ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVI, № 12, 1973

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.941.73+546.74+678.046.361

ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОЙ СКОРОСТИ ВОДОРОДА И ТЕМПЕРАТУРЫ НА АКТИВНОСТЬ Ni/SiO_2 КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ ИХ ПРИГОТОВЛЕНИИ

А. А. АЛЧУДЖАН и М. А. МЕЛКУМОВ

Ереванский политехнический институт имени К. Маркса

Поступило 28 IV 1972

Изучено влияние объемной скорости водорода и температуры приготовления на активность Ni/SiO_2 катализаторов, полученных из формиата. Полученные результаты в одних случаях согласуются с теорией пересыщения, а в других—нет. Сделана попытка связать различного рода отклонения от теории пересыщения с дезактивацией катализаторов участниками реакции.

Рис. 4, библ. ссылок 5.

Важное значение имеет разработка способов приготовления катализаторов, позволяющих получать активные катализаторы. Данная работа сопряжена с теорией пересыщения Рогинского*.

При разложении формиата никеля в токе водорода по мере увеличения скорости продувания водорода, а также при повышении температуры разложения $\Delta\Phi$ растет.

Зависимость активности Ni-металлических катализаторов от $\Delta\Phi$ была изучена [1,2]. В настоящей работе такое изучение выполнено на примере Ni/SiO_2 катализаторов.

Экспериментальная часть

Катализатор получали разложением формиата Ni, нанесенного на SiO_2 [3]. Испытание и оценка активности производились по методике, принятой в [1,2,4].

Изменение активности Ni/SiO_2 катализатора по времени. Из кр. 1, рис. 1 видно, что в процессе гидрирования** активность свежевосстановленного катализатора постепенно снижалась и установилась на постоян-

* Согласно этой теории, с ростом пересыщения реакции образования, величина которой выражается $\Delta\Phi$ (изменение свободной энергии), растет и активность катализатора.

** Активность изучалась на примере гидрирования бензола в паровой фазе.

ном уровне. После этого он был обработан струей водорода при 200° в течение 3 час. и снова испытан. Из кр. 2, рис. 1 видно, что предыдущая кривая в значительной мере воспроизведена.

Действие C_6H_{12} и C_6H_6 на Ni/SiO_2 катализаторы. Образец свежевосстановленного катализатора непосредственно после испытания (рис. 2, кр. 1) был обработан в течение 90 мин. парами циклогексана и снова испытан (рис. 2, кр. 2). Как видно из этих кривых (1 и 2) рис. 2, обработка привела к небольшой дезактивации. При последующей продувке через этот катализатор струи водорода активность достигла уровня, бывшего до обработки циклогексаном (кр. 3, рис. 2). Аналогичным образом было изучено воздействие бензола на Ni/SiO_2 катализатор (кр. 4—7, рис. 2).

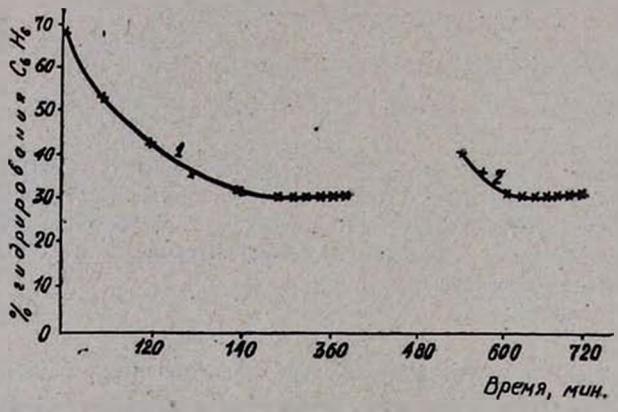

Рис. 1. Воспроизводимость активности Ni/SiO_2 катализаторов. Условия гидрирования: температура 200°, $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$; скорость струи водорода $V_{H_2} = 2{,}5$ *л/час*. 1 — изменение активности в течение испытания; 2 — активность катализатора после 3 час. обработки струей водорода при 200°.

