Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

На правах рукописи

ОСАДЧАЯ ТАТЬЯНА ЮРЬЕВНА

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЯ СУЛЬФИДОМ НАТРИЯ НА СВОЙСТВА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 4-НИТРОТОЛУОЛА И ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

02.00.04 Физическая химия

Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н., доц. Лукин Михаил Викторович

Иваново - 2017

Оглавление

| ВВЕДЕНИЕ4 |
|--------------------------------------------------------------------------|
| Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ |
| 1.1. Скелетные катализаторы. Состав, структура и величина поверхности |
| скелетного никеля9 |
| 1.2. Закономерности жидкофазной гидрогенизации органических соединений, |
| содержащих различные реакционные группы на металлах-катализаторах 15 |
| 1.2.1. Закономерности гетерогенно-каталитической гидрогенизации |
| органических соединений, содержащих нитрогруппу 17 |
| 1.2.2. Закономерности гидрогенизации органических соединений, |
| содержащих кратные алифатических связи углерод-углерод, на скелетных |
| катализаторах21 |
| 1.2.3. Закономерности гетерогенно-каталитической гидрогенизации |
| индивидуальных органических соединений или смеси соединений, |
| одновременно содержащих нитрогруппу и кратные алифатических связи |
| «углерод-углерод» на скелетных катализаторах |
| 1.2.4. Состояния адсорбированного водорода на скелетных катализаторах 26 |
| 1.2.5. Влияние природы и состава растворителя на закономерности |
| гидрогенизации органических соединений на скелетных катализаторах 28 |
| 1.3. Модификация поверхности как способ регулирования свойств |
| каталитических систем на основе гетерогенных катализаторов |
| 1.3.1. Влияние каталитических ядов на свойства получаемых каталитических |
| систем |
| 1.3.2. Влияние полупродуктов и продуктов реакции гидрогенизации |
| органических непредельных соединений на свойства каталитических систем |
| 42 |
| 1.4. Основные выводы по фундаментальным исследованиям поверхности |
| катализатора в изложенном литературном обзоре |
| Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ |
| 2.1. Используемые вещества, катализаторы и растворители |
| 2.2. Методы получения и физико-химические свойства гетерогенных |
| никелевых катализаторов |
| 2.3. Методы исследования состава и поверхности катализатора 50 |
| 2.3.1. Стабилизация катализатора |
| 2.3.2. Рентгеновская дифракция на просвет методом Дебая-Шеррера 52 |
| 2.3.3. Рентгеновская дифракция на отражение |
| 2.4. Методика модифицирования поверхности катализатора 56 |
| 2.5. Кинетика реакций жидкофазной гидрогенизации |

| 2.5.1.Методы исследования кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации |
|---------------------------------------------------------------------------|
| |
| 2.5.2.Определение состава реакционных сред в ходе реакций жидкофазной |
| гидрогенизации60 |
| 2.5.3. Спектральные данные реакционных сред, содержащих сульфид натрия |
| |
| 2.5.4.Методы обработки результатов кинетического эксперимента |
| |
| 2.6. Кинетические закономерности реакции гидрогенизации 4-нитротолуола на |
| скелетном никеле в бинарных растворителях 2-пропанол-вода |
| 2.7. Кинетические закономерности реакции гидрогенизации диэтилового |
| эфира малеиновой кислоты на скелетном никеле в бинарных |
| растворителях 2-пропанол-вода |
| 2.8. Кинетика реакций совместной гидрогенизации диэтилового эфира |
| малеиновой кислоты и 4-нитротолуола на скелетном никеле и |
| модифицированном скелетном никелевом катализаторе79 |
| Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ |
| 3.1. Влияние обработки скелетного никеля на его физико-химические |
| характеристики и активность в реакции гидрогенизации |
| 3.1.1.Структура поверхности и размеры частиц скелетного никеля |
| |
| 3.1.2. Влияние сульфидирования на структуру поверхности и размеры частиц |
| скелетного никеля |
| 3.2. Жидкофазная гидрогенизация органических соединений, содержащих |
| различные функциональные группы |
| 3.2.1.Кинетические параметры жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола |
| на скелетном никелевом катализаторе |
| 3.2.2.Кинетические параметры жидкофазной гидрогенизации диэтилового |
| эфира малеиновой кислоты на скелетном никелевом катализаторе 103 |
| 3.3. Селективность дезактивации скелетного никеля сульфидом натрия в |
| реакциях жидкофазной гидрогенизации диэтилового эфира малеиновой кислоты |
| и 4-нитротолуола |
| 3.4. Гидрогенизация смеси 4-нитротолуола и диэтилового эфира малеиновой |
| кислоты на скелетном никелевом и модифицированном скелетном никелевом |
| катализаторе |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ120 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Каталитические технологии восстановления различных соединений являются структурообразующим и инновационным базисом в современной химической промышленности, нефтехимии и сопутствующих им России. Учитывая чрезвычайно секторах экономики большие промышленного выпуска анилина и толуилендиаминов, а также сложных эфиров карбоновых кислот, производство которых в мире насчитывает 3-4 млн.т/год, совершенствование новейших поколений каталитических процессов является первоочередной задачей химического сообщества России. Недаром количество работ, направленных на изучение и прогнозирование свойств каталитических систем, за последние десятилетия выросло в разы. Жидкофазная каталитическая гидрогенизация протекает в мягких условиях и наряду с экономией сырья и энергоресурсов позволяет тонко регулировать выход и повышать качество целевых продуктов. Для обеспечения селективной гидрогенизации соединений, содержащих различные функциональные группы, в том числе -NO₂ и >C=C<, присутствующие как в одном соединении, так и в смеси веществ, используемых в промышленности, необходимо создание теоретических основ целенаправленного регулирования свойств каталитических систем, основанных на моделировании подобных гидрогенизационных процессов. Однако, несмотря на значительное число работ в данной области, в настоящее время имеется существенный пробел в исследованиях, направленных одновременное комплексных на поверхности гетерогенных катализаторов, в том числе модифицированных различными веществами, и поиск корреляции между количествами вводимых модификаторов активных центров поверхности активностью селективностью каталитических систем. Поэтому работы, направленные на исследования модификации катализатора для изменения адсорбционных каталитических свойств поверхности скелетного никеля по отношению гидрируемому соединению, в том числе с помощью растворителя в реакциях жидкофазной гидрогенизации, представляются весьма актуальными. Актуальность работы подчеркивается выполнением отдельных ее этапов в рамках государственного задания по проекту №1800 (этап №2 «Термодинамика и кинетика физико-химических процессов с участием соединений переходных металлов, лантаноидов и органических веществ»), а также отдельных этапов при поддержке стипендии Президента РФ для стажировки и обучения за рубежом

(приказ Минобрнауки от 03.06. 2015 № 558).

Цель работы

Целью работы является определение влияния модификации поверхности скелетного никеля на активность и устойчивость работы каталитической системы для жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола и диэтилового эфира малеиновой кислоты (ДЭМК), а также на селективность гидрирования их смеси.

Конкретные задачи работы:

- 1. Провести анализ структуры поверхности модифицированного и немодифицированного скелетного никеля при помощи низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, рентгенофазового и рентгеноструктурного методов анализа для определения корреляций между физико-химическими характеристиками катализатора и активностью исследуемых каталитических систем.
- 2. Определить количество адсорбированного сульфид-иона на поверхности скелетного никеля в растворах 2-пропанол-вода различного состава.
- 3. Оценить влияние модификации скелетного никеля на кинетические закономерности реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола и ДЭМК на модифицированном скелетном никеле при атмосферном давлении водорода, температуре 303К в водных растворах 2—пропанола различного состава.
- 4. Установить принципиальную возможность селективной модификации скелетного никеля сульфидом натрия в бинарном растворителе 2-пропанол-вода.
- 5. Провести систематическое исследование кинетических закономерностей реакции жидкофазной гидрогенизации смеси 4-нитротолуола и ДЭМК на модифицированном скелетном никеле при атмосферном давлении водорода, температуре 303К в водных растворах 2–пропанола различного состава.
- 6. Оценить влияние модификации скелетного никеля на гидрогенизацию смеси 4-нитротолуола и ДЭМК. Предложить оптимальные условия каталитического гидрирования смеси, обеспечивающие максимально возможный выход одного продукта реакции (4-аминотолуола) в заданной системе, при минимальном выходе другого (диэтилового эфира янтарной кислоты ДЭЯК).

Научная новизна

Для исследования поверхности скелетного никеля, в том числе модифицированного сульфидом натрия, в условиях, максимально приближенных к условиям проведения реакции гидрогенизации (непосредственно в жидкой фазе) предложено использовать метод малоуглового рентгеноструктурного анализа в режиме «на просвет». Показано, что сульфидирование скелетного никеля до концентрации 0,05 ммоль Na₂S /г Ni уменьшает размеры гранул катализатора и в большинстве случаев увеличивает каталитическую активность в реакции гидрогенизации 4-нитротолуола и ДЭМК. Дальнейший рост концентрации сульфида натрия блокирует активные центры поверхности и устья пор

катализатора, что уменьшает каталитическую активность в этом химическом процессе. Выявлена зависимость между количеством введенного Na₂S и устойчивостью работы каталитической системы в процессе гидрогенизации 4-ДЭМК. Экспериментально нитротолуола установлено, характер модификации поверхности скелетного никеля определяется составом использованного растворителя 2-пропанол-вода. Предложены оптимальные условия каталитического гидрирования смеси, обеспечивающие максимально возможный селективный выход как 4-аминотолуола, так и ДЭЯК при их совместном присутствии в заданной системе.

Теоретическая и практическая значимость

Представленные в диссертации научные результаты по исследованию влияния модификации поверхности скелетного никеля на устойчивость работы каталитической системы при жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола и ДЭМК, а также на селективность гидрирования их смеси вносят существенный вклад в физико-химические основы теории катализа. Результаты исследований модификации скелетного никеля показали, что введение сульфида натрия до 0,05 ммоль/г Ni повышает активность использованного катализатора на 40-60% и обеспечивает большую устойчивость его работы гидрогенизации 4-нитротолуола, ЧТО открывает новые возможности использовании подобных каталитических систем В промышленности. Определение помошью рентгеноструктурного анализа необходимости существования в грануле скелетного никеля межплоскостного расстояния, каталитическую активность гетерогенного катализатора, обеспечивающего способствует более глубокому пониманию классической мультиплетной теории катализа А.А. Баландина. По итогам анализа полученных закономерностей предложены оптимальные условия каталитического гидрирования смеси, обеспечивающие максимально возможный селективный выход как 4-аминотолуола, так и ДЭЯК при их совместном присутствии в заданной системе. Подобные результаты позволят целенаправленно изменять свойства скелетных никелевых системы \mathbf{c} катализаторов, создавая заданными активности и селективности. Кроме того, практическая значимость проводимых исследований обеспечивается широкой применимостью продуктов превращений нитрогруппы и эфиров карбоновых кислот, повышающих вязкость, смазывающую и пластифицирующую способности, а также окислительную стабильность компонентов топливных смесей.

Методология и методы диссертационного исследования

Методологической основой исследования выступали общенаучные и специальные методы, такие как эксперимент и математическая обработка, отбор которых основывался на детальном анализе литературы. Методы исследования выбирались, исходя из поставленных задач, и включали: кинетический метод

исследования реакции жидкофазной гидрогенизации, жидкостную хроматографию, прямой потенциометрический метод, рентгеноструктурный (PCA) и рентгенофазовый анализ (PФA) катализатора, растровую электронную микроскопию (PЭM), УФ-спектроскопию, элементный анализ, низкотемпературную адсорбцию/десорбцию азота.

Основные положения, выносимые на защиту:

- 1. Результаты исследования свойств поверхности катализатора и влияние на них модификации катализатора.
- 2. Определение селективности модификации скелетного никеля раствором сульфида натрия.
- 3. Анализ влияния модификации скелетного никеля на активность и устойчивость работы скелетного никеля и селективность реакций жидкофазной гидрогенизации по конечным продуктам.
- 4. Оптимальные условия для проведения избирательного восстановления соединений, содержащих нитро- и двойную «углерод-углерод» функциональные группы, при их совместном присутствии в жидкой фазе каталитической системы.

Степень достоверности

Достоверность результатов обеспечена использованием комплекса надежных инструментальных методов, реализованных на базе научно-исследовательских центров России и Великобритании, статистической оценкой погрешностей измерений и расчетов, воспроизводимостью экспериментальных данных, а также хорошим согласованием отдельных результатов настоящей работы с известными данными отечественных и зарубежных авторов.

Апробация работы

Основные работы результаты докладывались обсуждались региональных конференциях «Фундаментальные науки – специалисту нового века» (г. Иваново) 2013 г., на XX Международной научно-технической Иваново) 2013 конференции «Информационная среда вуза» (Γ. Всероссийском семинаре «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции» (г. Плёс) 2013 г., на XIII Всероссийской конференции для молодых ученых и специалистов «Функциональные полимерные и композитные материалы и изделия для промышленности и атомной техники: достижения, проблемы, перспективы применения» (г. Москва) 2013 г., на II Всероссийской конференции «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» с международным участием (г. Москва) 2015 г., на 12th European Congress on Catalysis EuropaCat-XII (г. Казань) 2015 г. и на Всероссийской конференции «Актуальные проблемы адсорбции научной катализа» (г. Плес) 2016 г.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 20 печатных работ, из них 6 статей, 5 из

которых в рецензируемых журналах из перечня ВАК, и тезисы 14 докладов на научных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, приложения, а также включает список цитируемой литературы (230 наименований). Материал работы изложен на 147 страницах машинописного текста, содержит 11 таблиц и 69 рисунков.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертация по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует п.3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях» и п.10 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции» паспорта специальности 02.00.04 — неорганическая химия.

