

ХИМИЯ

Л. Х. ФРЕЙДЛИН и Н. И. ЗИМИНОВА

**ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОЕ ОБЕЗГАЖИВАНИЕ НИКЕЛЯ.
ДВЕ ФОРМЫ СВЯЗИ ВОДОРОДА В КАТАЛИЗАТОРЕ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 2 VIII 1950)

Обезгаживание твердого катализатора может служить ценным способом исследования природы активной поверхности ⁽¹⁾. Если активность контакта связана с наличием в нем промотора — примеси, являющейся необходимой составной частью его активных центров, то с удалением примеси последние разрушаются, и катализатор дезактивируется. Обезгаживание обычно осуществляется откачкой в глубоком вакууме при повышенной температуре. Этим способом достигается суммарное удаление газов.

Недавно нами на примере никелевого катализатора была показана возможность обезгаживания твердого тела также химическим способом ⁽²⁾. Однако для глубокого изучения природы активной поверхности одного суммарного обезгаживания недостаточно, необходимо научиться отличать различные формы связи сорбированного вещества в катализаторе.

В данном исследовании сделана попытка найти химический способ различения растворенного в никеле водорода от водорода, адсорбированного на его поверхности.

Как известно, растворение примеси в твердом теле происходит, главным образом, в процессе химической реакции либо при высокой температуре, например, в процессе плавления, т. е. в условиях, в которых химическое сродство может сильнее проявляться, чем при активированной адсорбции. Исходя из этого, мы предположили, что растворенный в никеле водород будет сильнее удерживаться связанными с ним атомами металла, чем водород, адсорбированный на его поверхности. Задача сводится к тому, чтобы найти такие легко гидрируемые соединения, с помощью которых можно было бы фиксировать химическую неравноценность адсорбированного и растворенного водорода при обработке ими никелевого катализатора.

Методика опыта аналогична описанной ранее ⁽²⁾. Реакция проводилась в утке для гидрирования, закрепленной на качалке, при температурах, близких к комнатным, в отсутствие извне подводимого водорода. Катализатор получался выщелачиванием сплава Ni_2Al_3 при 105° , затем промывался последовательно дестиллированной водой, спиртом и толуолом. До начала реакции катализатор предварительно в течение 10 мин. донасыщался водородом и, таким образом, достигалось стандартное состояние его поверхностно-адсорбированного слоя. Пространство над гидрируемой жидкостью в утке заполнялось азотом. В этих условиях взятое вещество может гидрироваться только за счет водорода, содержащегося в никеле. Из данных анализа продуктов реакции вычислялось количество водорода, удаленного из катализатора.

Критерием неравноценности двух форм водорода в катализаторе служила сравнительная активность последнего в ряде последовательных опытов при его обработке гидрируемым веществом.

Исследуя взаимодействие различных органических содединений с водородом, содержащимся в никелевом катализаторе, мы нашли, что их можно распределить на три группы (см. табл. 1).

Таблица 1*

№ опыта	Гидрируемое вещество		Т-ра в °С	Длительность реакции в мин.	Количество водорода в мл							
	типа	моли			удаляемые из катализатора гидрируемым веществом при обработке			адсорбируемые катализатором после обработки				
					1-я	2-я	3-я	1-я	2-я			
1	А	0,0022	20	20	50,0	49,1	49,8	50,0	49,1			
		0,0044	20	60	49,4	49,3	49,2	49,2	49,2			
		0,0044	20	720	49,1	49,4	50,1	50,1	51,0			
		0,0088	60	120	49,4	49,5	49,9	49,4	48,9			
5	Б	0,0067	60	20	198,6	21,0	22,1	21,5	22,0			
6	В	0,0089	60	30	223,1	2,0	1,0	2,1	1,1			
		0,0132	60	30	224,0	2,4	1,1	2,4	1,2			

* Во всех опытах: навеска никеля 2,33 г, длительность второй и третьей обработки катализатора гидрируемым веществом 20 мин.

Вещества типа А. К ним относится, например, кетон Михлера. При первой обработке гидрируемым веществом 2,33 г никеля в продуктах реакции обнаруживается 49—50 мл водорода, удаленного из катализатора (оп. 1—4). При последующем насыщении катализатора поглощается 49—50 мл водорода, т. е. столько же, сколько его до этого удалено было гидрируемым веществом. При повторной обработке этой же навески катализатора новой порцией гидрируемого вещества снова удаляется 49 мл водорода, т. е. столько же, сколько вещества снова удаляется 49 мл водорода, т. е. столько же, сколько вещества было адсорбировано катализатором в предшествующем гидрированию насыщении. При втором насыщении этой же порции катализатора предел также был достигнут при 49—51 мл. Наконец, и при третьей обработке этой порции катализатора гидрируемым веществом удаляется 49—50 мл водорода.

