соответствующие данные, иллюстрирующие высказанные соображения, приведены в кратком обзоре литературы.

В нашей работе показано, что дезактивация свежеприготовленных\*  $\text{Pd/SiO}_2$ -катализаторов происходит при небольшой степени заполнения  $\text{SiO}_2$  палладием. При этом водород, как показано многократно (кривые 2, 3, рис. 1; 1—8, рис. 2), если не считать дезактивацию водородом, захваченным катализатором в процессе его восстановления, не оказывает существенного дезактивирующего действия. Как было указано, в случае  $\text{Pd/C}$ -катализаторов [10, 11] дезактивация происходит только при больших заполнениях поверхности носителя палладием, при малых же заполнениях дезактивация происходит очень слабо. В первом случае на рентгенограммах обнаружены лишние линии, что пытаются связать с образованием карбонидов, которые и вызывают дезактивацию, во втором случае такие линии не обнаружены. В случае  $\text{Pd/SiO}_2$ -катализаторов при больших заполнениях поверхности носителя происходит дезактивация и на рентгенограммах обнаружены лишние линии, приписываемые карбоидам. Нами показано, что и при малых заполнениях поверхности  $\text{SiO}_2$  палладием также происходит дезактивация катализатора при дегидрировании  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ .

Мы были склонны полагать, что дезактивация катализаторов при дегидрировании циклогексана как в случае изученных нами катализаторов, так и в большинстве других случаев обусловливается адсорбцией бензола и циклогексана, а не образованием угля и карбонидов. В особенности это должно относиться к палладию. В связи с этим возник вопрос, происходит такая дезактивация палладия в условиях небольшого заполнения им поверхности  $\text{SiO}_2$  или это может иметь место, например, и в случае металлического палладия без носителей. В литературе мы не нашли данных о поведении металлического палладиевого катализатора без носителей и добавок в условиях дегидрирования циклогексана. Мы провели несколько опытов в данном направлении.

Чистый палладиевый катализатор готовился прибавлением к раствору аммиаката палладия формалина в качестве восстановителя в сильно-щелочной среде при комнатной температуре. Полученная чернь многократно промывалась дистиллированной водой на фильтре, а затем 5%-ным раствором уксусной кислоты. Окончательная промывка водой велась до исчезновения кислой реакции. Высушивание черни производилось при температурах не выше  $110^\circ$ .

\* Об этом см. дальше.

0,2 г этого катализатора предварительно обрабатывались водородом в течение 20 минут при температуре дегидрирования (320°). Реакция проводилась пропусканием циклогексана со скоростью 0,2 мл/мин. Начальный процент дегидрирования 19,5. Активность этого катализатора также неуклонно снижалась и в течение 90 минут достигла нуля (см. кривую 1, рис. 4).

Для самоконтроля на другой порции палладиевого катализатора дегидрированию подвергался другой образец циклогексана (импортный). Этот циклогексан также был испытан на содержание серы как в виде тиофена, так и других соединений. Результат оказался отрицательным. И этот образец циклогексана был тщательно разогнан. Коэффициент преломления  $n_D^{20}$  1,4272, что, видимо, связано с содержанием небольшого количества бензола. При дегидрировании этого циклогексана при 320° катализатор, как и в предыдущих случаях, неуклонно и быстро терял активность. После регенерации воздухом дегидрированию подвергли основной образец циклогексана. Результат оказался тем же, как и в только что указанном случае. Наконец, на металлическом палладии (0,4 г) предварительно обработанном воздухом при 240°, было произведено дегидрирование C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> при 240°. Несмотря на снижение температуры на 80°, активность катализатора непрерывно снижалась и в течение 160 минут достигла нуля (см. кривую 2, рис. 4). Эти данные указывают, что дезактивация палладиевого катализатора связана не с распадом углеводородов и образованием угля, углеродистого палладия или карбонидов, так как в этом случае при снижении температуры дегидрирования на 80° активность катализатора в процессе дегидрирования должна была быть хотя бы в какой-то степени устойчивой, чего не наблюдается. Значит, снижение активности палладиевого катализатора связано с адсорбцией бензола и циклогексана. Частичное восстановление активности происходит при обработке катализатора струей водорода, а полное восстановление—при обработке катализатора воздухом, что, по-видимому, связано с окислением прочно адсорбированных бензола, циклогексана и, может быть, промежуточных продуктов дегидрирования циклогексана. Что бензол на палладии может адсорбироваться с различной силой, показано, например, в работе Ягодковского [26]. Сильная адсорбция бензола, по-видимому, связана с взаи-