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю к.х.н. Лукину М.В. и к.х.н. Афинеевскому А.В., к.х.н. Прозорову Д.А. за неоценимую помощь на всех этапах работы, д.х.н. Кузнецову В.В. и к.т.н. Ильину А.А. за помощь в исследовании образцов катализатора методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Закономерности протекания реакций жидкофазной каталитической гидрогенизации различных классов органических соединений достаточно хорошо изучены и описаны в целом ряде монографий и обзоров [1-5]. Научную основу теории катализа формируют данные о механизмах каталитических превращений, взаимодействий закономерностях промежуточных И стадиях адсорбции реагирующих веществ на катализаторах гидрирования, при этом особый интерес представляют катализаторы селективного гидрирования функциональных групп непредельных соединений [4, 6]. В связи с поставленными целями и задачами работы, основное внимание в настоящем обзоре будет уделено анализу результатов исследований кинетики каталитического взаимодействия замещенных нитробензолов и непредельных алифатических углеводородов с водородом, особенностям стадий адсорбции водорода и гидрируемых соединений на поверхности переходных металлов, модифицированию поверхности катализаторов и обсуждению основных причин влияния модифицирующих агентов на активность катализатора и селективность каталитических систем на основе скелетного никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации органических соединений различных классов.

1.1. Скелетные катализаторы. Состав, структура и величина поверхности скелетного никеля

Согласно современным представлениям теории катализа свойства любых катализаторов будут определяться параметрами всей каталитической системы в целом. В частности, активность, селективность и время жизни гетерогенного

катализатора зависят не только от химической природы катализатора, но и от природы ускоряемой реакции. Поэтому, современные химические технологии предъявляют целый ряд требований к качеству катализаторов [7], из которых следует выделить три наиболее важных:

- 1. Катализатор должен обладать достаточно высокой активностью, т.е. каталитическая реакция должна протекать с заметной скоростью;
- 2. Катализатор должен иметь высокую селективность, т.е. скорость основной стадии, определяющей выход целевого продукта, должна существенно превышать скорости всех остальных стадий процесса;
- 3. Катализатор должен обладать высокой стабильностью, т.е. активность катализатора не должна заметно снижаться во времени.

В качестве каталитически активных катализаторов компонентов гидрогенизации наиболее широкое применение находят переходные металлы: платина, палладий, никель [8, 9] и золото [10-12]. Активный компонент может использоваться в виде мелкодисперсного или восстановленного металла, нанесенного на различные носители [13]. Одновременно с этим достаточно часто используются скелетные катализаторы: скелетные никель, медь и платина [1, 14] с удельной площадью поверхности от 30 до 200 м²/г, основным из которых до сих пор остается скелетный никель [15], имеющий как ряд преимуществ: высокие активность и селективность, так и недостатки – низкие стабильность и время жизни. Основные технологические недостатки скелетных катализаторов сводятся к необходимости переработки отходов после выщелачивания и возможной дезактивации катализатора во время использования. Поэтому, в последнее время особый интерес представляют блочные сотовые и высокопористые ячеистые катализаторы (ВПЯК) [16, 17], которые, по сути, являются логическим продолжением или следующим поколением скелетных катализаторов.

Для приготовления скелетных катализаторов на основе любого металла, используют его сплавы с высокореакционноспобным веществом, которое впоследствии было бы легко удалить. Первоначально использовали кремний [18],

который к настоящему времени заменен алюминием [19]. Удаление алюминия проводят двумя группами методов: выщелачиванием сильным основанием [20] или растворением в слабых кислотах [21]. Наибольшее распространение получило использование сильных щелочей на основе натрия и калия при различных температурах выщелачивания [20]. Такой метод приготовления скелетных никелевых катализаторов подразумевает воздействие щелочи на сплавы никеля с алюминием, которые состоят из фаз интерметаллидов переменного состава – NiAl₃, Ni₂Al₃, NiAl, и Ni₃Al – с резко различающейся реакционной способностью по отношению к гидроксид–ионам [22]. Например, NiAl₃ разлагается с высокими скоростями уже на холоду, Ni₂Al₃ – только при нагревании, а NiAl и Ni₃Al вообще химически инертны к действию гидроксидов. Доказательством этому служит фазовая диаграмма рисунке 1.1 [23] для твердого раствора никель-алюминий, которая и демонстрирует изобилие интерметаллических соединений.

Для получения скелетного никеля, закаленный сплав алюминия и никеля, как правило, измельчают и просеивают до требуемого размера частиц, т.к. каталитическая активность в первую очередь зависит от размера частиц [22]. Кроме того, иногда может быть выгодно выщелачивать сплав без измельчения, например, для изготовления каталитически активных электродов топливных элементов, хотя современные методы в основном используют порошкообразные катализаторы, связанные фторопластом [24]. После приготовления частицы скелетного никеля, в основном, состоят из кристаллитов размером 1-20 нм [25, 26] образуют пористую структуру с рыхлой упаковкой, без какой-либо преимущественной ориентации, причем полученный размер уменьшается с понижением температуры [20, 21] или концентрации щелочи [20, 26] во время выщелачивания. Количество остаточного алюминия, которое может достигать 20 масс%, также влияет на размер никелевых кристаллитов [27]. Следовательно, изменяя добиваться нужного режимы выщелачивания, онжом гранулометрического состава катализатора по кристаллитам.

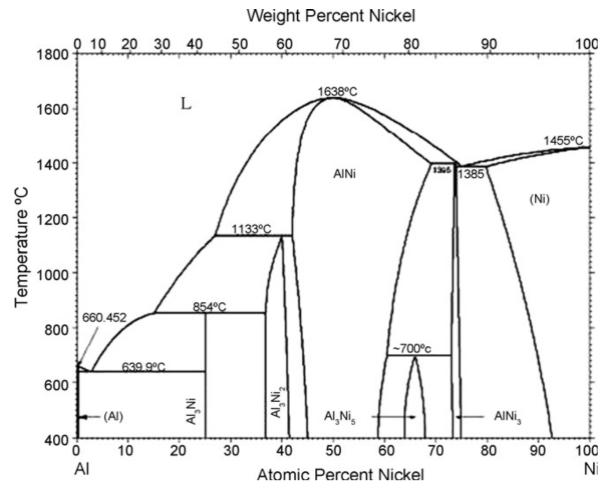


Рисунок 1.1. Фазовая диаграмма для системы Ni-Al [23].

Очевидно, что размеры частиц катализатора влияют также на характер адсорбции компонентов, общее количество активных центров катализатора, и как следствие — на его активность [28-31]. Так, уменьшение размеров частиц способствует ослаблению влияния внутридиффузионного торможения. Это приводит к смещению лимитирующей стадии процесса из внутридиффузионной области в кинетическую, что является необходимым для корректного описания исследуемых процессов [28].

Установлено, что для каждого гидрируемого соединения существует свой оптимальный размер кристалла никеля, от которого зависит количество и энергия связи сорбированного водорода, удельная поверхность, стабильность и устойчивость работы.

В работе [9] показано, что общая поверхность частиц катализатора определяет общее число активных центров и меняется в зависимости от условий получения. Низкотемпературное выщелачивание (320К) благоприятствует

сохранению высокой удельной поверхности и более мелких пор. Имеются данные о бимодальном распределении пор по их размерам [32].

Однако для повышения активности катализаторов требуется не просто увеличивать внутреннюю поверхность, а создавать определенную пористую структуру зерен катализатора, обеспечивающую достаточную скорость подвода реагирующих веществ к наиболее удаленным от периферии зерна частям внутренней поверхности и отвода от них продуктов реакции. Для каждого каталитического процесса, в зависимости от условий его проведения, кинетических зависимостей и удельной активности катализатора, может быть установлена оптимальная пористая структура, обеспечивающая наибольшую скорость реакции [1, 33, 34].

Химический состав объема и поверхности катализатора по результатам структурных исследований скелетного никеля различен [35, 36]. Поверхность скелетного никелевого катализатора содержит низкоиндексные монокристаллов Ni (100), (110), (111) [33, 36]. Разрыв локализованных связей Ni-АІ при выщелачивании сопровождается возникновением дырок с высокой акцепторной способностью по отношению к водороду [16]. Поэтому, для гетерогенных катализаторов особую роль играет их неоднородность поверхности, то есть наличие на ней граней, ребер, дефектов и т.п. [37-39]. В связи с этим, целый ряд работ [33, 37, 40, 41] посвящен сравнению структуры поверхности металлов, сплавов, нанесенных катализаторов И зависимости активности гетерогенных катализаторов от дефектности их поверхности.

Следует учитывать, что концентрация «нужных» дефектов поверхности снижается в процессе старения скелетного никеля. Например, при контакте с готовым никелевым катализатором при 323К, нитробензол в инертной атмосфере извлекает 160 мл H₂/г катализатора, который при этом сохраняет пирофорность и способность адсорбировать водород. Если обработку сплава щелочью проводили при 378К, тогда нитробензол извлекает только 135мл H₂/г катализатора, и катализатор теряет пирофорность.

В некоторых случаях удается добиться больших значений внутренней поверхности частиц, но с уменьшением степени ее использования, что ограничивает возможность увеличения работающей поверхности, определяющей активность единицы объема катализатора [42]. Природа активных центров катализатора может определяться их плотностью, оцененной в результате селективного отравления катализатора [43].

Именно в процессе приготовления формируется структура катализатора с высокоразвитой поверхностью И пористостью. Основными фазовыми составляющими катализаторов в этом случае становятся металлический никель, алюминий в виде неразложившихся интералюминидов, гидроксид алюминия, а при определенных условиях разложения исходных сплавов – оксид никеля [22, 44]. Поэтому для исследования такой сложной структуры катализатора целый набор методов, включающий себя используют В электронную микроскопию [45-47], рентгеновскую дифракцию [48], электронную дифракцию [46],Оже-спектроскопию [49, 50] И рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (XPS) [47, 50], а основной технической проблемой при исследовании скелетного никеля остается легкая окисляемость катализатора кислородом воздуха [18, 47, 51].

Поэтому, существующие методы подготовки образцов катализатора для проведения рентгенографического анализа весьма трудоемки и дорогостоящи. Например, в работе [46], использовалась специальная термовакуумная установка с манипуляторами, с помощью которых пирофорный никель помещался под золотую пленку.

Кроме того, доказано [41,52-54], что никель и катализаторы на его основе могут содержать относительно большое количество водорода. Состояние никеля (компактный, скелетный, никель на носителе) и метод определения содержания в нем водорода, влияет на количество последнего, которое составляет от 20 до 300 см³/г [41, 52, 53, 55]. Такое расхождение в величинах общего содержания водорода чаще всего объясняют влиянием побочных процессов на результаты

1.2. Закономерности жидкофазной гидрогенизации органических соединений, содержащих различные реакционные группы на металлахкатализаторах

В тонком органическом синтезе принято различать понятия гидрогенизация и гидрирование органических соединений. Под гидрогенизацией обычно понимается насыщение водородом таких групп, как >C=C<, -NO $_2$, -C \equiv N, >C=O и др., в то время как гидрирование часто использующееся как синоним к гидрогенизации, остается узким понятием означающим присоединение водорода только к ненасыщенной связи «углерод-углерод».

Взаимодействия непредельных соединений и водорода с поверхностью металлов достаточно хорошо изучены [36, 56]. Все процессы гидрогенизации обычно делят по восстанавливаемой функциональной группе и способу присоединения водорода.

Существуют характерные типы кинетических кривых реакций жидкофазной гидрогенизации органических соединений, которые иллюстрирует рисунок 1.2 [1, 57].

Если активность катализатора при степенях конверсии субстрата 50% определяется как наблюдаемая скорость поглощения водорода в области нулевого порядка по гидрируемому соединению и первого — по водороду, то режим протекания реакции называется гидрогенизационным. Данное направление типа 1 (рисунок 1.2) наиболее характерно для реакций жидкофазной гидрогенизации [9].

Достаточно часто, зависимости наблюдаемых скоростей гидрогенизации от количеств прореагировавших веществ в области высоких концентраций являются

экстремальными, и кинетика реакции не описывается определенным кинетическим уравнением известного порядка. В этом случае считается, что гидрогенизация протекает по конденсационному направлению [1, 57], а характерные кинетические кривые отвечают зависимостям типа 2 (рисунок 1.2). Объяснением такой формы кинетической кривой служит распад поверхностных ассоциативных комплексов, который возможен при длинной цепи сопряжения в молекулах гидрируемых соединений и сопровождается образованием полугидрированных форм алкенов в виде алкильных радикалов [6, 33, 58].

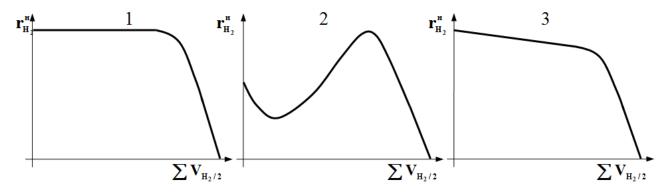


Рисунок 1.2. Характерные зависимости наблюдаемых скоростей поглощения водорода $\mathbf{r}_{\mathbf{H}_2}^{\mathbf{H}}$ от количества прореагировавшего вещества $\sum \mathbf{V}_{\mathbf{H}_2/2}$ в реакциях жидкофазной гидрогенизации [1]. 1 — гидрогенизационный механизм; 2 — конденсационный механизм; 3 — гидрогенизационный механизм с дезактивацией катализатора.

При гидрогенизации органических соединений с выраженными окислительными свойствами или при введении модифицирующих добавок – каталитических ядов – возможна дезактивация активных центров поверхности катализатора [1, 59]. В данных случаях, а также при гидрогенизации смеси органических соединений с различными функциональными группами возможно торможение реакции образующимися продуктами гидрогенизации [55, 60]. Дезактивация и торможение вызывают падение активности водорода в области высоких концентраций гидрируемого соединения и переменные значения порядков реакции. Кинетическая кривая реакции, осложненная дезактивацией, изображена на рисунке 1.2 кривая 3.

1.2.1. Закономерности гетерогенно-каталитической гидрогенизации органических соединений, содержащих нитрогруппу

Особенности превращения ароматических нитросоединений в условиях реакций жидкофазной гидрогенизации определяются строением функциональной нитрогруппы:

В нитрогруппе атом азота однократно ионизирован и образует три sp^2 -связи, гибридные лежащие Целочисленный одной плоскости. Ψ_{π}^{*} -орбитали отрицательный заряд делокализован ПО находится преимущественно на атомах кислорода. В связи с этим нитросоединения имеют высокий дипольный момент, малую растворимость и, как следствие, высокую адсорбционную способность.