Таким образом, многократное чередование насыщения одной и той же порции катализатора водородом и удаления последнего с помощью гидрируемого вещества показывает, что вещества этого типа только обратимо удаляют водород из катализатора.

После того как в результате химической реакции поверхность катализатора освободилась от адсорбированного водорода, на нее снова можно посадить водород из газовой фазы, и в том именно количестве, какое было до этого удалено с нее. Если гидрируемое вещество взято в точно эквимолекулярном отношении к количеству адсорбированного водорода, оно гидрируется с теоретическим выходом. Если оно взято в избытке, степень его гидрирования соответственно ниже. Ни увеличение избытка гидрируемого вещества (оп. 2—4), ни увеличение длительности его взаимодействия с катализатором до 12 час. (оп. 3), ни повышение температуры реакции до 60° (оп. 4) прак-

тически не изменяют количества водорода, удаляемого из катализатора, равно как и предел его насыщения при 20°.

Таким образом, вещества типа А удаляют из никеля водород в вполне определенном количестве, обратимо и без изменения активности катализатора. Несомненно, это поверхностно-адсорбированный водород. Удалять растворенный водород эти вещества в условиях наших опытов не способны. Следует отметить, что поведение трех различных по составу веществ в отношении катализатора было совершенно аналогично и все они удаляли с катализатора почти одинаковые количества водорода: 49—50; 48—49; 48—50 мл.

Вещества типа Б, к которым относятся, например, стирол, кротичная кислота и ее эфиры. При первой обработке веществом этого типа 2,33 г катализатора удаляется 198—200 мл водорода (оп. 5). Но в последующем опыте насыщения адсорбируется только 19—21 мл водорода (а не 49—50 мл, как после обработки кетоном Михлера), а при повторном удалении водорода с помощью вещества типа А извлекается лишь 21—22 мл его. Следовательно, поведение этого типа веществ в отношении катализатора резко отлично: они удаляют значительно больше водорода из катализатора и сильно дезактивируют его. Это свидетельствует о том, что уже при 60°, кроме адсорбированного водорода, здесь необратимо удаляется также значительная часть растворенного, что связано с разрушением активных центров катализатора.

К веществам типа В относятся, например, нитробензол и винилбутиловый эфир. Они необратимо удаляют из катализатора весь водород уже при комнатной температуре (при достаточном времени контакта) и при этом полностью дезактивируют катализатор⁽²⁾. Количества водорода, удаляемые из 2,33 г никеля тремя различными веществами этого типа, оказались близкими между собой: 219—220, 220—222, 223—224 мл. Суммарное количество удаляемого водорода оказалось таким же, если вначале удалить поверхностью-адсорбированный (48,8 мл) с помощью вещества типа А, затем, после отделения продуктов этой реакции и промывки катализатора толуолом, удалить растворенный в нем водород (175,0 мл) с помощью вещества типа В, всего 223,8 мл. После извлечения всего водорода с помощью вещества типа В вещества типа А совершенно не гидрируются на никеле.

Таким образом, нам впервые удалось осуществить дифференцированное обезгаживание катализатора и различить в нем две химически неравноценные формы сорбированного водорода. Одна из них — водород, адсорбированный на поверхности, обратимо удаляемый из катализатора, без заметного снижения его активности. Этот водород не входит в состав активных центров катализатора. Другая форма — водород, растворенный в металле, удаляемый только необратимо и с разрушением активных структур контакта.

Полученные данные позволяют заглянуть в рабочий аппарат катализатора. Найденное нами отношение $N_{\text{адс}} : N_{\text{раств}} : \text{Ni}$ в исследованном образце скелетного катализатора 2:7:19. Следовательно, на каждые 2,7 атома никеля приходится один атом растворенного водорода. Этот результат поразительно хорошо сходится с данными Дэвиссона и Джермера⁽³⁾, которые, исследуя дифракцию электронов от поверхностных слоев никеля, нашли, что каждый атом растворенного водорода связан с тремя атомами никеля, как показано на рис. 1.

Количество атомов водорода, растворенного в катализаторе, оказывается в 3,5 раза больше количества адсорбированного. Повидимому, во столько же раз число потенциально возможных активных

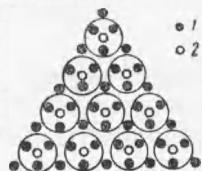


Рис. 1. 1 — атомы никеля, 2 — атомы водорода

центров превышает число действующих, которое лишь на один порядок ($2/19$) меньше числа атомов никеля в катализаторе.

Институт органической химии
Академия наук СССР

Поступило
23 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, 6, 10 (1949). ² Л. Фрейдлин и Н. Зиминова, Изв. АН СССР, ОХН, 6 (1950). ³ C. J. Davission and L. H. Gersteg, Phys. Rev., 30, 705 (1927).