

УДК 541.183.26 : 546.11 : 546.74 : 542.97

ХИМИЯ

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ, Л. В. БАБЕНКОВА,
Н. М. ПОПОВА

ОБ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕВЫХ И СМЕШАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА НОСИТЕЛЯХ

Известно, что адсорбция и активация водорода являются одной из обязательных стадий катализа, поэтому очень важно знание общего количества и форм сорбированного катализаторами водорода. Данные об адсорбционных свойствах никелевых катализаторов по отношению к водороду немногочисленны и противоречивы вследствие методических затруднений, возникающих при использовании, например, электрохимических методов⁽¹⁻³⁾.

Общее содержание водорода в ряде никелевых и смешанных катализаторов на носителях исследовалось нами методом химического обезво-

роживания катализаторов бензохиноном, и выяснилось влияние на процесс присутствия воды в растворителях. Изучаемые катализаторы получали осаждением на глину карбонатов металлов содой из растворов соответствующих нитратов при 50—60° и интенсивным перемешиванием, затем отмывали от ионов NO₃' и щелочи до pH промывных вод 7 и сушили при 105—110° до постоянного веса. Карбонаты металлов разлагались при нагревании (300—500°) в токе водорода. Исследовался также заводской никель-хромовый контакт (50% Ni). В качестве растворителей использовались дистиллированная вода, очищенный от примесей 96% этанол, абсолютированные этанол, диоксан и обезвоженные бензол и *n*-гептан. Этанол абсолютировался над прокаленной окисью кальция, с последующей перегонкой над металлическим натрием и дважды над стружками металлического магния. Диоксан обрабатывался кипячением с натриевой щелочью и последующей многократной перегонкой над металлическим натрием. Бензол для криоскопии и *n*-гептан очищались от примесей серы и воды кипячением над восстановленным никель-хромовым катализатором (50% Ni) с последующей перегонкой над металлическим натрием.

Таблица 1

Десорбция водорода бензохиноном из 1 г никель-хромового катализатора, восстановленного при 400° в течение 30 мин. в токе водорода

Растворитель	Количество образовавшегося гидрохинона, г	Количество извлеченного водорода, мл
Вода	0,4297	87,7
96% этанол	0,4101	83,4
Обезвоженный этанол	0,0803	16,4
» диоксан	0,0509	10,4
» бензол	0,0230	4,7
» <i>n</i> -гептан	0,0216	4,4

Для определения адсорбированного водорода восстановленный катализатор переносился в атмосфере водорода в «утку» под слой растворителя и донасыщался водородом из газовой фазы в течение 30 мин., затем водород в утке заменялся на аргон (очищенный от следов кислорода и воды) и вводился раствор избытка бензохинона. Извлечение водорода производилось при встряхивании утки в течение одного часа. Фильтрат после опыта анализировался подометрически на содержание хинона и гидрохинона^(4,5). О количестве десорбированного водорода судили по количеству найденного гидрохинона. Ошибка в определении количества десорбирован-

ного водорода в параллельных опытах составляет 1—6%. Данные о десорбции водорода из восстановленного никель-хромового катализатора (50% никеля) представлены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, количество десорбируемого водорода увеличивается при переходе от бензола и *n*-гептана к обезвоженным диоксану, этиловому спирту, 96% этанолу и воде.

Увеличивающееся количество десорбируемого водорода в указанном ряду растворителей обусловлено, по-видимому, побочными процессами, сопровождающими десорбцию.

Главным из них является взаимодействие никеля с бензохиноном в присутствии воды. Растворитель в процессе восстановления хинона, по-видимому, участия не принимает, так как хроматографическим анализом катализатора после десорбции водорода бензохиноном в водном и обезвоженном этаноле нами не было обнаружено ни уксусной кислоты, ни ацетальдегида.

Участие воды в образовании гидрохинона в процессе десорбции водорода бензохиноном было доказано специальными опытами. При добавлении небольших количеств воды к обезвоженным растворителям (бензол, *n*-гептан), количество образовавшегося гидрохинона при десорбции водорода из никель-хромового катализатора возрастает (табл. 2).

Таблица 2

Десорбция водорода бензохиноном из восстановленного никель-хромового катализатора (1г) в зависимости от содержания воды в бензоле и *n*-гептане

Растворитель	Количество образовавшегося гидрохинона, г	Количество извлеченного водорода, мл
Обезвоженный бензол	0,0216	4,4
Бензол + 0,5 мл воды	0,0338	6,9
Бензол + 5,0 мл воды	0,4320	8,8
Обезвоженный <i>n</i> -гептан	0,0196	4,0
<i>n</i> -Гептан + 0,1 мл воды	0,0348	7,1
<i>n</i> -Гептан + 5,0 мл воды	0,0603	12,3