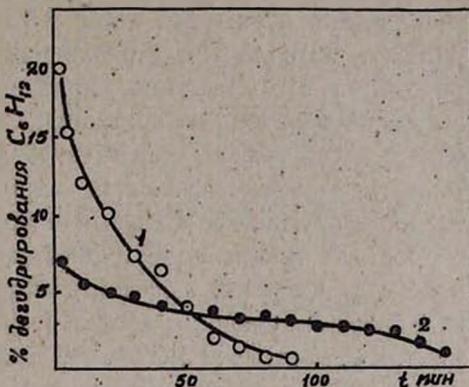


Рис. 4. Зависимость скорости дегидрирования C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> на металлическом палладиевом катализаторе от времени. Условия дегидрирования V<sub>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub></sub> = 0,2 мл/мин.: 1—навеска 0,2 г, t 320°; 2—навеска 0,4 г, t 240°.

модействием  $\pi$ - $d$ -электронов бензола и металла, что вытекает из работы [25].

Чтобы выяснить еще некоторые стороны изучаемого нами вопроса, один из образцов Pd/SiO<sub>2</sub>-катализаторов, хранившийся в запаянной ампуле в течение 20 дней, подвергся активированию воздухом, а затем на нем произвели дегидрирование C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>. Результаты оказались неожиданными. Как видно из кривой 4 рисунка 3, активность этого катализатора оказалась достаточно устойчивой. Таким образом, дезактивирование изученных нами Pd/SiO<sub>2</sub>-катализаторов, а также, по-видимому, металлических палладиевых катализаторов, в случае дегидрирования C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, видимо, присуще нашим катализаторам только в свежеприготовленном состоянии. Хранение адсорбционного катализатора с очень малым заполнением поверхности палладием приводит к таким изменениям состояния катализатора, в результате которых активность становится достаточно стабильной. Поведение катализаторов в процессе катализируемых ими реакций, конечно, зависит от конкретного состояния их, и разноречивые данные о поведении катализаторов гидрирования бензола и дегидрирования циклогексана, с этой точки зрения, объясняются легко. Не лишне указать, что в свое время нами показано, что характер протекания гидрирования бензола на палладиевой черни и губке совершенно различен [8].

### В ы в о д ы

1. Показано, что активность свежеприготовленных Pd/SiO<sub>2</sub> адсорбционных и металлического палладиевого катализаторов в процессе дегидрирования циклогексана резко снижается и в течение сравнительно короткого времени достигает нуля.

2. Установлено, что водород, образующийся в процессе дегидрирования, практически не дезактивирует изученные Pd/SiO<sub>2</sub> адсорбционные катализаторы в отношении этой реакции. Однако начальная активность свежевостановленных катализаторов оказывается на 20—25% ниже, чем начальная активность обработанных воздухом катализаторов. Это объяснено тем, что катализатор в процессе его восстановления в струе водорода захватывает последний, что и дезактивирует его.

3. Исходя из изучения дезактивации свежеприготовленных палладиевых катализаторов при 320, 265 и 240°, высказано мнение, что дезактивация происходит не вследствие отложения угля и образования карбонидов, а вследствие адсорбции бензола и циклогексана или продуктов дегидрогенизации последнего, что, по-видимому, обычно и имеет место при дегидрировании C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> на палладиевых и платиновых катализаторах.

4. Показано, что при полной или значительной дезактивации катализаторов в процессе дегидрирования струей водорода можно восстановить их активность лишь частично. При обработке дезактивиро-

важных катализаторов воздухом активность полностью восстанавливается и катализатор приобретает даже более повышенную активность.

5. Обнаружено, что в то время как свежеприготовленные адсорбционные Pd/SiO<sub>2</sub>-катализаторы при дегидрировании C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> за короткое время полностью дезактивируются, эти же катализаторы после длительного хранения (20 дней) приобретают достаточно стабильную активность.