Наиболее известный стехиометрический механизм превращения нитрогруппы нитробензола и замещенных нитробензолов в амины отвечает схеме Габера—Лукашевича [61], которая представлена на рисунке 1.3. Из рисунка 1.3 следует, что нитробензол каталитически превращается в анилин через нитрозобензол и фенилгидроксиламин. Данная схема широко используется в теории кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации [57, 62].

Рисунок 1.3. Схема превращений нитрогруппы замещенных нитробензолов [63-65]. 1— замещенный нитробензол; 2— нитрозопроизводное; 3— фенилгидроксиламин; 4— замещенный аминобензол.

Дальнейшее развитие стехиометрический механизм Габера-Лукашевича

получил в работах [55, 57, 66]. Доказано [57, 62, 67], что каталитические превращения нитробензола и его производных в реакциях жидкофазной гидрогенизации сопровождаются образованием только нитрозофенилгидроксиламинопроизводных, но продуктов конденсационных взаимодействий. Схема превращений В. П. Шмониной [66] представлена на рисунке 1.4. По сравнению со схемой Габера-Лукашевича, стехиометрический механизм В. П. Шмониной предусматривает образование азокси— (6), азо— (7) и гидразобензола (8), которые возникают в результате гомогенной конденсации нитробензола, фенилгидроксиламина, нитрозобензола и анилина. Продукты конденсационных взаимодействий, каталитически взаимодействуя с водородом, в конечном итоге превращаются в анилин. В реакционной системе возможно также протекание реакций изомеризации промежуточных продуктов. Так. фенилгидроксиламин способен превращаться в 4-аминофенол (9), азоксибензол (6) – в 4–гидроксиазобензол (10), а гидразобензол (8) – в бензидин (11).

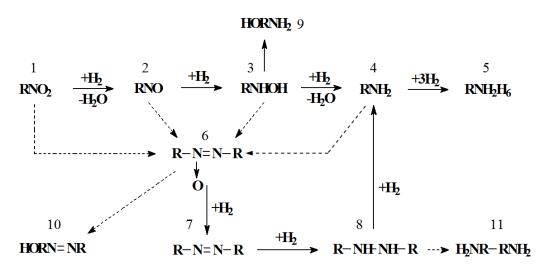


Рисунок 1.4. Основные стадии химических превращений и промежуточные продукты гидрогенизации нитробензола. 1 — нитробензол; 2 — нитрозобензол; 3 — фенилгидроксиламин; 4 — анилин; 5 — циклогексиламин; 6 — азоксибензол; 7 — азобензол; 8 — гидразобензол; 9 — 4—аминофенол; 10 — 4—гидроксиазобензол; 11 — бензидин [55].

По данным [57, 65, 66], состав побочных и промежуточных продуктов, образующихся в ходе жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов, определяется природой катализатора, а также природой и составом растворителя.

В работах [57, 65] анализ параметров реакционной способности промежуточных и побочных продуктов превращений нитробензола на платиновых и никелевых катализаторах показал, что все продукты в нейтральных и спиртовых растворах взаимодействуют с водородом с более высокими скоростями чем нитробензол. В условиях реакции нитрозобензол локализуется в поверхностном слое катализатора, и его низкая концентрация способствует высокой селективности гидрогенизации по анилину.

Авторы [5, 58, 68] показали, что для жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов наиболее характерны зависимости типов 1 и 2, приведенных на рисунке 1.2. Отличительной особенностью этих процессов является изменение вида кинетических кривых под влиянием природы катализатора и растворителя.

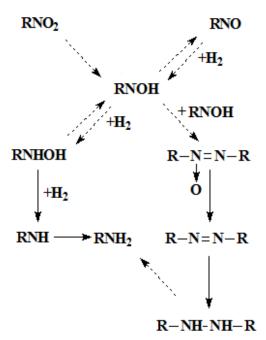


Рисунок 1.5. Схема Гэлдера для стехиометрического механизма превращений нитрогруппы [69].

В.П. Шмониной Выводы хорошо согласуются с данными Е. Гэлдера [69], предложившего свою интерпретацию механизма превращений нитрогруппы. Основные стадии данного механизма отражает схема на рисунке 1.5.

По Ε. Гэлдеру, промежуточным превращений продуктом нитрогруппы упомянутая является выше полугидрированная форма, PhN(OH), которая принимает участие во всех последующих превращениях. Так, PhN(OH), каталитически реагируя водородом, образует нитрозобензол (2), фенилгидроксиламин (3)

азоксибензол (6). Eще одной особенностью реакций жидкофазной или нитробензола гидрогенизации производных скелетных никелевых на протекание реакций взаимодействий катализаторах является химических

нитрогруппы с поверхностью металла, в частности, с остаточным алюминием и поверхностными атомами никеля [70]. Следствием подобных взаимодействий является резкое снижение наблюдаемой скорости реакции гидрогенизации начальные моменты времени и падение селективности процесса по отношению к соответствующим продуктам [71]. Так, например, 4-нитротолуол обладает высокой адсорбционной способностью, благодаря чему, адсорбированный водород может вытесняться нитросоединением с поверхности катализатора [16, 72]. При недостатке водорода на катализаторе в взаимодействия результате гидрируемого соединения И компонентов растворителя с поверхностными атомами никеля наблюдается окисление

$$RNO_2 + Ni \rightarrow RNO + NiO$$
 (1.2)

катализатора с образованием нитрозосоединений и оксидов никеля [62, 73, 74]:

Наличие поверхностных оксидов никеля приводит к снижению активности катализатора в ходе реакции. Не исключено, что, вследствие недостатка водорода на поверхности, поверхностные окислы могут переходить в фазовые, и наблюдается необратимая дезактивация катализатора. В этом случае реакция гидрогенизации может прекратиться при низких степенях превращения исходного соединения, а величина активной поверхности металла будет существенно меньше ее первоначальной величины [75]. Тем не менее, при избытке водорода возможно восстановление поверхности контакта согласно реакции:

$$NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$$
 (1.3)

Анализ данных литературы [16] показывает, что скорость процесса при использовании одного растворителя и катализатора слабо зависит от природы нитросоединения.

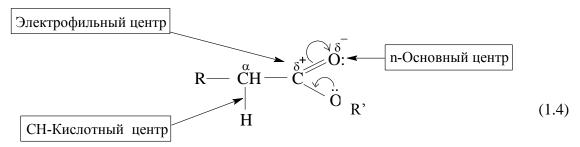
Таким образом, гидрогенизация нитрогруппы является сложным многостадийным процессом, закономерности которого определяются целым рядом факторов, главным образом, природой и составом растворителя.

1.2.2. Закономерности гидрогенизации органических соединений, содержащих кратные алифатических связи углерод-углерод, на скелетных катализаторах

В технологиях тонкого органического синтеза большое внимание уделено восстановлению кратных связей, таких как сопряженная тройная связь, диеновая связь углерод-углерод, тройная азот-азот, двойная «углерод-углерод» и т. д. Интерес к проблеме присоединения водорода к кратным связям углерод-углерод определяется актуальностью задачи при получении насыщенных жиров, фармацевтических субстанций, альтернативных источников топлива, например, синтеза биотоплива (эфиров карбоновых кислот) из растительных масел. Установлено, что почти все важнейшие свойства сложных эфиров карбоновых кислот: окислительная стабильность, цетановое число, вязкость, смазывающая и пластифицирующая способность зависят от их непредельности [76].

При большом разнообразии методов восстановления выбор конкретного способа зависит от природы исходного субстрата, условий выделения конечного продукта, его устойчивости, возможности восстановления других функциональных групп [14].

Например, в молекулах сложных эфиров карбоновых кислот можно выделить ряд реакционных центров (1.4):



- электрофильный центр — атом углерода карбоксильной группы, при участии которого эфиры карбоновых кислот и их функциональные производные вступают в реакции нуклеофильного замещения;

- основный центр оксогруппа со своей неподеленной парой электронов, которая протонируется на стадии катализа в реакциях нуклеофильного замещения;
- СН-кислотный центр, возникающий у α-атома углерода за счет индуктивного эффекта карбоксильной группы.

Такое изобилие мест для атаки подразумевает большое количество маршрутов процессов гидрогенизации, а преобладание одного из них будет определяться условиями протекания реакции. Например, при использовании палладиевого катализатора Pd/Al₂O₃ с содержанием палладия 0,3% масс (EngelHard 44549) [77],гидрирование непредельных метиловых эфиров карбоновых кислот при 209-230К протекает по всем кратным связям с образованием метилстеарата. Кроме того, сама сравнительная реакционная способность двойной и тройной связи будет зависеть от природы катализатора [78]. Например, на большинстве гетерогенных катализаторах, в том числе на Pd, тройные связи гидрируются легче двойных, что позволяет присоединять только один моль водорода и восстановить тройную связь до двойной, не затрагивая другую двойную связь, если она присутствует в молекуле.

В работах [79, 80] предлагается использовать катализаторы на основе редкоземельных элементов для получения высокооктанового топлива из непредельных метиловых эфиров карбоновых кислот.

В тоже время присоединение водорода к связи >C=C< будет определяться рН раствора [81, 82]. Так при насыщении двойной >C=C< связи скорость реакции уменьшалась с ростом рН раствора, а при гидрировании соединений с тройной - С=С- связью, скорость реакции в интервале рН 2,5-13,0 практически не изменяется. Объяснение этих экспериментальных фактов предполагает, что изменение скорости гидрирования при вариации рН среды связано с участием различных ионов адсорбированного водорода. Для соединений способных прочно адсорбироваться на поверхности катализатора и вытеснять с нее большую часть других адсорбированных частиц (водород, ионы растворителя, продукты реакции)

скорость реакции гидрогенизации не зависит от водородного показателя среды.

Тем не менее, варьирование катализатора не является единственным фактором, оказывающим сильное влияние на жидкофазную гидрогенизацию различных органических соединений. Еще одним существенным параметром, изменяющим закономерности исследуемых процессов будет природа и состав растворителя, что обусловлено, главным образом, особенностями сольватации гидрируемого соединения и продукта реакции. Например метанол в результате специфических сольватационных взаимодействий вызывает более сильное изменение теплот гидрогенизации диэтилового эфира малеиновой кислоты (ДЭМК), чем тетрагидрофуран и трехкомпонентные растворители на основе диметилформамида [83].

Таким образом, данные литературы показывают, что гидрирование двойной связи «углерод-углерод» происходит в более мягких условиях (стандартных температуре и давлении), чем нитрогруппы, а процесс гидрогенизации чаще идет по гидрогенизационному механизму.

1.2.3. Закономерности гетерогенно-каталитической гидрогенизации индивидуальных органических соединений или смеси соединений, одновременно содержащих нитрогруппу и кратные алифатических связи «углерод-углерод» на скелетных катализаторах

Несмотря на гидрогенизация различных индивидуальных TO, ЧТО соединений, до сих пор остается нерешенной до конца проблемой для промышленной гидрогенизации, гораздо большее значение имеет установление закономерностей гидрогенизации соединений, содержащих различные функциональные связи в одной молекуле или смеси таких соединений. Однако, присутствие другой восстанавливаемой группы в составе ароматического нитросоединения осложняет процесс присоединения большим количеством промежуточных соединений и получающихся полупродуктов реакции [84]. Именно поэтому, в последние десять лет стало активно изучаться несколько каталитических систем селективного восстановления нитрогруппы в присутствии >C=C<, $-C\equiv C-$, >C=O, >C=N- или $-C\equiv N$ [85].

Наиболее успешные работы для решения этой задачи проведены на активных, но неселективных катализаторах (Pd, Pt и Ni) с модификацией поверхности. В тоже время, катализаторы, модифицированные введением серо-, фосфор-, азот-, или галогенсодержащих соединений показали лучшие значения селективности, особенно для хлорзамещенных ароматических нитросоединений [86-88], однако активность таких систем оставалась низкой. По всей видимости, модифицирующие добавки в этих системах адсорбируются на наиболее активных центрах, препятствуя тем самым адсорбции и неселективной гидрогенизации [84].

Тем не менее, существуют некоторые катализаторы, например, на основе золота, которые без дополнительного введения веществ-модификаторов достигают высокой селективности и требуют лишь незначительного количества ванадиевого промотора. Селективность Au и нанесенных золотых катализаторов сопоставима с селективностью Pt/C-H₃PO₂ и Pb-Pt/CaCO₃ катализаторов [89], но осложняется большими энерогозатратами, необходимыми на рециркуляцию использованных катализаторов.

В других работах показано [90-93], что в реакции гидрогенизации карвона, содержащего 3 ненасыщенные связи: изолированную изопропенильную, >C=O и эндоциклическую связь >C=C<, селективность гидрирования зависит от «электроактивности» катализатора, которая своей сути представляет ПО способность металла К донорно-акцепторным свойствам, обусловленных наличием свободных электронных пар на d-орбиталях. Было установлено [90-92], именно Pd демонстрирует лучшие «электроактивные» металлические свойства вследствие >C=C<селективного гидрирования ЭК3Оили эндоциклической (сопряженной) >C=C< [93].

Авторы работы [67] добились селективности по конечным аминам в конкурентной гидрогенизации нитро-группы и сложной эфирной группы в растворах этанола с различными добавками КОН на платиновом катализаторе, нанесенном на уголь, при атмосферном давлении и температуре 299К. Скорость реакции увеличивалась с увеличением концентрации платины (до 34%) и с понижением концентрации щелочи.

Авторы [67] показали, что в кислой среде связь >C=C< гидрируется легче и с большей скоростью, чем группа -NO $_2$. Поэтому, селективность реакции по непредельным аминам увеличивалась с повышением концентрации щелочи. Этот результат авторы объясняют стерическим эффектом, электронодонорным эффектом метиловой группы и недостатком слабосвязанных форм водорода, наиболее активных в реакциях гидрогенихации связи >C=C<.

