

Л. М. КЕФЕЛИ и С. Л. ЛЕЛЬЧУК

О ПИРОФОРНОСТИ НИКЕЛЕВОГО СКЕЛЕТНОГО  
КАТАЛИЗАТОРА

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 8 II 1952)

Ранее (1) нами было указано, что пирофорность никелевого скелетного катализатора создается за счет адсорбированного водорода. Для подтверждения такого предположения необходимо было удалить водород, снять пирофорность и показать, что кристаллическая структура катализатора в этом случае не изменяется.

При окислении сухого катализатора на воздухе происходит так называемое «сгорание» катализатора, т. е. сгорание водорода, адсорбированного на никелевом катализаторе. В результате экзотермической реакции происходит разогревание диспергированного никеля, и последний частично окисляется, превращаясь в закись никеля.

На рис. 1 (см. вклейку) приведена рентгенограмма, снятая с образца катализатора, высушенного между листами фильтровальной бумаги и «сгоревшего» на воздухе. Для сравнения приводим также рентгенограмму с образца катализатора, снятого под водой (рис. 2, табл. 2).

Таблица 1

Индексирование рентгенограммы «сгоревшего» никелевого катализатора

№№ линий	$\theta$	$I$	$\sin^2 \theta$	$a$	$hkl$	
1	22°04'	сл.	0,1411	4,12	111	NiO
2	25°26'	ср.	0,1844	4,15	200	NiO
3	26°40'	о. с.	0,1944	3,50	111	Ni
4	30°47'	с.	0,2619	3,49	200	Ni
5	37°32'	ср.	0,3711	4,15	220	NiO
6	45°30'	сл.	0,5087	4,15	311	NiO
7	46°40'	ср.	0,5204	3,50	220	Ni
8	48°11'	сл.	0,5554	4,15	222	NiO
9	57°33'	ср.	0,7121	3,51	311	Ni
10	59°25'	сл.	0,7411	4,15	400	NiO
11	61°54'	ср.	0,7781	3,50	222	Ni
12	69°35'	о. сл.	0,8803	4,15	331	NiO
13	73°56'	о. сл.	0,9234	4,15	420	NiO

Как видно из рис. 1 и табл. 1, наряду с интенсивными линиями, относящимися к никелю кубической модификации, наблюдаются линии, относящиеся к NiO. Значительно меньшая интенсивность этих линий

говорит о присутствии закиси никеля в небольшом количестве. Даже при продувании воздуха через катализатор продукты сгорания содержали лишь незначительное количество закиси никеля, а в большей своей части состояли из никеля неокислившегося. Таким образом, сгорание абсорбированного водорода приводит к частичному окислению самого катализатора.

Во избежание окисления катализатора необходимо удалить водород, не допуская разогревания катализатора. Обычным методом откачки при комнатной температуре десорбировать водород не удается. Повидимому, последний находится в никелевом катализаторе не в молекулярном, а в атомарном состоянии частично или полностью. На диссоциацию водорода на никелевом катализаторе указывает также Сабатье (2). Для удаления водорода катализатор продувался воздухом под водой. Удаление водорода происходит также при хранении катализатора под водой, где абсорбированный водород окисляется кислородом, растворенным в воде. Однако процесс этот проходит весьма медленно. Так, при хранении катализатора под водой в течение 2 мес. последний оставался все еще пирофорным. Интенсивным продуванием воздуха через катализатор, находящийся под водой, удавалось снять полностью пирофорность за 10—12 час.

Таблица 2

Индексирование рентгенограммы никелевого катализатора

№ линий	$\theta$	$\sin^2 \theta$	$hkl$	$I$
1	26°17'	0,1961	111	о. с.
2	30°39'	0,2599	200	с.
3	45°42'	0,5122	220	ср.
4	57°07'	0,7052	311	ср.
5	61°41'	0,7750	222	сл.

$a$  среднее = 3,50 Å

Рентгенографическое исследование непирофорного катализатора показало, что структура его не изменилась. Никаких линий, кроме линий, принадлежащих решетке никеля, на рентгенограмме не было (рис. 3). Однако, несмотря на то, что кристаллохимическая структура не изменилась, катализатор потерял свою активность. Последующим насыщением молекулярным водородом непирофорного катализатора восстановить его активность не удалось. Потерю активности непирофорным катализатором можно объяснить пассивацией его поверхности. Между тем, Броше (4) указывает, что пирофорность объясняется окклюзией водорода и зависимость между пирофорностью и каталитической активностью отсутствует. Потеря пирофорности может происходить с сохранением каталитической активности, и если пирофорность утрачивается, то она может быть восстановлена нагреванием катализатора с водородом.

По данным С. З. Рогинского, К. С. Аблезовой и др., металлические пленки (Pt, Ni, Fe, W), полученные испарением при накаливании металла в вакууме, неактивны. Если при испарении металла в приборе присутствовало небольшое количество газа (водорода или кислорода), активность металлических пленок резко увеличивалась. Инактивные свежие слои после обработки теми же газами не приобретают активности. Это показывает, что существенен захват промотора слоем в момент образования активной структуры, а не заполнение им готовой поверхности (5).

Повидимому, активная структура никелевого катализатора также получается за счет адсорбции водорода, выделяющегося при выщелачивании алюминия из  $Ni_2Al_3$  во время формирования оставшихся атомов никеля в свою решетку. Однако, как показали наши исследования, при удалении водорода изменение структуры никелевого катализатора рентгеновским методом обнаружить не удалось.

Так как абсорбция водорода происходит в поверхностном слое ката-

лизатора, а активная структура, повидимому, связана с наличием атомарного водорода, абсорбированного монослоем катализатора, то активность катализатора зависит от дисперсности первичных кристаллов.

Работа выполнена в Физико-химическом институте им. Карпова. Авторы приносят благодарность проф. Г. С. Жданову за проявленный интерес и содействие в проведении настоящей работы в руководимой им лаборатории.

Поступило  
24 IV 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. Г. Уразов, Л. М. Кефели и С. Л. Лельчук, ДАН, **55**, 513 (1947).  
<sup>2</sup> П. Сабатье, Катализ в органической химии, 1923. <sup>3</sup> Д. А. Поспехов, ЖПХ, **22**, № 1, 5 (1949). <sup>4</sup> A. Brochet, C. R., **175**, 816, 1073 (1922). <sup>5</sup> С. З. Рогинский и К. С. Аблезова, ДАН, **1**, 487 (1935).

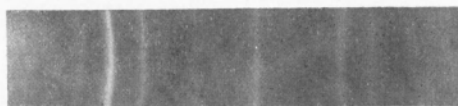


Рис. 1. Рентгенограмма никелевого катализатора, «сгоревшего» на воздухе

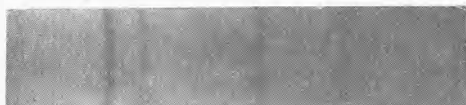


Рис. 2. Рентгенограмма никелевого катализатора, снятого под водой

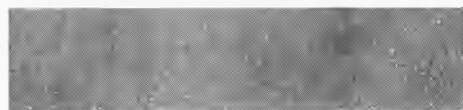


Рис. 3. Рентгенограмма обезводороженного никелевого катализатора