Ереванский политехнический институт  
им. К. Маркса

Кафедра общей и аналитической химии

Поступило 19 IV 1963

Ա. Հ. Ալլուջյան, Մ. Հ. Մանուկյան և Ա. Մ. Հայկազյան

## ԳԵՇԻԴՐՄԱՆ ԱԴՍՈՐԲԻՈՆ ԽԱՌԸ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հազարդում I: Pd/SiO<sub>2</sub> որպես ցիկլոհեքսանի դեհիդրման կատալիզատոր

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է 0,2<sup>0</sup>/<sub>10</sub> պալադիում պարունակող և SiO<sub>2</sub>-ի մակերեսի 0,00174 ժածկման աստիճանով Pd/SiO<sub>2</sub> ադսորբցիոն և մետաղական պալադիումի կատալիզատորների ակտիվությունը, ցիկլոհեքսանի դեհիդրման պրոցեսում և ցուլց է տրված, որ այդ պրոցեսում այն խիստ նվազում է ու կարճ ժամանակամիջոցում հասնում զերոյի: Դեհիդրման պրոցեսում լրիվ կամ մասամբ դեզակտիվացված կատալիզատորների ակտիվությունը ջրածնի հոսանքով մշակելիս կարելի է վերականգնել միայն մասնակիորեն, իսկ օդով մշակելիս՝ լրիվ: Վերջին դեպքում նկատված ակտիվության աճը բացատրվում է կատալիզատորի վերականգնման ժամանակ կլանված ջրածնի հեռացման ազդեցությամբ: 320, 265, 240C°-ում ցիկլոհեքսանի դեհիդրման պրոցեսի կատալիզատորների ուսումնասիրության տվյալների համաձայն ենթադրվում է, որ նրանց ակտիվության նվազումը բննգոյի, ցիկլոհեքսանի և կամ վերջինի դեհիդրման պրոցեսում առաջացած նյութերի ադսորբցիայի հետևանք է, ըստ որում նրանց մի մասը համեմատաբար թույլ է ադսորբցվում, մյուսը՝ ուժեղ: Ջրածնով հեռացվում է միայն թույլ ադսորբցված մասը և այդ պատճառով ակտիվությունը վերականգնվում է մասամբ: 20 օր պահելուց հետո Pd/SiO<sub>2</sub> ադսորբցիոն կատալիզատորները ձեռք են բերում բավականաչափ կալուն ակտիվություն:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, Е. Т. Кристостурян, М. А. Инджикян, М. А. Мантикян, Ю. П. Симанов, Катализ в высшей школе, вып. I, часть вторая. МГУ, Москва, 1962, 128; Юбилейный сборник научных трудов ЕПИ им. К. Маркса, 1961, 251.
2. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ 33, 780, 1691 (1959).
3. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 153 (1959).

4. А. А. Алчуджан, А. М. Багдасарян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 233 (1959).
5. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 307 (1960).
6. А. А. Введенский, Бюлл. ГИВД 1933, 4.
7. А. М. Левит, Л. Х. Фрейдлин, Зав. лаб. 16, 244 (1950).
8. А. А. Алчуджан, ЖФХ 28, 1600, 1730 (1952).
9. Н. Д. Зелинский, Г. Павлов, Изв. Росс. АН, сер. 6, 17, 191 (1923).
10. С. С. Новиков, А. М. Рубинштейн, Н. И. Шуйкин, Э. Я. Мельникова, ДАН СССР 68, 1049 (1949).
11. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, А. М. Рубинштейн, ДАН СССР 78, 89 (1951).
12. М. Я. Казан, Р. М. Флид, ЖФХ 20, 503 (1946).
13. А. В. Фрост, Ю. П. Лапин, Вестник МГУ 1, 95 (1946).
14. М. Я. Казан, Н. А. Щеглова, ЖФХ 23, 1203 (1949).
15. Н. А. Щеглова, М. Я. Казан, ЖФХ 23, 1083 (1949).
16. А. М. Рубинштейн, Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, ДАН СССР 67, 287 (1949).
17. В. М. Грязнов, В. И. Шимулис, Кинетика и катализ 2, 894 (1961).
18. В. М. Грязнов, В. И. Шимулис, ДАН СССР, 139, 870 (1961).
19. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, И. Д. Рождественская, ДАН СССР 72, 911 (1950).
20. Р. М. Флид, М. Я. Казан, ЖФХ 24, 1409 (1950).
21. А. А. Алчуджан, А. А. Введенский, А. В. Фрост, ЖОХ 18, 268 (1948).
22. А. А. Алчуджан, ЖФХ 26, 1591 (1952).
23. А. А. Введенский, Р. К. Добронравов, А. В. Фрост, ЖОХ 16, 71 (1946).
24. А. А. Алчуджан, А. А. Введенский, В. Р. Жаркова, А. В. Фрост, ЖОХ 4, 1168 (1934).
25. P. W. Setwood, J. Am. Chem. Soc. 79, 4637 (1957).
26. В. Д. Ягодовский, ДАН СССР 122, 437 (1958).