Браден и сотрудники [94, 95], исследовали восстановление нитрогруппы в присутствии >C=C< связи на катализаторах CoS_x , RuS_x в реакции гидрогенизации нитростеренов и динитростильбенов. Они показали [95], что высокий выход до соответствующих непредельных аминов был достигнут на катализаторе RuS_x при T=293-413K и давлении водорода от 0,5 до 15 атмосфер. Другими авторами [96] исследована гидрогенизация нитробензальдегида на рутении, нанесенном на углерод, которая была неселективна по двойной связи >C=C< и осложнялась процессами химической конденсации, что также подтверждается в [97].

Из вышеприведенных данных литературы следует, что сделать однозначный вывод по селективности восстановления нитрогруппы в присутствии других функциональных групп невозможно, так как подобные процессы осложненены продуктами гидрогенизации нитрогруппы [74].

1.2.4. Состояния адсорбированного водорода на скелетных катализаторах

Известно, что на реальных каталитически активных поверхностях всегда существует несколько различных центров, отличающихся типом и энергией адсорбционной связи. Характер такой ее неоднородности определяется как методом получения катализатора, так и свойствами растворителя [3, 67, 98].

Исследования адсорбции водорода на поверхности переходных металлов показали, что на никеле, палладии, платине и нанесенных катализаторах на их основе действительно существуют минимум 3 состояния адсорбированного водорода [99-101], которые первоначально получили название «индивидуальная форма адсорбированного водорода». Очевидно, что химическое сродство этих индивидуальных форм к органическим субстратам различной природы будет отличаться. Анализ результатов исследований различными методами: (TPD), термодесорбции адсорбционной калориметрии, потенциометрии, спектроскопии, квантовых расчетов, рентгеновской фотоэлектронной 3 спектроскопии отождествить индивидуальные формы позволяет адсорбированного водорода со следующими поверхностными нанокомплексами металл-водород – молекулярным слабосвязанным α, атомарным неионизированным среднесвязанным у и атомарным ионизированным прочносвязанным В [57, 70, 82, 83, 99, 101, 102]. Схемы образования и основные характеристики таких комплексов приведены в таблице 1.1.

Первое состояние адсорбированного водорода - $M-H_2^{\delta+}$, молекулярная слабосвязанная α -форма, мостиковой структуры. Водород этой формы однороден, лабилен, и будет адсорбироваться на точечных дефектах, а также на гладких кристаллографических гранях и отдельных атомах металла, с теплотой адсорбции -(35-40) кДж/моль. [82].

Второй нанокомплекс $M-H^{\delta-}$ - атомарный наиболее прочно связанный с поверхностью переходных металлов β . Этот тип хемосорбированной частицы

представляет собой разновидность растворения, когда водородный атом располагается на 0,5Å ниже электронной поверхности металла внутри решетки. Адсорбция такой формы [98] протекает преимущественно на высокоиндексных кристаллографических гранях. Наиболее прочносвязанная β-форма водорода адсорбируется на поверхности никеля с теплотой адсорбции –(138-160) кДж/моль.

Таблица 1.1. Схема образования форм адсорбированного водорода на поверхности металла [83, 103]. где $\delta \uparrow$ - частичный перенос заряда

| N | α-форма | ү-форма | β-форма |
|----------------------|----------------------|------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| | H b H | $ \begin{array}{c c} \delta & H \\ \hline H & \delta \\ \hline \end{array} $ | δ H |
| Тип | $M - H_2^{\delta +}$ | $M - H^{\delta +}_{s}$ | $M - H^{\delta-}$ |
| | | $M - H_s$ | |
| | | $M - H^{\delta -}_{s}$ | |
| Тдесорбции, К | 293-393 | 393-658 | 673-1173 |
| - $\Delta H_{aдc}$, | 20-35 | 30-70 | 135-150 |
| кДж/моль | | 80-95 | |
| | | 80-95 | |

Третья γ-форма представляет собой атомарную неионизированную форму с теплотой адсорбции –(50-90) кДж/моль [82]. В работах [102, 103] отмечена возможность перераспределения между формами адсорбированного водорода под действием температуры.

Типичная схема подобных взаимопревращений (рисунок 1.6) предложена Д.В. Сокольским и используется до сих пор [1, 82].

Ранее проведенные исследования показали, что варьирование состава растворителя, особенно включающего в свой состав каталитические яды, дает принципиальную возможность тонкой регулировки концентрации

индивидуальных форм адсорбированного водорода [104, 105]. Например [106], по данным [107], при гидрогенизации малеата натрия на скелетном никеле наибольшее сродство имеет слабосвязанная молекулярная α-форма водорода. Поэтому целенаправленное изменение количества адсорбированного водорода, то есть смещение адсорбционного равновесия на поверхности катализатора приводит к возможности создания оптимальных каталитических систем с заданными параметрами активности и селективности, в том числе, с помощью контролируемой частичной дезактивации гетерогенного катализатора [3, 108].

$$2H_{2g} \longleftrightarrow 2H_{2s} \longleftrightarrow 2H_{2ads} \longleftrightarrow 4H_{ads}$$
 $2H_{2ds}^{\delta+} + 2H_{ads}^{\gamma+}$

Рисунок 1.6. Схема равновесий между индивидуальными формами водорода, адсорбированными на поверхности металлов [55, 82]. В схеме: \mathbf{H}_{2g} и \mathbf{H}_{2s} – водород в газовой фазе и в растворе: \mathbf{H}_{2ads}^{8+} (α), $\mathbf{H}_{ads}^{\sigma-}$ (β), $\mathbf{H}_{ads}^{\gamma+}$ (γ) – молекулярные и атомарные состояния адсорбированного водорода.

Очевидно, что реакционная способность формы зависит от типа гидрируемой связи, термодинамических характеристик самого адсорбированного водорода, и гидродинамических условий проведения реакции [109].

1.2.5. Влияние природы и состава растворителя на закономерности гидрогенизации органических соединений на скелетных катализаторах

Согласно современным представлениям теории катализа каталитическую систему можно определить, как многокомпонентную гетерогенную систему, изменением состава и физико—химических свойств которой можно регулировать скорость и селективность каталитической реакции [1, 7, 36]. Очевидно, что любые каталитические системы, кроме самих реагентов, состоят из катализатора и среды, в которой протекает каталитический процесс. В отсутствии сильных

хемосорбционных взаимодействий с катализатором реакционная среда, изменяя состояние и термодинамические свойства реагирующих веществ в объемной фазе и в поверхностном слое, совместно с катализатором определяет свойства каталитической системы в целом. Влияние среды, в состав которой входят как компоненты объемной фазы, так и продукты реакции, на скорость каталитических реакций доказано однозначно, но разделение влияния катализатора и среды на закономерности каталитических превращений пока представляется весьма трудоемкой задачей [57].

Очевидно, что растворитель может оказывать влияние на физико—химические характеристики всех стадий каталитического процесса через изменение сольватации реагирующих веществ, промежуточных, побочных, конечных продуктов и каталитически активной поверхности, что в результате приводит к формированию новых поверхностных активированных комплексов. Кроме того, растворитель способен играть роль катализаторов гомогенных стадий процесса, изменять растворимость и коэффициенты диффузии реагирующих веществ и т.д. Результаты ряда работ [17, 36], свидетельствуют о том, что во многих случаях целенаправленным подбором растворителя для жидкофазных каталитических реакций, проведенных на промышленных катализаторах, можно достичь тех же параметров активности и селективности, что и при применении дорогостоящих многокомпонентных катализаторов сложных составов.

Влияние растворителя хорошо описано в литературе органического синтеза [110, 111]. Чаще всего, скорость гидрогенизации уменьшается с увеличением адсорбции растворителя на поверхности металла [112], поэтому неполярные растворители незначительно влияют на активность гетерогенного катализатора [113], а в апротонных полярных растворителях активность катализатора и величина адсорбции растворителя изменяются симбатно. Например, самые оптимальные показатели гидрирования ацетофенона были получены с использованием протонных C₂-C₃ спиртовых растворителей [112].

В общем случае, сольватационное влияние растворителя можно разделить

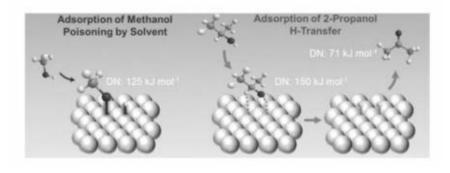
на несколько основных факторов: - изменения растворимости реагента; - изменения состояний адсорбированных реагентов; -инициирования побочных процессов.

Очевидно, что увеличение растворимости реагента должно уменьшать величину адсорбции и снижать скорость реакции. Например, авторы работ [114, 115] связывают возрастание скорости реакции гидрогенизации замещенных нитробензолов с увеличением содержания воды в растворе и вызванное этим изменение растворимости водорода и его эффективного коэффициента диффузии. Установлено, что величина $D_{H_2}^*$ уменьшается по мере увеличения содержания воды в растворителе и проходит через минимум при концентрации спирта около 0,1 м. д. По мнению авторов работ [55, 116], именно в этой области составов существенное уменьшение $lpha_{H_2}$ и $D_{H_2}^*$ вызвано максимальной стабилизацией структуры воды. Таким образом, увеличение содержания спирта приводит к разрыхлению структуры растворителя и росту $\alpha_{\scriptscriptstyle H_2}$ и $D_{\scriptscriptstyle H_2}^*$. Повышение растворимости эффективного коэффициента водорода И диффузии одновременным уменьшением константы скорости приводит к появлению второго максимума на зависимости наблюдаемой скорости реакции от состава растворителя 2-пропанол-вода при содержании спирта ~ 0.5 м.д. Вероятно, что при изменении состава растворителя одновременно изменяются величины адсорбции нитросоединения, водорода, а также молекул спирта и воды. В этом случае максимальные значения константы скорости реакции на поверхности катализатора отвечают оптимальному соотношению реагентов и компонентов растворителя, адсорбированных на поверхности катализатора.

Изменение состояния адсорбированных реагентов, в т.ч. водорода, под действием растворителя в реакциях жидкофазной гидрогенизации подробно описано в [36]. Согласно [117] с увеличением основности среды наблюдается тенденция возрастания количества прочносвязанной β-формы адсорбированного водорода и уменьшения слабосвязанной α-формы. Сравнение термодинамических

характеристик индивидуальных форм адсорбированного водорода показало [117], наиболее что растворитель оказывает сильное влияние на свойства слабосвязанной сформы водорода. Тем не менее, растворитель может изменять структуру поверхностных центров для β-формы, что приводит к изменению адсорбционных коэффициентов и энтропии адсорбции водорода [117]. При этом, влияние растворителя на среднесвязанную форму чаше всего носит компенсационный характер по отношению к прочно- и слабосвязанному водороду.

Побочные процессы в жидкофазной гидрогенизации чаще всего связывают с изменением химического состава растворителя или интенсификацией процессов перегруппировок. Например, авторы [118]доказали, гомогенных что взаимодействие 2-пропанола с поверхностью Ni(111) идет по связям О-Н и α-С-Н, а, в случае адсорбции метанола, на поверхности никеля Ренея Ni (111) и Ni (100) участвует СВЯЗЬ O-H, образующая с поверхностью метокси-группу и адсорбированный атом водорода (рисунок 1.7) [119]. На рисунке 1.7а показана дезактивация поверхности катализатора растворителем в результате адсорбции метанола, а на рисунке 1.76 - Н-трансфер в результате адсорбции 2-пропанола. Вероятно, что в случае этанола наблюдается сходная картина с образованием этокси-группы и адсорбированного водорода H_{ads} [119].



а) б) Рисунок 1.7. Качественное изображение взаимодействие первичного (а, метанол) и вторичного спирта (б, 2-пропанол) с поверхностью никеля [120]

Авторы [120] показали, что поверхность пленки никеля более равнодоступна (в 1,9 раза) в метаноле, чем в этаноле в процессе адсорбции. Поэтому, можно

предположить, что поверхностный слой никеля занят метокси-группой, что является несомненной причиной ингибирования адсорбции, и в некоторых случаях приводит к дезактивации скелетного никеля, как в среде метанола, так и в среде этанола [121].

Тем не менее, в работах многих авторов [122-124], влияние растворителя на закономерности адсорбции органических соединений связывают с конкурентной адсорбцией растворителя и растворенных веществ. Изучаемые восстановления нитросоединений авторы [16] проводили в среде органических растворителей, таких как низшие спирты, анилин, этилацетат и др., и их смеси, выбор которых определялся растворимостью в них нитросоединений и продуктов реакции. Наличие адсорбированного водорода, также простейших растворителей, уменьшает вероятность протекания любых побочных реакций. Поэтому эффективным растворителем в реакции гидрогенизации нитробензола и динитронафталина оказался анилин [16].

Таким образом, водно-органические растворители могут влиять на закономерности гетерогенно-каталитических процессов как непосредственно через стадии гомогенной перегруппировки, так и на состояние реагентов в поверхностном слое.

1.3. Модификация поверхности как способ регулирования свойств каталитических систем на основе гетерогенных катализаторов

Действенным способом регулирования каталитической активности, селективности и устойчивости работы каталитической системы является применение добавок, обладающих промотирующим или дезактивирующим действием на катализатор [125-128], то есть модифицирующих основное действие катализатора.

Более эффективный способ модификации свойств катализатора – это формирование приповерхностного слоя необратимо адсорбированных частиц. Например, на катализаторе Pb-Pt/CaCO₃ была достигнута высокая селективность в реакциях гидрогенизации различных замещенных ароматических нитросоединений в полярных растворителях [129]. Слой свинца (тонкий и дискретный) предотвращает адсорбцию нитро- и других восстанавливаемых групп на активных центрах платины. Однако, и в этом случае, малые молекулы водорода ΜΟΓΥΤ достигать поверхности платины, диссоциироваться восстанавливать сильно окисленную нитрогруппу по электрохимическому механизму [84]. В то время как, гидрогенизация других функциональных групп может идти только по классическому механизму с адсорбцией непредельной группы на поверхности катализатора, и, следовательно, ингибирует процесс.

Перспективной представляется модификация скелетных катализаторов, характеризующихся высокой активностью, но низкой селективностью. В случае таких катализаторов промотирование не требует проведения технически сложных операций: промотор вводится либо в исходный сплав на стадии получения и переходит в активный катализатор уже при его приготовлении [127, 128], либо может быть добавлен непосредственно в объемную фазу каталитической системы как в случае реакции жидкофазной гидрогенизации. В этом случае, влияние модификатора становится схожим с влиянием растворителя.

