

Л. Х. ФРЕЙДЛИН и К. Г. РУДНЕВА

## ПРОМОТИРОВАНИЕ ОБЕЗВОДОРОЖЕННОГО СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЯ\*

(Представлено академиком Б. А. Казанским 4 I 1952)

Возможность промотирования тонких металлических слоев водородом достаточно ясно была показана уже в первых работах С. З. Рогинского с сотрудниками по газовому промотированию<sup>(1)</sup>. Возможность газового промотирования реальных катализаторов оставалась неизвестной. Недавно было установлено, что активность обычного скелетного никелевого катализатора непосредственно связана с наличием в нем водорода. Было показано, что часть этого водорода в комнатных условиях обратно удаляется из катализатора без снижения его активности. Другая — большая часть водорода, содержащегося в катализаторе, в аналогичных условиях удаляется из катализатора необратимо, и с удалением этого водорода активность катализатора резко снижается.

Таким образом, скелетный никелевый катализатор промотирован водородом, являющимся необходимой составной частью его активных центров<sup>(2)</sup>.

Сорбированный в никеле водород химически весьма активен и уже при комнатной температуре с большой скоростью извлекается из катализатора способными гидрироваться органическими веществами<sup>(3)</sup>. Поэтому обезводороживание должно являться одним из важных видов дезактивирования катализатора. Можно предположить, что катализатор, находясь в контакте с гидрируемым веществом, способным удалять из него водород, в определенных условиях не сможет долго сохранять свою активность. Именно этим следует объяснить, что в условиях медленной диффузии водорода к поверхности катализатора последний быстро дезактивируется. Аналогично этому, если скорость активирования водорода на катализаторе отстает от скорости реакции гидрируемого вещества с сорбированным водородом, катализатор также должен быстро терять свою активность. Так, недавно было показано<sup>(3)</sup>, что при гидрировании бензохинона при комнатной температуре даже в условиях быстрой диффузии водорода из газовой фазы к поверхности катализатора не удается избежать частичного обезводороживания последнего и его дезактивирования.

Однако известно, что во многих процессах скелетный никелевый катализатор достаточно стабилен и длительно работает. Необходимо допустить, либо что скорость диффузии и активирования водорода в них не отстает от скорости химической реакции, либо что катализатор спо-

\* В работе принимала участие А. И. Палий.

собен вновь промотироваться и таким путем заново воссоздавать свои активные центры в условиях химического процесса. Оба эти вопроса, особенно последний, крайне мало исследованы.

Методы, применяемые обычно для регенерации никелевого катализатора на носителях последовательным окислением и восстановлением при повышенной температуре, при работе со скелетным никелевым катализатором не могут быть эффективны, так как выше 100° он обезводородживается и теряет свою активность. В нашей работе изучалось промотирование водородом заведомо неактивного, обезводороженного никеля. Если верно, что водород является необходимой составной частью активных центров катализатора, то для регенерации обезводороженного скелетного никеля его необходимо

Таблица 1

Промотирование обезводороженного никеля водородом (1 г никеля)

Длительность насыщения в минутах	Т-ра насыщения в °	Определено водорода в катализаторе в мл*
60	20	0
60	60	45
120	60	69
60	80	61
120	80	63
30	90	56
60	90	56

\* В необезводороженном образце было определено 155 мл водорода.

Газовая фаза над жидкостью была заполнена азотом. Затем катализатор отделялся от жидкости и промывался диоксаном до отрицательной реакции на бензохинон (4). В отфильтрованном от никеля катализате, соединенном с промывным диоксаном, иодометрически определялось количество бензохинона. Отсюда вычислялось количество водорода, содержащееся в ложечке никелевой пасты (1 г Ni).

Из табл. 1 видно, что обезводороженный никель, совершенно инертный при 20°, уже при 60° сорбирует значительное количество водорода, достигающее 45% количества водорода, содержавшегося в катализаторе до его обезводороживания. Количество сорбируемого водорода мало изменяется при повышении температуры насыщения до 90°. С повышением температуры от 60 до 90° сокращается время, необходимое для насыщения обезводороженного порошка водородом.

Содержание сорбированного водорода в регенерированном катализаторе также определялось обезводороживанием бензохиноном, как описано выше. Уже сам по себе факт взаимодействия бензохинона с водо-

Для проверки этого положения вначале испытывалась активность катализатора, параллельно определялось общее содержание водорода в нем. Затем катализатор обезводороживался, и снова испытывалась его активность. Далее обезводороженный и обычно неактивный порошок никеля насыщался водородом, снова определялась каталитическая активность и общее содержание водорода в нем. Катализатор был приготовлен 2-часовым выщелачиванием никель-алюминиевого сплава (50% : 50%) при 100°. Обезводороживание осуществлялось обработкой катализатора избытком бензохинона (2% раствор в диоксане) при 60° в течение 1 часа при встряхивании в утке в отсутствие водорода извне.

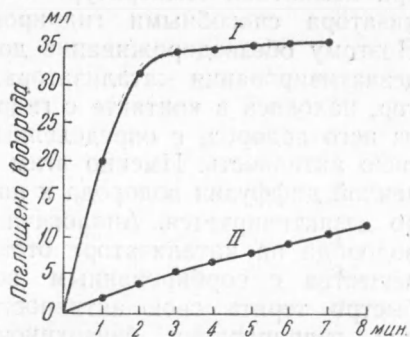


Рис. 1. Кинетика гидрирования винилфенилового эфира (0,1756 г) в спирте при 20°. I — с необезводороженным никелем, II — с никелем, регенерированным при 60°

родом, сорбированным в предварительно обезводороженном никеле, показывает, что этот водород, несомненно, активирован.