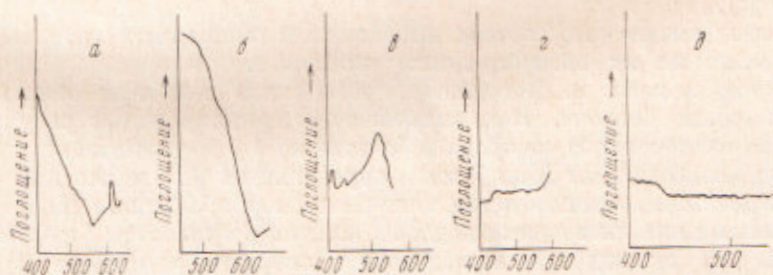


Рис. 1. И.-к. спектры Ni/C катализаторов: а — Ni_2O_3 ; б — NiO ; в — спектр Ni/C, восстановленного при 500° , 14 час., г — восстановленного при 500° , 20 час., д — восстановленного при 500° , 20 час. и обработанного водным раствором бензохинона

Таким образом, побочные процессы, происходящие при извлечении водорода бензохиноном из катализаторов в водных средах, связаны с присутствием воды. Простой расчет показывает, что для получения 0,048 г гидрохинона (10 мл водорода) должно окислиться 0,026 г никеля, для этого процесса необходимо всего 0,0084 г воды, которая, по-видимому, содержится в обезвоженных в наших условиях полярных растворителях (этиловый спирт, диоксан). Появление окислов никеля после взаимодействия катализатора с содержащими воду растворами бензохинона было нами подтверждено при снятии и.-к. спектров образцов никелевых катализаторов (рис. 1). И.-к. спектры никелевого катализатора на угле (10% никеля), восстановленного при 500° в течение часа, указывали на присутствие не-

Сорбция водорода никелевыми и смешанными катализаторами на глине

Катализатор, состав Σ Me : глина = 1 : 2	Т-ра восстановления, °C	К-во извлечен. H_2 в мл в бензоле избытком хинона	Общее колич. извлечен. H_2 при термодесорбции
Ni	500	4,7	2,1
Ni—Fe (75% Ni; 25% Fe)	350	5,3	3,6
Ni—Cr ₂ O ₃ (50% Ni) *	400	4,7	6,6
Ni—Cu 75% Ni; 25% Cu)	300	4,1	3,2
	400, Ar		
Ni—Cu—(Fe (80% Ni; 12,4% Cu; 7,6% Fe)	200, H ₂	5,3	4,6
Ni—Cu—Fe (88% Ni; 4% Cu; 8% Fe)	350	6,3	5,5
Ni—Cu—Fe (70% Ni; 7% Cu; 23% Fe)	400	4,5	4,6
Ni—Cu—Fe (60% Ni; 20% Cu; 20% Fe)	350	4,8	—

* Продолжительность восстановления в этом случае 0,5 часа, в остальных 1 час.

значительных количеств недовосстановленных окислов никеля (рис. 1 а), что известно из других работ (6). Полного восстановления окислов никеля (окислы не обнаруживаются методом и.-к. спектрометрии) в этом катализаторе удалось добиться после продолжительного (20 час.) нагревания его при 500° в токе водорода (рис. 1 в). После обработки такого катализатора водой и избытком бензохинона в водном растворителе наблюдается появление незначительных количеств окиси никеля (Ni₂O₃) (рис. 1 б). Фазовым рентгеновским анализом катализаторов присутствие окислов никеля обнаружено не было как в восстановленных, так и в частично окисленных бензохиноном образцах. Очевидно, окисление части наиболее мелкодисперсного никеля в присутствии водных растворов бензохинона не сопровождается образования фазовых окислов. На отсутствие фазовых окислов никеля при его электрохимическом и других видах окисления указывается в литературе (7).

Влияние химического состава никелевых и смешанных катализаторов на носителях на их адсорбционные свойства по отношению к водороду представлено в табл. 3. Десорбция проводилась избытком бензохинона в обезвоженном бензоле. Как показывают представленные результаты, количество извлеченного водорода в бензоле из 1 г восстановленных катализаторов колеблется от 2 до 7 мл и определяется их химическим составом. Определенные этим методом количества сорбированного никелевыми и смешанными катализаторами водорода близки результатам (табл. 3), полученным при термодесорбции водорода в инертной атмосфере (8). Разница в количествах десорбированного водорода двумя различными методами составляет 4—30%. Это свидетельствует о том, что для правильного определения количества сорбированного никелевыми катализаторами водорода методом химического обезводороживания необходимо проводить десорбцию водорода органическим соединением в безводных растворителях.

Институт органического катализа и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
29 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Раков, Г. И. Борисова, Б. Б. Эршлер, ЖФХ, 22, № 5, 785 (1948).
2. И. П. Твердовский, И. Ф. Туницын, В сборн. Проблемы кинетики и катализа, Изд. АН СССР, 1957, стр. 84.
3. J. L. Weininger, M. W. Breiter, J. Electrochem. Soc., 111, № 6, 707 (1964).
4. К. Бауэр, Анализ органических соединений, ИЛ, 1953, стр. 129.
5. В. И. Шеберестов, Химия проявителей и проявления, 1944, стр. 77.
6. В. М. Власенко, В сборн. Катализ и катализаторы, Киев, в. 2, 1966, стр. 154.
7. А. И. Красильщиков, ЖФХ, 35, № 11, 2524 (1961).
8. Н. М. Попова, Л. В. Бабенкова, Д. В. Сокольский, Кинетика и катализ, 10, 5, 1177 (1969).