Контролируемая дезактивация катализатора – это противоположный способ регулирования каталитической активности. Катализаторы очень чувствительны к ядам – веществам, присутствие которых даже в малых количествах может вызывать существенное изменение скорости и селективности реакции. В связи с тем, что каталитическое действие в гетерогенном катализе связывают с наличием на поверхности твердых тел активных центров, природа и число которых часто неизвестны [125, 126], механизм действия ядов объясняют их избирательной адсорбцией на поверхности и конкуренцией с исходными реагентами за каталитически активные места поверхности [126, 130].

В общем случае, все модифицирующие агенты можно разделить на три группы:

- 1. Каталитические яды и подобные им вещества;
- 2. Участники каталитического процесса: реагенты или продукты реакции;
- 3. Другие посторонние вещества, в силу различных причин, меняющих как активность, так и селективность каталитических систем.

Для проведения реакций жидкофазной каталитической гидрогенизации применяются различные модифицирующие добавки, такие как гидроксиды щелочных металлов [38, 108, 123, 131], амины [124, 132], кислоты [123], диметилсульфоксид [54] и др. Исследования в этой области показали возможность создания энантиоселективных скелетных катализаторов за счет модификации их винной кислотой [133-135]. Обратимыми процессами специфические дезактивации являются виды травления загрязнение И катализатора [136, 137].

Тем не менее, влияние таких добавок найдено эмпирически и не раскрывает фундаментальных причин и закономерностей явлений, происходящих на поверхности. Введение добавок-модификаторов должно изменять наноструктуру поверхности, которая значительно влияет на производительность любого катализатора, чаще всего оцениваемую с точки зрения активности, селективности и времени жизни [19].

Активность никеля Ренея во многом зависит от условий проведения процесса гидрирования и может изменяться в довольно широких пределах путем введения в реакционную смесь соответствующих веществ. Увеличение активности достигается, прежде всего, применением хлорида палладия и платины в качестве активаторов. Частичное уменьшение активности никеля Ренея с целью использования его для избирательного гидрирования можно достичь введением ацетата цинка и пиперидина, пиридина или хинолина, смеси никотиновой кислоты, морфолина и т.д [14].

Обзор первых работ по модификации поверхности катализаторов ядами

был сделан Е. Макстедом [138]. Механизм отравления, как модификация поверхности согласно [138], включает адсорбцию яда на активных центрах металла, что приводит К образованию хемосорбционного Предполагается, взаимодействие химически специфично. ЧТО ЭТО Из-за образования необычно сильных адсорбционных связей между катализатором и некоторыми типами адсорбированных веществ [131, 139-142].

1.3.1. Влияние каталитических ядов на свойства получаемых каталитических систем

Классическим примером увеличения устойчивости катализатора к неблагоприятным условиям внешней среды за счет снижения каталитической активности является процесс сульфидирования [136, 143, 144].

В работе [141] показано, что каталитические яды, содержащие серу, мышьяк и сурьму, способны накапливаться в адсорбционном слое катализатора вследствие их необратимой адсорбции. Для атомов S и Hg взаимодействие с активными центрами поверхности катализатора носит ковалентный характер [106, 141, 145]. В [140] показано, что, несмотря на явную токсичность отдельных веществ к металлам-катализаторам восьмой группы, токсический характер молекулы исчезает, если потенциально токсичный элемент, входящий в состав соединения, находится в экранированной форме, в состоянии, защищенном от возможного образования хемосорбционных связей с катализатором.

Авторами работы [146] утверждается, что при отравлении никеля сероводородом сера равномерно блокирует поверхность катализатора, так как ионы S^{2-} адсорбируются на тех же активных центрах, что и водород. Имея более высокий адсорбционный потенциал эти ионы S^{2-} , способны вытеснять с поверхности даже прочносвязанные формы адсорбированного водорода. В

работах [98, 140] методом термодесорбции установлено, что при обработке сероводородом скелетного никелевого катализатора, полученного выщелачиванием сплава NiAl₃, общее содержание адсорбированного водорода на уменьшается В три Свободные активной поверхности раза. образующиеся в результате удаления воды, будут доступны для серы, что увеличивает пористость сульфидированных катализаторов. В общем случае, чем выше загрузка сульфида, тем более устойчивым будет коллапс пор катализатора [108]. Сульфид, по-видимому, действует в качестве опоры и, следовательно, катализатора. Таким сохраняет дисперсию центров образом, небольшие количества серы имеют заметное влияние на морфологию сульфидированной поверхности, а увеличение удельной площади поверхности (количества активных участков) должно быть одним из факторов, связанных с аномальным повышением наблюдаемой каталитической активности [108].

Авторы [141, 145-147] показали, что отравление никелевых катализаторов сульфид ионами не изменяет энергетических характеристик адсорбированного водорода, что согласуется с данными о равномерном блокировании активных центров поверхности. В то время как, адсорбция серы на палладии по данным ренттеновской фотоэлектронной спектроскопии не только уменьшает количество активных центров, но и ослабляет прочность адсорбции отдельных участков [39]. В работах [38, 148] авторы предположили, что щелочные добавки придают устойчивость к дезактивации катализатора серосодержащими соединениями, а сульфид натрия дает постепенный эффект отравления по сравнению с метил-пара-толуолсульфонатом, который имел небольшой промотирующий эффект. Кроме того установлено, что эффект отравления снижается при предварительном насыщении катализатора водородом или введении яда после гидрируемого вещества.

На рисунке 1.8 приведено изображение номинально плоского рения (001), полученное с помощью сканирующего тунельного микроскопа, которое показывает, что половина поверхностного слоя пассивируется в результате

адсорбции серы, тем самым, делая его устойчивым к окислению или другим химическим воздействиям во время проведения измерений [38].

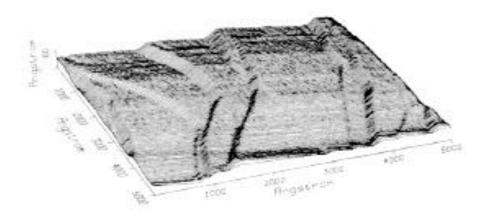


Рисунок 1.8. 3D проекция данных сканирующего тунельного микроскопа для Re (001), пассивированного серой, представляет собой террасы, разделенные ступенями (вертикальная икала \times 5) [38].

При этом, по данным рисунка 1.9 атомы серы могут неполностью покрывать все поверхностные атомы гетерогенного катализатора.

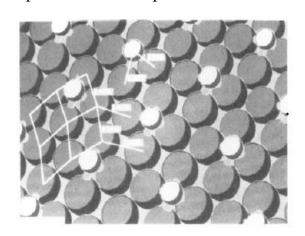


Рисунок 1.9. Структура Fe(110)- (2×2) -2S, вид сверху. Атомы серы обозначены белыми кругами[38].

Изучение влияния наиболее распространенных каталитических ядов $HgCI_2$, NaCN, As_2O_3 и бензилмеркаптана на активность никелевого катализатора показало, что скелетный никель очень устойчив по отношению к этим ядам [5, 52].

При построении графиков зависимости активности металлического катализатора от количества контактного

яда, содержащегося в системе, обычно наблюдается почти линейное уменьшение активности катализатора с ростом концентрации яда [3].

Такая зависимость сохраняется вплоть до таких степеней отравления, при которых катализатор уже полностью или почти полностью теряет свою активность. При этом на кривых наблюдается перелом, и при дальнейшем увеличении содержания яда активность понижается уже более медленно.

Подобного рода кривые приводятся для процессов отравления платиновых и некоторых никелевых катализаторов в целом ряде типичных каталитических реакций, включая жидкофазную гидрогенизацию [149].

Все серосодержащие яды – это яды, токсичность которых обусловлена атомом серы, способным к сильной адсорбционной связи с поверхностью катализатора. Поэтому, даже нормальная нетоксичная часть соединений серы благодаря длительному пребыванию вблизи поверхности катализатора, вследствие якорного эффекта, будет экранировать каталитически активную поверхность для процессов кратковременной адсорбции. Относительные молярные токсичности различных соединений по отношению к платиновому катализатору реакции гидрирования приведены на рисунке 1.10.

Для соединений с двумя токсичными атомами или группами по концам углеводородной цепочки максимальный участок поверхности, на котором вероятна адсорбция углеводородной цепи, представляет собой круг с радиусом, равным длине органической части молекулы [150]. Повышение температуры должно вызывать уменьшение чувствительности катализатора к отравлению при постоянной концентрации или постоянном парциальном давлении яда вследствие уменьшения количества адсорбированного дезактивирующего соединения на поверхности катализатора [141].

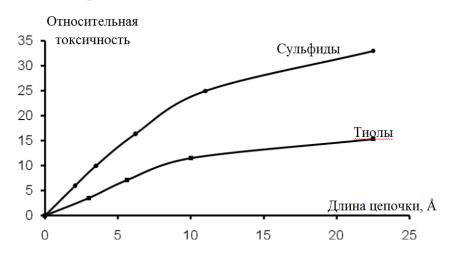


Рисунок 1.10. Влияние размеров молекул на токсичность [59]

При анализе механизмов отравления на неоднородных поверхностях Рогинский [151] исходил из функции распределения активных участков p(E) по

энергиям активации реакции Е. Если яд распределяется на поверхности независимо от энергии активации, будет наблюдаться пропорциональное уменьшение активности от концентрации яда и, таким образом, неоднородная поверхность будет имитировать однородную. Характер распределения яда на поверхности отражается контролирующей полосой **mn** определяющей долю отравленных участков (рисунок 1.11). Реакция осуществляется на участках с наименьшей энергией активации (двойная штриховка).

Если при произвольном распределении яда по поверхности активных участков мало, то и количество яда, попавшего на эти участки, также мало.

Напротив, неактивных участков много, соответственно на эти участки попадает большое количество яда. Контролирующая полоса при увеличении количества яда перемещается снизу-вверх. Тогда количество активных центров, участвующих в реакции, меняется пропорционально количеству нанесенного яда (рисунок. 1.11).

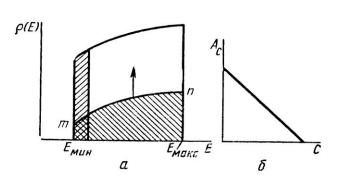


Рисунок 1.11. Отравление блокировкой катализатора с неоднородной поверхностью [151]: а — яд равномерно распределяется по участкам всех типов (область отравления заштрихована); б — изменение общей активности катализатора от концентрации яда.

Вследствие этого будет наблюдаться пропорциональное уменьшение активности с концентрацией яда и, образом, таким неоднородные поверхности **ОПЯТЬ** будут имитировать однородные. Пропорциональное уменьшение активности от концентрации яда возможно И при послойном отравлении катализатора. Результатом подобного отравления будет уменьшение количества работающего катализатора без

изменения всех остальных характеристик процесса. Следовательно, независимо от того, каков характер распределения участков неоднородной поверхности по активности, отравление катализатора будет подобным отравлению однородных

поверхностей.

Если блокировка начнется с наименее активных участков (рисунок 1.12), в то время как реакция осуществляется на наиболее активных участках с наименьшей энергией активации, то активность катализатора до некоторого предела не будет зависеть от концентрации яда, и только при достижении некоторой критической концентрации яда будет наблюдаться резкое отравление катализатора и соответственно изменение энергии активации.

Если же при отравлении яд заполняет поверхность, начиная с самых активных участков (рисунок 1.13), то первые порции яда действуют наиболее сильно. При отравлении неоднородных поверхностей появляются новые типы функций (степенная, экспоненциальная и т.д.), выражающих изменение активности контакта от количества поглощенного яда.

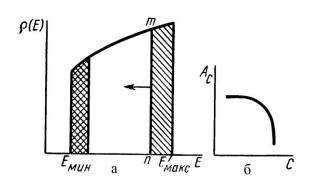


Рисунок 1.12. Отравление блокировкой катализатора с неоднородной поверхностью [151]: a - яд концентрируется на наименее активных участках с E_{max} ; f - uзменение активности с изменением концентрации яда.

Рисунок 1.13. Отравление блокировкой катализатора с неоднородной поверхностью [151]: а — отравление начинается с наиболее активных участках при E_{min} ; б — изменение активности с изменением концентрации.

Дальнейшее развитие работ по пути исследования преимущественного блокирования определенных структур на поверхности катализатора получило в работе Бартоломью [140] и концептуально согласуется с моделями Рогинского [151]. В работе [140] исследованы различные пути отравления катализатора, а в газовой фазе установлены преимущественные характеры дезактивирования никелевых катализаторов для различных ядов.

В работе [3] было показано, что подобные закономерности могут быть перенесены из газовой фазы на жидкофазную гидрогенизацию. При этом под «селективным» травлением подразумевается преимущественная адсорбция яда при его малых концентрациях на наиболее активных центрах поверхности. При первоочередной блокировке участков с меньшей активностью, отравление называется «антиселективным». Если снижение активности находится в линейной адсорбированного зависимости OT концентрации яда отравление «неселективное» [3]. Схема, иллюстрирующая такой анализ селективности отравления приведена на рисунке 1.14, где активность катализатора А и удельное количество С нормированы по уравнениям 1.5 и 1.6 [140] :

$$A = \frac{r_{0,C}}{r_{0,C=0}}$$

$$C = \frac{n_{i}}{n_{max}}$$
(1.5)

$$C = \frac{n_i}{n_{\text{max}}}$$
 (1.6)

где $\mathbf{r}_{_{0,\mathrm{C}}}$ и $\mathbf{r}_{_{0,\mathrm{C=0}}}$ — начальные скорости реакции гидрогенизации в данном растворителе (активности) дезактивированного И недезактивированного катализаторов, соответственно; n_i - количество введенного каталитического яда на один грамм катализатора; n_{max} – количество введенного каталитического яда на один грамм катализатора, при котором катализатор полностью теряет активность.