Как видно из рис. 2, дезактивация Ni/SiO_2 катализаторов бензолом и циклогексаном небольшая (в отличие от Ni-металлических, где дезактивация сильнее [5]) и обратимая.

Наблюдаемая воспроизводимость первоначально установившейся активности при продувании водорода является следствием десорбции блокирующих поверхность катализатора C_6H_6 и C_6H_{12}.

Специальными опытами было установлено, что за счет поглощения и выделения C_6H_6 и C_6H_{12} носителем (SiO_2) закономерности изменения активностей катализаторов в процессе их испытания не искажаются.

Приготовление и активность катализаторов. Прежде всего ставилась задача определить связь между активностью и скоростью водорода во время восстановления никеля из формиата на SiO_2. Поставлены две серии опытов: 1 серия $t_{восст.} = 240°$ и 2—300°. Скорости струи водорода при каждой из этих температур были 0,25; 1,00; 2,00; 3,00 *л/час*. Испытание

активности производилось при 200, 184 и 168° в порядке понижения температуры.

Как видно из рис. 3, по мере увеличения скорости струи H_2 во время восстановления катализатора начальные (кр. 1 и 2) (активность недезактивированных бензолом и циклогексаном катализаторов) и конечные установившиеся (кр. 3 и 4) активности (испытание при 200°) растут.

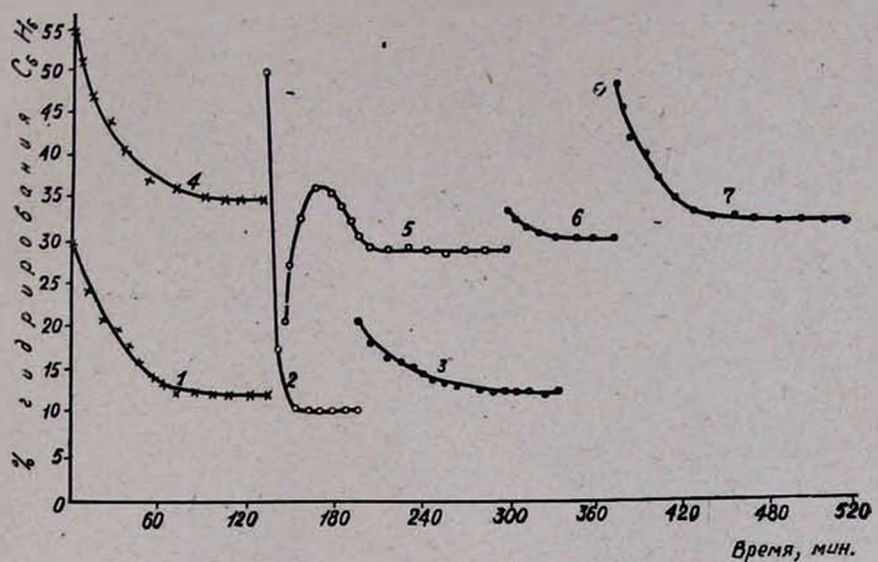

Рис. 2. Влияние циклогексана и бензола на активность Ni/SiO_2 катализаторов. 1 — изменение активности по времени; 2 — после обработки парами C_6H_{12} при 200° в течение 1,5 час. (после получения кр. 1); 3 — после обработки дезактивированного циклогексаном катализатора струей водорода при комнатной температуре в продолжении 4 час.; 4 — изменение активности по времени свежевосстановленного катализатора; 5 — после обработки катализатора при 200° струей паров бензола в течение 1,5 час. (после получения кр. 4); 6 — после обработки дезактивированного бензолом катализатора при комнатной температуре струей водорода в течение 4 час.; 7 — после обработки (вслед за получением кр. 6) струей водорода при 200° в течение 7 час. Условия испытания: $H_2 : C_6 = 4 : 1$, $V_{H_2} = 2{,}5$ *л/час.*

В случае испытания при 184 и 168° катализаторов, полученных восстановлением образцов при 240°, с увеличением скорости струи H_2 кривые активности проходят через максимумы (кр. 1 и 4, рис. 4), а при 300° наблюдается возрастание активности (кр. 2 и 3, рис. 4).

