

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.941.73+546.74

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ОБЪЕМНОЙ СКОРОСТИ ВОДОРОДА  
ПРИ ПРИГОТОВЛЕНИИ Ni-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
ИЗ ФОРМИАТА НА ИХ АКТИВНОСТЬ

А. А. АЛЧУДЖАН и М. А. МЕЛКУМОВ

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 18 V 1972

Изучение активности катализаторов в работах [1,2,3] проводилось при повышенных температурах (184—230°), т. е. в условиях, когда катализатор отравлялся участниками реакции.

В настоящей работе сделана попытка изучить влияние температуры и объемной скорости водорода при приготовлении Ni-катализаторов из формиата на их активность в условиях испытания при отсутствии такого отравления.

Экспериментальная часть

Методика изучения активности и приготовления катализаторов прежняя [1,2].

По данным рентгеноструктурного анализа катализатор представляет собой  $\alpha$ -Ni (т. е. кубический), не содержащий окись никеля\*.

Поставлены три серии опытов: I—при 240°, время приготовления 75 мин; II—300°, 60 мин; III—350°, 60 мин. При каждой из этих температур разложение производилось при скоростях струи водорода 0,25; 1,00; 2,00; 3,00 л/час, при постоянных навесках исходного каталитического препарата  $(\text{HCOO})_2\text{Ni}$  1,15 г, содержащего 37,4% Ni.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

а) О характере изменения активности по времени свежевостановленных Ni-металлических катализаторов. Испытание катализаторов выполнено при 120° и, как видно из рис. 1, постоянные % гидрирования (активности катализаторов) устанавливаются почти сразу, с самого начала испытания. Это указывает на то, что бензол и циклогексан заметно

\* Измерение произведено в ВНИИ Нефтехимии, г. Ленинград.

не отравляют Ni-катализаторы, как это имело место при более повышенных температурах [2,3]. В отсутствии отравления при 120° убедились также прямыми экспериментами по обработке Ni-катализатора парами  $C_6H_6$  и  $C_6H_{12}$ .

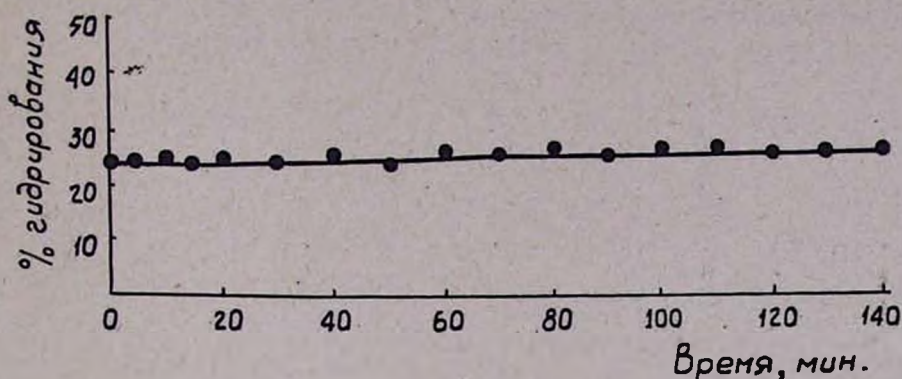


Рис. 1. Зависимость % гидрирования (активности) от времени при постоянном режиме гидрирования свежевосстановленного Ni-катализатора. Условия гидрирования:  $T=120^\circ$ ,  $H_2:C_6H_6=4:1$ ; скорость тока водорода  $V_{H_2}=2$  л/час.

б) Влияние изменения объемной скорости водорода и температуры при приготовлении Ni-катализаторов на их активность. Как видно из рис. 2 (кр. 2 и 3), при температурах разложения формиата никеля 240 и 300°, по мере увеличения объемной скорости струи водорода во время разложения, активность катализаторов растет симбатно с  $\Delta F^*$ , что согласуется с «теорией пересыщения» [4,5], а с повышением температуры разложения формиата Ni (кр. 1,2,3) активность катализаторов уменьшается, что не согласуется с «теорией пересыщения».

Измерение удельных поверхностей некоторых образцов\*\* катализаторов показало, что при повышении температуры восстановления удельная поверхность Ni резко уменьшается, при этом снижается и активность катализаторов, хотя расчетная  $\Delta F$  растет. Последнее противоречит «теории пересыщения», но само уменьшение удельной поверхности хорошо объясняет уменьшение активности.

При температуре приготовления катализаторов в 350° с увеличением скорости струи водорода активность катализаторов не изменяется, но при этом практически не меняется и удельная поверхность катализаторов. Видимо при 350° за счет очень большой скорости разложения формиата и спекания никеля катализаторы получают с малой поверхностью и изменение скорости струи водорода при разложении формиата не может играть заметной роли.

\*  $\Delta F$  — изменение свободной энергии реакции (мера пересыщения).

\*\* Измерения выполнены в лаборатории адсорбции и газовой хроматографии МГУ (Москва) и во ВНИИ Нефтехимии (Ленинград).

Эти противоречия, видимо, не случайны. Изучаемые явления сложны, и, возможно, в них заметную роль играет не только блокировка катализаторов участниками реакции [4], но и рекристаллизация их в процессе получения и тем сильнее, чем выше температура приготовления катализаторов, что, видимо, сопровождается также изменением их энергетического состояния. Может быть имеют место и другие обстоятельства,

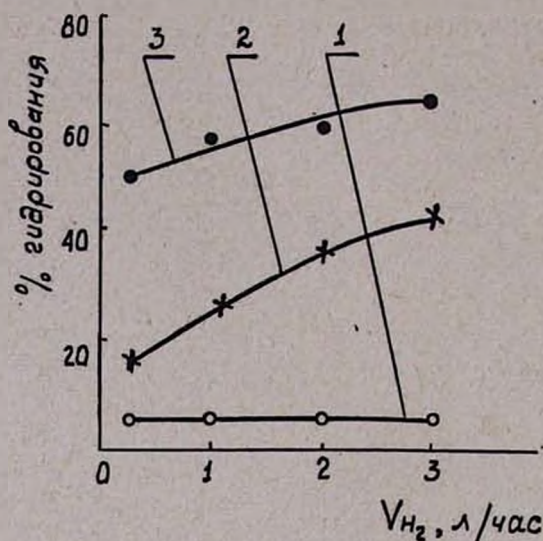


Рис. 2. Зависимость активности свежевосстановленных Ni-катализаторов от объемной скорости  $H_2$  во время приготовления.  $t^\circ$  приготовления: 1 —  $350^\circ$ ; 2 —  $300^\circ$ ; 3 —  $240^\circ$ . Условия испытания (см. рис. 1).

затемняющие картину. Во всяком случае, различные условия получения катализаторов и различные условия осуществления реакции могут привести к разным результатам, так что последние не могут быть однозначно истолкованы с точки зрения «теории пересыщения» в том виде, в каком она существует сейчас. И хотя «теория пересыщения» в современном виде не безупречна, однако ее применение в исследованиях в области приготовления активных катализаторов уже положительно.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Алчуджан, ЖОХ АН СССР, 18, 261 (1948).
2. А. А. Алчуджан, Изв. АН СССР, 12, 377 (1959).
3. А. А. Алчуджан, М. А. Мелкумов, Арм. хим. ж., (в печати).
4. А. А. Алчуджан, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 89; 101 (1961).
5. Д. П. Добычин, С. З. Рогинский, Т. Ф. Целинская, ЖФХ, 13, 1367, (1939).