График зависимости активности от концентрации яда (рисунок 1.14) предположении псевдооднородного основан отравления поверхности Рогинского и реакционной катализатора ПО теримнологии поверхности регулирующей скорость, т.е. незначительном диффузионном сопротивлении пор.

На рисунке 1.14 представлены: абсолютные значения, полученные непосредственно из эксперимента (график I).

На II графике – зависимости скорости реакции от степени превращения. Все величины нормированы. На III – зависимости каталитической активности от концентрации яда. Все величины тоже нормированные.

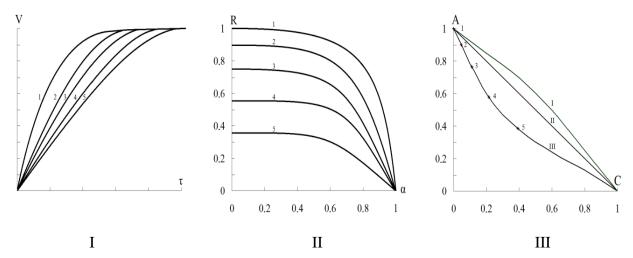


Рисунок 1.14. Три вида травления, представленные как зависимость нормированной активности катализатора от нормированной концентрации яда. І —антиселективное травление; II— неселективное травление; III— селективное травление.

В этом случае вместо термина «дезактивация» на наш взгляд правильнее использовать термин «модификация», так как в некоторых случаях при антиселективной дезактивации активность катализатора может повышаться.

1.3.2. Влияние полупродуктов и продуктов реакции гидрогенизации органических непредельных соединений на свойства каталитических систем

Наиболее часто в технологиях получения ароматических аминов методом жидкофазной гидрогенизации водно-спиртовые используют растворы, обязательно содержащие конечный продукт - ароматический амин. Сами растворители дают возможность регулировать активность и селективность катализаторов в широких пределах, позволяют организовать малоотходные экологически чистые процессы с максимально полной регенерацией органических компонентов растворителей, использовать эффективные операции выделения 153]. При этом в процессах гидрогенизации целевых продуктов [152,нитробензола в спиртовых средах с добавкой продукта реакции – анилина,

катализатор не теряет своей активности и продолжает работать стабильно, в то время как в «чистых» водно-спиртовых средах после восстановления 0,2-3,0 г нитробензола на 1г катализатора, последний полностью дезактивировался [154]. Авторы [154] связывают данный факт с высокой окисляющей способностью нитробензола. В отличие от нитробензола при гидрогенизации 4-нитроанилина в растворителях 2-пропанол-вода активность катализатора сохранялась высокой Авторами [65, 154] изучено влияние состава водных растворителей, [154]. добавки 2-пропанола 1,4-фенилендиамина содержащих И скорость, селективность и устойчивость жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина. Отмечается, что гидрогенизация 4-нитроанилаина идет по гидрогенизационному направлению [154, 155], и добавление 1,4-фенилендиамина (от 2 до 20 %масс) в воде вызывает снижение наблюдаемой скорости реакции в 4 раза, которая остается неизменной при дальнейшем увеличении концентрации амина. По мнению авторов [52], основная причина влияния продукта реакции на скорость гидрогенизации реакции связана \mathbf{c} изменением характера сольватации поверхности катализатора и молекул гидрируемых соединений. Подобные взаимодействия приводят к росту растворимости исходных соединений и снижению их величин адсорбции на поверхности катализатора, что уменьшает наблюдаемые скорости реакции [156]. Действительно, изменение растворимости реагентов, согласно основным положениям теории объемного заполнения микропор, традиционно использующейся для описания процессов адсорбции в пористых системах, должно приводить к изменению текущей величины адсорбции этого компонента на твердой поверхности [157]. Данное положение, согласно кинетическому закону действующих масс для гетерогенных реакций должно вносить коррективы и в наблюдаемую скорость химической реакции.

Кроме того, из-за донорно-акцепторного механизма взаимодействия растворителя с активными центрами поверхности катализатора, ароматические амины сольватируют поверхность катализатора более интенсивно, чем вода или алифатические спирты, и снижают адсорбцию нитросоединения за счет

конкурентного характера адсорбции [158]. Показано, что неизменность теплот 4-нитроанилина концентрацией парав растворы с высокой фенилендиамина образованием RNO-RNH₂, вызвана сольватов типа формирование которых возможно за счет водородных связей между атомами кислорода нитрогруппы и протоном аминогруппы [159]. Также Лефедовой и др. [154, 160] экспериментально подтверждается предпочтительное использование водных сред с добавками амина для увеличения устойчивости работы скелетного никелевого катализатора. Так, количество переработанного 4-нитроанилина на 1 г катализатора в водных растворах 1,4-фенилендиамина в 2-2,5 раза выше, чем в среде «чистого» 2-пропанола.

1.4. Основные выводы по фундаментальным исследованиям поверхности катализатора в изложенном литературном обзоре

Таким образом, проведенный выше анализ результатов исследований, касающихся особенностей реакций жидкофазной гидрогенизации органических соединений, содержащих различные функциональные группы на металлах-катализаторах VIII группы Периодической системы, позволяет сделать следующие выводы и обобщения:

- 1. Адсорбция водорода в поверхностном слое переходных металлов и катализаторов на их основе протекает с образованием различных адсорбционных состояний, различающихся по типу и энергии связи с активными центрами поверхности и имеющих различную реакционную способность в процессах жидкофазной гидрогенизации. Поверхностные концентрации индивидуальных форм адсорбированного водорода зависят от условий проведения реакции, причем, определяющую роль играет растворитель.
 - 2. Каталитические яды способны избирательно блокировать активные

центры поверхности катализатора с определенной энергией, выводя их из зоны реакции. В большинстве случаев адсорбция частиц реагирующих веществ и каталитических ядов проходит на одних и тех же центрах поверхности. Наиболее изученными каталитическими ядами, значительно понижающими активность катализаторов реакций гидрогенизации, являются различные соединения серы.

3. Обработка активных центров поверхности различными модифицирующими агентами может привести к промотирующему эффекту действия катализатора, увеличению устойчивости И катализатора неблагоприятным воздействиям внешней среды, должны целенаправленно использоваться для изменения активности и устойчивости работы катализатора в реакциях гидрогенизации.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Используемые вещества, катализаторы и растворители

При выполнении экспериментальной части работы использовали следующие вещества и реактивы:

- 1. Сплав производства Кандалакшского металлургического комбината состава: 49.5%, алюминий 50.2%, железо 0.3%.
- 2. Гидроксид натрия марки "х.ч.". Бескарбонатные водные растворы гидроксида натрия с концентрацией 8 М готовили по стандартной методике [161].
- 3. 4—нитротолуол технический. Перед проведением исследований технический продукт очищали двукратной перекристаллизацией из 2-пропанола в присутствии активированного угля по специально разработанной методике [55].
- 4. 4—аминотолуол марки "х.ч". Перед использованием продукт очищали перекристаллизацией из 2—пропанола по специальной методике [55].
- 5. Диэтиловый эфир малеиновой кислоты марки «х.ч», $\rho = 1,064 \text{ г/см}^3$.
- 6. Диэтиловый эфир янтарной кислоты марки «х.ч», $\rho = 1,047 \text{ г/см}^3$.
- 7. Сульфид натрия, 9-водный $Na_2S\cdot 9H_2O$ марки "ч.д.а." ГОСТ 2053-77. Используемые растворы сульфида натрия готовили растворением сухого сульфида натрия в исследуемых растворителях. Концентрацию полученных растворов определяли потенциометрическим методом.
- 8. Водород электролитический ГОСТ 3022-80.
- 9. 2-пропанол марки "х.ч.". Перед использованием растворитель подвергали очистке перегонкой по методике [161].
- 10. Ацетонитрил марки "х.ч.", использовали как компонент элюента для проведения анализа методом жидкостной хроматографии.
- 11. 12% водный раствор пероксида водорода марки "х.ч".

Физические константы применяемых в работе реактивов отвечали справочным данным [161-163].

2.2. Методы получения и физико-химические свойства гетерогенных никелевых катализаторов

В работе использовали который никель-алюминиевый сплав. предварительно измельчали на мельнице «Активатор-2SL», по специально разработанной методике [132, 164]. Готовый катализатор получали обработкой никель-алюминиевого сплава 8М водным раствором гидроксида натрия в течение 60 минут при 273 К и 240 минут при 373К. Через каждые два часа обработки раствор гидроксида, насыщенный алюминатами натрия, заменяли свежим раствором NaOH. Активный катализатор отмывали от избытков гидроксида и алюминатов дистиллированной водой и хранили под слоем воды не более двух суток. Суммарная реакция, протекающая при удалении алюминия из никельалюминивых сплавов, водным раствором гидроксида натрия может быть записана в виде (2.1) [165]:

$$2A1 + 2NaOH + 6H2O = 2Na[Al(OH)4] + 3H2$$
 (2.1)

Удельная поверхность, пористость и кажущаяся плотность скелетного никеля, полученного по данной методике, найденная из изотерм низкотемпературной адсорбции аргона, составляла 170 ± 5 м²/г(Ni), $0,45\div0.05$ см³/см³ и 4,5 г/см³ соответственно [166, 167].

Другие физико-химические характеристики катализатора совпадали с данными литературы [44, 168].

Результаты исследований [165, 169-173] свидетельствуют о том, что характерной особенностью скелетных катализаторов является наличие в массе последних остаточного алюминия в виде интералюминидов, гидроксида или оксидов алюминия. Этот факт не позволяет отождествлять скелетный никель с каталитическими системами на основе чистого никеля. Остаточный алюминий как компонент катализатора участвует в формировании его активной поверхности, что, несомненно, оказывает существенное влияние на физико-химические

свойства каталитической системы. По данным [46], готовый никелевый катализатор может содержать до 20% остаточного алюминия, который обладает высокой реакционной способностью.

По окончании всех видов обработки катализатор отмывали от примесей гидроксида и алюминатов дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину и хранили под слоем воды не более двух суток.

Для проведения эксперимента использовали следующие образцы никелевых катализаторов на различных стадиях их приготовления.

Образец #1 – исходный сплав.

Образец #2 получен обработкой исходного сплава 8M NaOH в течение 2 минут при 273 K.

Образец #3 получен обработкой исходного сплава 8M NaOH в течение 60 минут при 273 К.

Образец #4 (скелетный никель) получен обработкой исходного сплава 8M NaOH в течение 60 минут при 273 K и 240 минут при 373K (с обновлением NaOH каждые два часа).

Образец #5 - скелетный никелевый катализатор, окисленный в течение 72 часов под слоем дистиллированной воды толщиной 2 см при доступе кислорода воздуха.

Образец #6 - скелетный никелевый катализатор, окисленный в течение 168 часов под слоем дистиллированной воды в 2 см при доступе кислорода воздуха.

Образец #7 — пористый никель, полученный обработкой скелетного никелевого катализатора H_2O_2 . Сущность метода, изложенного в [166, 174], заключается в следующем. При взаимодействии пероксида водорода со скелетным никелем в атмосфере инертного газа на поверхности катализатора протекают процессы окисления адсорбированного водорода, поверхностных атомов никеля и алюминия. Гидроксид и оксиды алюминия, образовавшиеся при окислении, растворяются в крепкой щелочи с образованием алюминатов и тетрагидроксоалюминатов. При последующем насыщении катализатора

водородом из газовой фазы протекают процессы восстановления поверхностных оксидов никеля и адсорбция водорода на восстановленной поверхности. Остаточный алюминий растворяется необратимо и, таким образом, удаляется из массы катализатора.

Образец #8 — готовили из образца #4, путем проведения на нем гидрирования ДЭМК согласно пунктам 2.5 и 2.8.

Краткие условия приготовления всех образцов сведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Способы приготовления образцы никелевых катализаторов, исследуемых в работе

| No | Тривиаль- ное название | Время обработки 8N NaOH при 0°C, мин | Время обработки 8N NaOH при 100°C, мин | Время хранения при доступе $O_{2воздуха}$, мин | Особые условия | |
|----|------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--|
| #1 | Ni-Al сплав | 0 | 0 | - | - | |
| #2 | - | 2 | 0 | <20 | - | |
| #3 | - | 60 | 0 | <20 | - | |
| #4 | Скелетный никель | 60 | 240 | <20 | - | |
| #5 | - | 60 | 240 | 4320±20 | - | |
| #6 | - | 60 | 240 | 10080±20 | - | |
| #7 | Порис-тый никель | 60 | 240 | <20 | обработка H ₂ O ₂ | |
| #8 | - | 60 | 240 | <20 | проведение гидрогенизации малеата натрия/ДЭМК | |

В качестве основной характеристики воспроизводимости свойств катализаторов использовали экспериментально измеренные значения их активности в реакции гидрогенизации малеата натрия в 0,01М водном растворе гидроксида натрия при 298 К. Активность катализатора численно равна наблюдаемым скоростям поглощения водорода в области нулевого порядка по гидрируемому соединению [55, 175, 176]. Для проведения кинетических опытов

использовали катализаторы, активность которых, определенная в реакции гидрогенизации малеата натрия, не более чем на 3 % отличалась от средних значений параметров активности в условиях эксперимента диэтилового эфира малеиновой кислоты и 4-нитротолуола. За стандартную активность скелетного никеля принимались скорости 140 и 37 ммоль/(с·гNi) соответственно.

2.3. Методы исследования состава и поверхности катализатора

Содержание остаточного алюминия в объеме образцов катализатора определялось путем растворения образцов катализатора в водном растворе 30% соляной кислоты при кипячении. Конечное соотношение никеля и алюминия определялось по данным атомно-абсорбционной спектрометрии (МГА-915МД).

В качестве основного метода исследования поверхности катализатора использовали рентгеновскую дифракцию [177].

Определение состава приповерхностных слоев проводилось методом РФА через I/I_c (метод уточнения по Ритвельду). Для минимизации погрешностей, связанных с окислением на воздухе никелевого катализатора, осуществлялась предварительная подготовка для снятия рентгенограмм. Подготовку осуществляли двумя способами. При использовании первого метода в качестве носителя был выбран поливиниловый спирт, препятствующий окислению катализатора и прозрачный в рентгеновском излучении. Во втором методе использовалось дополнительное стабилизирование образцов.