Из рис. 3 и 4 можно сделать вывод и о зависимости активности от температуры восстановления: по мере повышения температуры восстановления (240 и 300°) растут начальные и конечные (испытание при 200 и 184°) активности. В случае же испытания при 168° зависимость активности от температуры восстановления является несколько сложной (кр. 3 и 4, рис. 4).

Из приведенных данных видно, что с изменением пересыщения активность Ni/SiO_2 катализаторов может меняться сложным образом. Возможно, имеет значение то, что при различных температурах дезактивация Ni-катализаторов участниками реакции (C_6H_6 и C_6H_{12}) происходит в различной степени*.

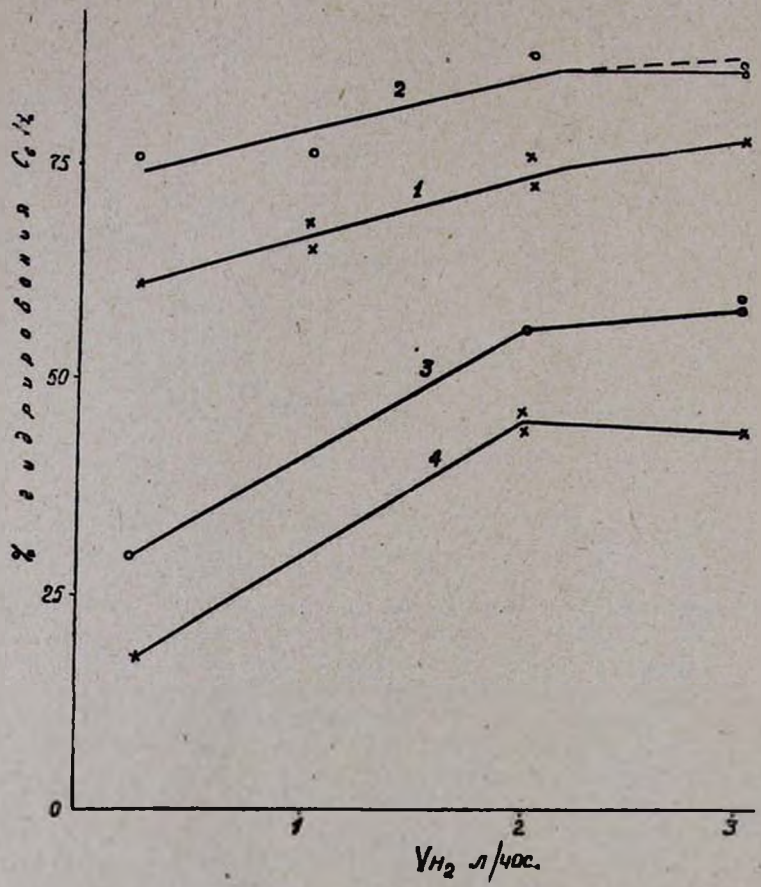

Рис. 3. Зависимость начальных (кр. 1 и 2) и конечных (установившихся) (кр. 3 и 4) активностей свежевосстановленных Ni/SiO_2 катализаторов от скорости водорода. Температура восстановления: 1 — 240°; 2 — 300°; 3 — 300°; 4 — 240°. Условия испытания активности: температура 200°; $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$, скорость водорода V_{H_2} 2,5 *л/час*.

Таким образом, выводы теории пересыщения не всегда оправдываются.

* Данные будут опубликованы позже.