Активность регенерированного таким путем катализатора испытывалась в реакциях гидрирования при 20° винилфенилового эфира, эвгенола, а также камферхинона в утке при встряхивании. В реакции гидрирования камферхинона, когда количество израсходованного водорода достигает половины эквимолекулярного (относительно взятой навески хинона), наблюдается явное снижение скорости реакции, которое, возможно, показывает начало гидрирования второй СО-группы. Первая стадия гидрирования камферхинона протекает по второму порядку. Мерой активности катализатора здесь служил наклон прямой зависимости скорости реакции  $\Delta x/\Delta t$  от общего количества водорода  $x$ , расходуемого в первой стадии гидрирования камферхинона.

На рис. 1 и 2 показано изменение общего количества поглощаемого водорода во времени, характеризующее активность катализатора в реакциях гидрирования винилфенилового эфира и эвгенола при 20°. Из рис. 1 и 2 видно, что активность катализатора, регенерированного обработкой водородом при 60°, значительно ниже, чем исходного, необезводороженного образца. Активность катализатора, регенерированного в несколько измененных условиях обработки водородом, резко возрастает и приближается к активности исходного необезводороженного катализатора, как это следует из рис. 3 и 4.

С точки зрения теории физической природы активной поверхности непонятна сама возможность регенерации активных центров катализатора в химическом процессе путем повторного промотирования. Компактные катализаторы (сетки, пластинки), способные разрабатываться в процессе, вероятно, единственный вид контактов, для которых признается возможность возникновения активных центров в процессе реакции. Что касается мелкодисперсных катализаторов, то принято считать, что их формирование завершается в процессе приготовления и последующей обработки. Катализатор вступает в процесс вполне сложившимся. Создается впечатление, что однажды сформировавшиеся активные центры его остаются неизменными, и в процессе функционируют все те же, первоначально созданные, активные центры.

Результаты нашей работы показывают, что, в полном соответствии с химической теорией (5), дезактивированный путем обезводороживания скелетный никель может быть вновь промотирован водородом с регенерацией его активности. Уже в обычных условиях химического процесса наблюдается воссоздание активных центров катализатора. Следовательно, в процессе химической реакции активная поверхность катализатора может непрерывно изменяться: одни его центры разрушаются,

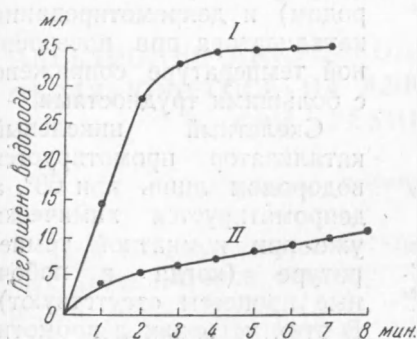


Рис. 2. Кинетика гидрирования эвгенола (0,2681 г) в спирте при 20°. I — с необезводороженным никелем, II — с никелем, регенерированным при 60°

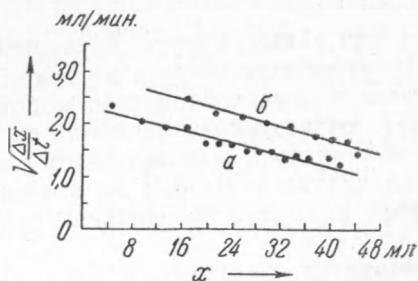


Рис. 3. Кинетика гидрирования камферхинона (0,3298 г) в бензоле при 20°. а — с регенерированным никелем, б — с необезводороженным никелем

другие вновь создаются. Поэтому можно предположить, что, например, в процессах гидро-дегидрогенизации при повышенных температурах водород является не только

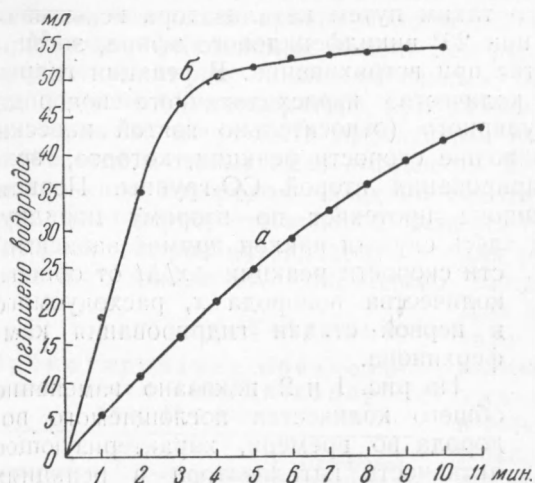


Рис. 4. Кинетика гидрирования винилфенилового эфира (0,2338 г) в бензоле при 20°. а — с регенерированным никелем, б — с необезводороженным никелем

компонентом реакции, но также промотором. Он определяет активную структуру катализатора в начале процесса и регенерирует его активные центры в течение всего времени реакции. По ряду причин раздельное наблюдение промотирования (водородом) и депромотирования катализатора при повышенной температуре сопряжено с большими трудностями.

Скелетный никелевый катализатор промотируется водородом лишь при 60°, а депромотируется химически уже при комнатной температуре (когда и побочные процессы отсутствуют). В этих условиях депромоти-

рование не накладывается на промотирование, и их удобно наблюдать в несложном виде.

Институт органической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
28 XII 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. Аблезова и С. Рогинский, ДАН, 1, 487 (1935); К. Жадановская, В. Королев и И. Мочан, ДАН, 30, 26 (1941). <sup>2</sup> Л. Фрейдлин и Н. Зимнинова, Изв. АН СССР, ОХН, 6, 659 (1950). <sup>3</sup> Л. Фрейдлин и К. Руднева, ДАН, 81, 59 (1951). <sup>4</sup> Mörner, Zs. Physiol., 78, 317 (1912). <sup>5</sup> С. Рогинский, ЖФХ, 15, 1 (1941).