2.3.1. Стабилизация катализатора

Стабилизирование образцов катализатора проводилось следующим образом. Готовый образец катализатора переносился под слоем воды в цилиндрическую матрицу, где происходило его таблетирование под давлением 9,55·10⁸ Па. Далее полученный образец помещался под слой воды в герметичную емкость, для избежания его контакта с кислородом воздуха.

На рисунке 2.1 представлены рентгенограммы стабилизированного (1) и не стабилизированного (2) давлением образца #7 (пористый никелевый катализатор).

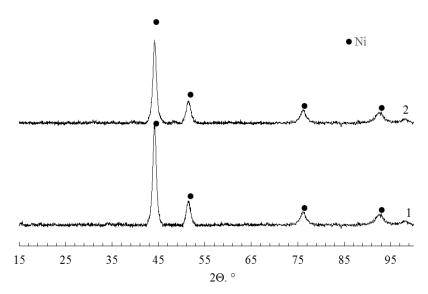


Рисунок 2.1. Сравнение стабилизированного (1) и нестабилизированного (2) пористого никелевого катализатора (образец #7 в п. 2.2) (образец #7).

Согласно рисунку 2.1 дополнительная обработка катализатора давлением (стабилизация) по данным РФА не изменяет параметры кристаллитов, не индуцирует появление новых рефлексов, а влияет только на интенсивность характеристических линий, что приводит к более четкой рентгенографической картине для стабилизированного давлением образца. Данный экспериментальный факт свидетельствует о возможности и необходимости использования данного приема для дальнейшего получения рентгенограмм.

2.3.2. Рентгеновская дифракция на просвет методом Дебая-Шеррера

Рентгеноструктурному анализу никелевых катализаторов посвящено достаточно большое количество работ [25, 26, 46, 47, 178]. Однако в большинстве этих работ анализ проводили при средних и больших углах дифракции в газовых средах. В данной работе получены рентгено-дифракционные данные в области малых углов рассеивания (2° < 2Θ < 30°), что представляет ряд преимуществ:

- а) возможность регистрации вкладов от частиц больших размеров, сопоставимых с размерами наноструктур (1-20нм);
- b) оценка влияния процессов, происходящих в результате химических реакций (например, реакция гидрогенизации), на структуру поверхности катализатора и размер кристаллитов;
- с) получение рентгенограмм катализатора в условиях близких к условиям проведения реакции гидрогенизации в жидкой фазе.

Для проведения рентгеновского эксперимента использовалась установка, выполненная на базе дифрактометра ДРОН-2.0 [179]. Съемка проводилась на просвет по схеме Θ -2 Θ с шагом $0,020^{\circ}$ при экспозиции 0,6 с на точку. Рентгенооптическая схема приведена на рисунке 2.2.

предопределяет принятие дополнительных Данная схема ДЛЯ коллимации первичного и дифрагированного пучков с целью уменьшения фонового излучения, поэтому в стандартную конструкцию дифрактометра были внесены изменения. На столике гониометра ГУР-5 было смонтировано ГМУ-1. гониометрическое устройство Расходящийся малоугловое проходит через первую щель (2) (рис. 2.2), определяющую горизонтальную расходимость, затем через щель Соллера и щель (3), ограничивающую пучок по вертикали. Щель (4), установленная непосредственно перед образцом, омывает пучок по горизонтали, отсекая рассеяние воздухом.

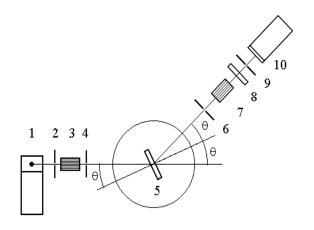


Рисунок 2.2. Рентгенооптическая схема на просвет по Дебаю –Шеррера.

Далее пучок параллельных лучей проходит через образец, а затем через щель (5),установленную после отсекающую образца, рассеяние воздухом и рассеяние, обусловленное краями щелей и корпуса кюветы, проходит щель Соллера, дифференциальный фильтр и попадает на приемную щель счетчика. Данная рентгенооптическая схема

представляет обратный коллиматор и позволяет расширить минимальный угловой интервал съемки до $0,6^0$ (θ). Исследуемые образцы помещали в специально разработанные кюветы. Основой конструкции кюветы является штатный контейнер для образцов ГМУ-1 [179]. В кювету вклеивалось тефлоновое кольцо. Толщина кольца определяла рассеивающий объем раствора и устанавливалась из условий полного поглощения. Для схемы Дебая-Шеррера рекомендуемая толщина составляет $1/\mu$ (см). Тефлоновое кольцо (3) располагалось между двумя окнами (рисунок 2.3), изготовленными из полиимидной пленки, толщиной 0,40 мкм.

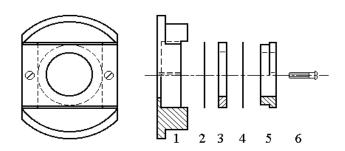


Рисунок 2.3. Кювета для образца в схеме на просвет: 1- основные кюветы; 2,4- окна из полиамидной пленки; 3- тефлоновое кольцо; 5- крышка кюветы; 6- стягивающие винты.

Пленка являлась химически стойкой к агрессивным средам, не набухала в воде и давала вклад в общую кривую рассеяния в виде плавного гало. В процессе

обработки данных вычитался этот вклад, собственное рассеяние кюветы и фоновое рассеяние. Специально сконструированная кювета с исследуемым катализатором в растворе устанавливалась в держатель образцов ГМУ-1. Устройство держателя кюветы позволяло перемещать образец двух независимых перпендикулярных направлениях. Это давало установить кювету с образцом в центр гониометра и использовалось при юстировке рентгенооптической схемы: рентгеновская трубка - образец – счетчик (рисунок 2.3). Использовалось $M_{O_{K\alpha}}$ -излучение (длина волны $\lambda = 0.071$ нм). Образец помещался в контейнер с плоскопараллельными окнами (рисунок 2.3). Такой контейнер позволял обеспечить герметичность и не допустить контакт катализатора с кислородом воздуха, что с учетом пирофорности исследуемых образцов имеет критическое значение.

2.3.3. Рентгеновская дифракция на отражение

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием Си K_{α} –излучения ($\lambda = 0.15406$ нм, Ni-фильтр). Настройки электропитания 40 кВ и 20 мА, углы снятия $2\Theta=10^{\circ}\div100^{\circ}$, скорость сканирования 4° /мин, шаг съемки – 0.01° . Для идентификации данных рентгенофазового анализа использовалась база данных PDF-4.

Уширение профиля дифракции рентгеновских лучей позволяет определить, как изменяется область когерентного рассеяния (ОКР) и значение среднеквадратичных микродеформаций. Для этой цели использовалось уравнение Селякова – Шеррера [180], записанное в виде:

$$\beta_{\rm f} = \frac{\lambda}{D_{\rm CSR} \cos \Theta} + \epsilon \tan \Theta, \qquad (2.2)$$

где λ – длина волны, β_f – физическая компонента уширения рентгеновского

профиля, Θ — положение центра тяжести рентгеновского профиля, D_{CSR} — размер кристаллитов, ϵ — величина микродеформаций.

При этом необходимо учитывать, что размер ОКР должен быть меньше размера кристаллита, так как он не включает в себя внешние аморфизированные слои кристаллита, а величина микродеформаций включает в себя все искажения кристаллической решетки, которые вызваны точечными (дефекты Френкеля и Шоттки), линейными (краевые и винтовые дислокации) и другими видами дефектов.

На рисунке 2.4 приведены рентгенограммы различных образцов катализатора, стабилизированных давлением.

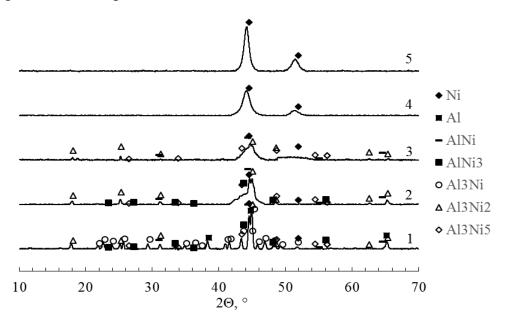


Рисунок 2.4. Рентгенограмма стабилизированного катализатора на различных стадиях его получения. 1 - ucxodный сплав (образец #1); 2 - oбработка 8M NaOH 2 минуты при 273 К (образец #2); 3 - oбработка 8M NaOH 60 минут при 273 К (образец #3); 4 - oбработка 8M NaOH 60 минут при 273 К и 240 минут при 373К (во избежании его контакта с кислородом воздуха обновлением NaOH) (образец #4); 5 - dополнительная обработка H_2O_2 (образец #7).

Данные рисунка 2.4 подтверждают факт удаления большого количества алюминия при увеличении времени обработки исходного сплава (#1) раствором NaOH и фактической стабилизации структуры при дальнейшей обработке скелетного никеля перексидом водорода. Из полученных рентгенограмм следует, что увеличение времени обработки 8M NaOH и дополнительная обработка H_2O_2

увеличивает содержание никеля в готовом катализаторе, и уменьшает количество остаточного алюминия практически до нулевых значений.

2.4. Методика модифицирования поверхности катализатора

Модификацию поверхности скелетного никеля проводили сульфидом натрия («сульфидирование»). Вся модификация велась добавлением в реакционную массу дозированных количеств растворов модификаторов по разработанной ранее методике [4].

После герметизации, термостатирования и продувания реактора водородом в течение 20 минут, катализатор насыщали водородом при интенсивном перемешивании 15 об/сек. После прекращения перемешивания и подачи водорода в реактор, вводили в систему необходимое количество раствора модификатора, затем вновь включали перемешивание на 20 минут. По истечение указанного времени реактор вновь продували газообразным водородом для удаления возможных примесей и проводили насыщение скелетного никеля водородом в течении 40 минут при интенсивном перемешивании жидкой фазы. Затем в В вводили гидрируемое соединение виде раствора известной концентрации, увеличив интенсивность перемешивания до 20 об/сек и фиксировали поглощение водорода по газовым бюреткам за определенные промежутки времени. Ранее проведенные эксперименты [4, 108, 150, 181, 182] показали, что такая методика дезактивации позволяла тонко регулировать катализатора, сульфид практически необратимо активность ионы адсорбируются на поверхности пористого никеля.

Для определения концентрации ионов S^{2-} в растворе применяли прямой потенциометрический метод [3, 183]. Измерения ЭДС проводили с использованием индикаторного ионоселективного электрода, на потенциометрической установке при температуре 298,15К. В качестве электрода

сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ 1М3. Изменения ЭДС электродной системы регистрировали с помощью измерительного преобразователя рН-метра МУЛЬТИТЕСТ ИПЛ-311. Точность измерения потенциала составляла $\pm 0,1$ мВ [3].

Перед началом потенциометрических измерений проводилась калибровка данной установки по растворам сульфида натрия с заданной концентрацией и известными значениями рН [3]. После процесса дезактивации для определения концентраций сульфид-ионов в растворе в каждом опыте из реактора отбирали пробу реакционной массы. Аналитический контроль за концентрацией сульфидионов в растворе в каждом опыте проводился после сульфидирования для всех систем в бинарных растворителях с 0,073; 0,191 и 0,68 м.д. органического компонента при различной концентрации серы - 0,025÷1 ммоль Na₂S/г Ni.

Количество адсорбированных ионов S^{2-} на поверхности катализатора измеряли с помощью элементного анализа на приборе CHNS-O Analyzer FlashEA 1112 Series фирмы ThermoQuest Italy 20090.

Для проверки влияния адсорбции продуктов реакции: 4-аминотолуола и ДЭЯК использовали методику аналогичную сульфидированию. Количество 4-аминотолуола в опыте с предобработкой составляло 4,8·10⁻³ моль/г Ni, а количество ДЭЯК $-14,4\cdot10^{-3}$ моль/г Ni, что соответствовало стехиометрическим количествам, получаемым в результате гидрогенизации порции органического субстрата В единичном опыте. Данное количество нитросоединения соответствовало области низких концентраций гидрируемого соединения, обеспечивающих дальнейшее отсутствие дополнительных побочных процессов. Гидрогенизацию проводили в водных растворах 2-пропанола с мольной долей спирта $x_2 = 0.073$; 0,191; 0,68. Концентрация 4-аминотолуола и ДЭЯК после модификации в растворе не определялись.

2.5. Кинетика реакций жидкофазной гидрогенизации

2.5.1. Методы исследования кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации

Исследования кинетики реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола и диэтилового эфира малеиновой кислоты, как и их смеси, проводили статическим методом в изотермических закрытых системах при атмосферном давлении водорода. Выбранная схема проведения кинетического эксперимента, представляя собой наиболее близкую модель работы реальных реакторов периодического действия, позволила определить наблюдаемые скорости реакции с высокой степенью надежности [41, 52, 103]. В таких условиях процесс всегда протекает нестационарно при переменных концентрациях реагирующих веществ, массопереноса способны сталии внешнего И внутреннего существенное влияние на наблюдаемые скорости химических превращений [55, 65, 130], что вызывает необходимость учитывать их при обработке полученных результатов [16, 116].

Блок-схема установки для исследования кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации на диспергированных катализаторах в безградиентном режиме при атмосферном давлении водорода приведена на рисунке 2.5.

представляет собой герметично (1),Установка закрытый реактор оборудованный штуцерами для ввода восстанавливаемого соединения и для отбора проб (2) и отдельными штуцерами для ввода и вывода водорода (3). Термостат (4) поддерживал необходимую температуру в реакторе в ходе эксперимента с точностью ± 0.2 К. Перемешивание жидкой фазы осуществлялась состоящим лопастной мешалкой (5),соединенной c приводом, электродвигателя (6) и муфты (7). Водород из электролизера (8) с источником питания (9) подавали в реактор через систему трехходовых кранов (10), регулирующих газовые потоки. Газовые бюретки позволяли непрерывно измерять количество поглощенного в реакции водорода с абсолютной погрешностью, не превышающей 0,2 см³ на 100 см³ поглощенного газа.