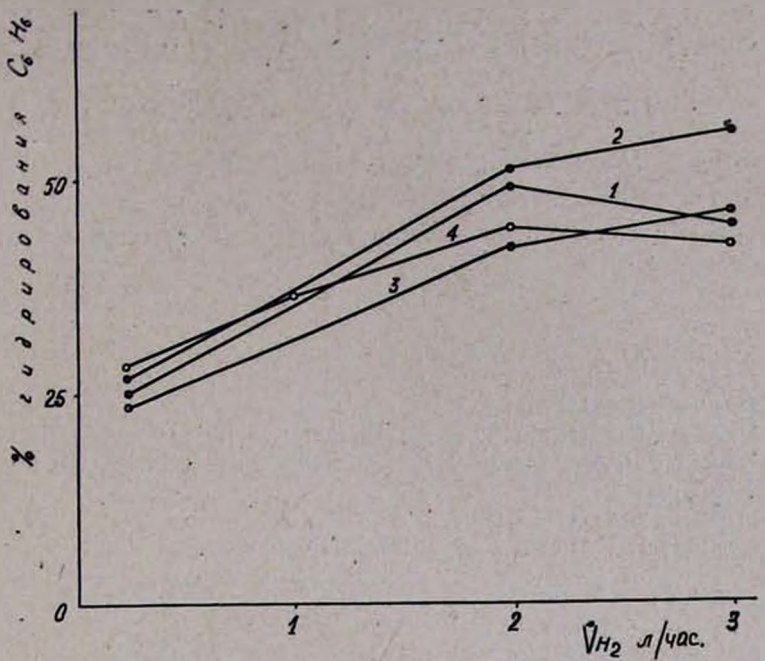

Рис. 4. Зависимость активности Ni/SiO_2 катализаторов от скорости струи водорода во время восстановления: 1—$T_{восст.}$ 240°; 2—$T_{восст.}$ 300°; $T_{испыт.}$ 184°; 3 — $T_{восст.}$ 300°; 4 — $T_{восст.}$ 240°; $T_{испыт.}$ 168°.

Ni/SiO_2 ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՊԱՏՐԱՍՏՄԱՆ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻ ԵՎ ՋՐԱԾՆԻ ԾԱՎԱԼԱՅԻՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆՐԱՆՑ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ա. Հ. ԱԼՋՈՒՋՅԱՆ և Մ. Ա. ՄԵԼՔՈՒՄՈՎ

Ուսումնասիրված է նիկելի ֆոսֆատից ստացված Ni/SiO_2 կատալիզատորների ակտիվության կախումը կատալիզատորների պատրաստման ջերմաստիճանից և ջրածնի ծավալային արագությունից։ Ակտիվությունը որոշվել է 168—200° ջերմաստիճանային միջակայքում, ըստ բենզոլի հիդրման տոկոսի։ Ուսումնասիրվել են կատալիզատորների երկու սերիաներ, 240 և 300° վերականգնման ջերմաստիճաններում։ Ջրածնի ծավալային արագությունը փոխվել է 12 անգամ։

Կատալիզատորների պատրաստման ջերմաստիճանից ակտիվության կախմանը վերաբերող ստացված տվյալները փորձարկման որոշ ջերմաստիճաններում համընկնում են, այլ ջերմաստիճաններում չեն համընկնում Ռոգինսկու «հագեցման» տեսության հետ։

Այդպիսի օրինաչափություններ դիտվում են նաև կատալիզատորների պատրաստման ժամանակ ջրածնի տրման արագությունից ակտիվության կախումը դիտարկելիս։ Փորձ է արված «հագեցման» տեսությունից եղած շեղումները կապել բենզոլով և ցիկլոհեքսանով Ni—կատալիզատորների թունավորման հետ։

THE CATALYTIC ACTIVITY OF Ni/SiO_2 IN DEPENDENCE OF THE SPEED OF HYDRATION AND TEMPERATURE

A. H. ALCHUJIAN and M. A. MELKOUMOV

The catalytic activity of Ni/SiO_2 has been studied at 240 and 300°C and during a 12 fold change of the speed of hydrogenation of benzene. The results are discussed in relation to the „Oversaturation" theory of Roguinsky.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. А. Алчуджан,* Изв. АН Арм. ССР, ХН, 13, 3 (1960).
2. *А. А. Алчуджан,* Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 89, 101 (1961).
3. *А. А. Алчуджан, М. А. Мелкумов, А. Ш. Григорян,* Сб. научн. трудов хим. техн. фак-та ЕрПИ (в печати).
4. *А. А. Алчуджан,* Докт. дисс., (1951).
5. *А. А. Алчуджан,* Изв. АН Арм. ССР, ХН. 12, 377 (1959).