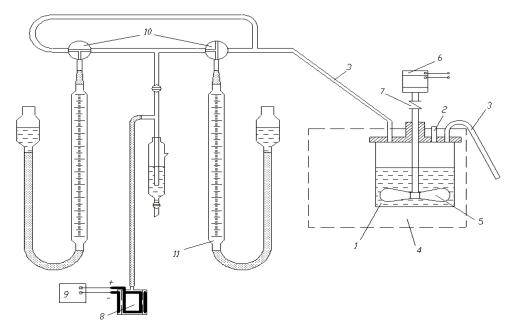


Рисунок 2.5. Установка для исследования кинетических закономерностей реакций жидкофазной гидрогенизации [150]: 1 — реактор гидрогенизации; 2 — итуцер ввода гидрируемого соединения; 3 — итуцера для ввода и вывода водорода; 4 — жидкостной термостат с системой регулирования температуры; 5 — лопастная мешалка; 6 — асинхронный двигатель; 7 — соединительная муфта; 8 — электролизеры колокольного типа для получения водорода; 9 — источник питания электролизера; 10 — трехходовые краны, регулирующие подачу водорода в реактор; 11 — измерительные газовые бюретки с уравнительными склянками.

Такая конструкция кинетической установки предусматривает:

- возможность подачи в реакционную среду как твердого органического реагента, так и раствора гидрируемого соединения в используемом растворителе без нарушения герметичности;
 - отбор проб реакционной среды без остановки реакции;
- замеры объема поглощенного водорода в нестационарном режиме протекания реакции;
- возможность вытеснения, как инертного газа, так и водорода из газовой фазы реактора.

Отдельные узлы реактора были выполнены из титана и нержавеющей стали и соединялись с помощью прокладок из эластичной кислотно-маслостойкой

резины, что позволило проводить исследования с использованием различных катализаторов и растворителей. Привод перемешивающего устройства (6), состоящий из электродвигателя с регулируемым числом оборотов, системы валов и самоцентрирующейся муфты 7, позволял проводить кинетические опыты при скоростях перемешивания реакционной среды до 25 об/с, что обеспечивало исключение влияния внешней диффузии реагентов и продуктов реакции, а также скорости растворения водорода на основные кинетические закономерности.

Для исследования кинетики гидрогенизации 4-нитротолуола и ДЭМК при атмосферном давлении водорода нужное количество катализатора отмывали дистиллированной водой И взвешивали гидростатическим методом на аналитических весах. В реактор загружали необходимое количество растворителя (≈100 см³) и катализатора (≈0,50 г) в виде суспензии в исследуемом растворителе. Систему герметизировали, термостатировали и продували водородом в течение 15 минут, после чего катализатор насыщали водородом в течение 30-40 минут при интенсивном перемешивании жидкой фазы (25 об/сек). Затем в реактор вводили гидрируемое соединение в виде раствора известной концентрации, увеличив интенсивность перемешивания до 60 об/сек и фиксировали поглощение водорода по газовым бюреткам за определенные промежутки времени. Замеры проводили в интервалах от 10 до 30 секунд. Опыт прекращали, если наблюдаемая скорость поглощения водорода не превышала 0,2 см³/мин. Каждый опыт повторяли от 3 до 5 раз.

2.5.2. Определение состава реакционных сред в ходе реакций жидкофазной гидрогенизации

Для проведения количественного и качественного анализа состава реакционных проб, в работе использовали метод жидкостной хроматографии.

Данный метод позволяет измерять концентрации веществ в жидких растворах с высокими показателями чувствительности, точности и воспроизводимости [65, 184, 185].

Отбор проб из реактора, осуществлялся с помощью стеклянных шприцов. Отделение гетерогенного катализатора проводили путем размещения специальных фильтров в носике шприца. Объем отбираемой пробы составлял 0,4 ÷ 0,5 мл/ опыт, но не более пяти проб за один опыт, поэтому уменьшение общего объема жидкой фазы и количества катализатора в реакторе не превышало погрешности эксперимента в 2÷3 % и в расчетах не учитывалось. Отделенную от катализатора пробу реакционной массы помещали в бюкс и определяли ее массу взвешиванием. Далее пробу разбавляли растворителем, в котором проводили эксперимент, до концентраций, соответствующих рабочему диапазону измерений. Разбавление при пробы приготовлении рассчитывали учетом добавленного растворителя.

Анализ проводили на жидкостном хроматографе «Shimadzu LC-6A» с насадочной колонкой ИЗ нержавеющей стали длиной 25 CM. спектрофотометрическим детектором c дейтериевым вольфрамовым И элементами для УФ- и видимой областей спектра, насосом, который позволял варьировать скорости подачи элюента от 0,1 до 2,0 см³/мин, и инжектором для ввода точных количеств растворов исследуемых веществ. Устройство детектора позволяло проводить измерения в интервале длин волн 195÷700 нм. Управление условиями анализа и обработку полученных результатов проводили с помощью персонального компьютера. В качестве неподвижной фазы в анализе исследуемых реакционных систем использовали Lichrosorb RP-18 с диаметром частиц 5 мкм, а в качестве элюента – водный раствор ацетонитрила (масс. доля 30%).

Перед проведением анализа задавали температуру термостата, скорости подачи элюента, длины волн детектора, и выводили хроматограф на стационарный режим. Далее в петлю инжектора хроматографическим шприцом вводили пробу 10 мкл раствора и проводили анализ. Проба автоматически

подавалась в поток элюента и измерялась оптическая плотность раствора в детекторе. Каждую пробу хроматографировали не менее 3 раз. Скорость подачи элюента в колонке составляла 0,9 см³/мин, температура термостата колонки 303,5К, длина волны, фиксируемая фотометрическим детектором, соответствовала 250 нм. Чувствительность данной аналитической методики достигала 10⁻⁸ моль в реакторе.

Экспериментально определенные значения времен удерживания компонентов, использованных в работе реакционных систем, составляли для:

- 4-нитротолуола -1100 ± 30 с;
- 4-аминотолуола -460 ± 10 c;
- ДЭМК -655 ± 30 с.

Расчет величин концентраций исходного соединения и продуктов реакции проводили по площадям соответствующих пиков с учетом статистических погрешностей в серии измерений для каждой пробы. Концентрационные коэффициенты зависимости площади пика от концентрации рассчитывались по методу абсолютной калибровки по нескольким точкам.

Для определения пересчетных калибровочных коэффициентов проводили анализ стандартных растворов с точно известными концентрациями 4-аминотолуола, 4-нитротолуола и ДЭМК, моделирующих состав реакционных смесей в кинетических опытах. Стандартные растворы готовили из чистых веществ и растворителей весовым методом.

В Приложении (рисунки 4-5) представлены хроматограммы проб процессов гидрирования: 4-нитротолуола, ДЭМК, а также смеси 4-нитротолуола и диэтилового эфира малеиновой кислоты в растворителях 2-пропанола различного состава в разные моменты времени. Как следует из рисунков 1-5 (Приложение, стр. 146), для всех компонентов достигается полное разделение и пики наблюдаются симметричными. Продолжительность анализа составляла 30-40 минут. Хроматографический анализ катализатов гидрирования 4-нитротолуола показал отсутствие 4-нитрозотолуола. В системах с содержанием спирта менее

0,075 м.д. наблюдается промежуточный продукт - 4-гидроксиламинотолуол. Однако, скорость его восстановления высока, концентрация данного соединения в реакционной среде составляла не более 3%, что хорошо подтверждается данными литературы [16, 55, 186].

Анализ литературы показал, что единого метода, позволяющего установить продукты восстановления смеси соединений, содержащих нитро-группу и двойную связь «углерод-углерод», ранее описано не было. Перспективными методами настояшее время являются газожидкостная, жидкостная хроматография и ЯМР, которые успешно используются для определения аминов, нитросоединений, а также сложных эфиров карбоновых кислот. Минимально определяемая концентрация компонента ПО ВЭЖХ соответствует 0,1%. Погрешность в определении концентраций веществ независимо от их природы не превышала 4 % от измеряемых величин, а воспроизводимость результатов анализа составляла 96÷99 %. Таким образом, показатели точности и воспроизводимости использованных методов анализа в целом соответствовали требованиям кинетического эксперимента.

2.5.3. Спектральные данные реакционных сред, содержащих сульфид натрия

Известно, что в ряде случаев сульфид натрия может служить восстанавливающим агентом [183, 187, 188]. Для того, чтобы убедиться в отсутствии побочных процессов, кроме целевого гидрирования на катализаторе адсорбированным водородом, был проведен ряд дополнительных экспериментов.

Первая серия опытов моделировала стандартный кинетический эксперимент, в отсутствие катализатора. Для этого в реактор были загружены все компоненты опыта кроме катализатора. Далее эксперимент проводился по стандартной методике (см. п. 2.5.1).

Во второй серии опытов были подготовлены четыре системы. Первая система содержала раствор вода-2-пропанол 0,68 м.д спирта и исходный 4-нитротолуол в количестве, аналогичном как при исследовании кинетики гидрирования. Вторая система содержала все компоненты первой системы и добавку сульфида натрия в количестве 1 ммоль Na₂S/гNi, которое соответствовало максимальному количеству, использованному в работе (n_{max}). УФ-спектр второй системы снимался сразу после приготовления. Третья система по составу была аналогична второй, но перед снятием электронного спектра поглощения 2 часа насыщалась водородом при перемешивании 25 об/сек. Четвертая система представляла собой систему сравнения, то есть содержала раствор вода – 2пропанол 0,68 м.д. спирта и продукт реакции – 4-аминотолуол, в количестве, использованном при исследовании кинетики гидрирования. Полученные спектры представлены на рисунке 2.6. На рисунке 2.6 кривые для систем 1, 2, 3 полностью совпадают, но значительно отличаются от спектра 4 системы, содержащей продукт реакции. Данный факт свидетельствует о том, что в отсутствие катализатора восстановление 4-нитротолуола S^{2-} ионами не происходит, то есть продукт реакции 4-аминотолуол не образуется.

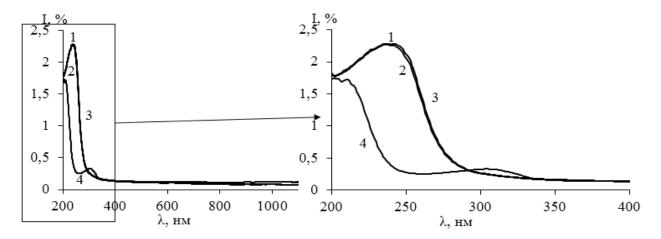


Рисунок 2.6. УФ-спектры растворов 4-нитротолуола в растворителе 2-пропанол-вода $(x_2=0,68)$: 1- свежий раствор 4-нитротолуола в количестве 4,8 ммоль/г Ni; 2- раствор 4-нитротолуола с добавкой сульфида натрия в количестве 1 ммоль Na₂S/ г Ni; 3- раствор 4-нитротолуола с добавкой сульфида натрия в количестве 1 ммоль Na₂S/ г Ni, наводороженный в течение 2-х часов; 4- раствор 4-аминотолуола в количестве 4,8 ммоль/г Ni.

2.5.4. Методы обработки результатов кинетического эксперимента

Количественной информацией, получаемой в результате исследования реакции жидкофазной гидрогенизации 4—нитротолуола на скелетном никеле при атмосферном давлении водорода, являются зависимости количеств поглощенного водорода от времени протекания реакции. Данные зависимости были использованы для расчета наблюдаемых скоростей реакции в различных условиях и при обсуждении кинетики изучаемой реакции [52, 189].

Зависимости количеств поглощенного водорода $V_{\rm H_2}^0$ от времени τ в серии кинетических опытов обрабатывали сглаживающим сплайном в коридоре погрешностей эксперимента с доверительным интервалом 0,95. Проведенный статистический расчет показал, что при погрешности измерения количеств поглощенного водорода не более 2 % точность расчета наблюдаемой скорости рекции $r_{\rm H}$ по данной схеме составляла 3-5 % от измеряемых величин. Всю обработку результатов проведенного эксперимента проводили с использованием специальных расчетных программ.

По значениям наблюдаемых скоростей реакции гидрогенизации 4-нитротолуола рассчитывали константы скорости $k_{\rm H}$ в области нулевого порядка по водороду [55, 65]. При согласованной размерности α и г величины $k_{\rm H}$ имеют размерности констант скоростей реакции первого порядка, что теоретически обосновано [132].

Наблюдаемую константу скорости рассчитывали по уравнению (2.3).

$$k_H^0 = r_H^0 \cdot \rho \cdot 760 \cdot \alpha^{-1} \cdot P_{H_2}^{-1} \tag{2.3}$$

где ρ – кажущаяся плотность катализатора, для используемого катализатора равная 4,5 г/см³, r_{H} – наблюдаемая скорость реакции в см³/мин·гNi, α – коэффициент Бунзена для водорода при 303К в см³ H_2 /см³ жидкой фазы, $P_{\text{H}2}$ – давление водорода в системе (мм рт. ст.).

Необходимые для проведения расчетов значения растворимости водорода в

бинарных растворителях 2-пропанол-вода приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Растворимости и эффективные коэффициенты диффузии водорода в водных растворах 2-пропанола при 298К [115, 190]

| 2-пропанол-вода, м.д. спирта | 0,88 | 0,56 | 0,31 | 0,17 | 0,07 | 0,03 | 0,00 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Эффективный коэффициент диффузии водорода, $\mathbf{D}_{\mathbf{H}_2}^* \cdot 10^5$, см 3 /с | 2,00 | 1,61 | 1,01 | 0,58 | 0,45 | 0,64 | 0,86 |
| Растворимость водорода, $\alpha \cdot 10^2$, $\text{см}^3/\text{см}^3$ ж.ф. | 8,45 | 5,95 | 3,80 | 2,45 | 1,85 | 1,80 | 1,90 |

Учет вклада внутреннего массопереноса в наблюдаемые скорости реакции при низких концентрациях 4—нитротолуола не проводили, так как в данной области диффузионное торможение по водороду отсутствовало, а вклад диффузии гидрируемого соединения в скорости гидрогенизации не превышал 5%, и их значениями можно было пренебречь [191-193].

Таким образом, использованные в работе методики кинетического эксперимента позволяют определять скорости и константы скорости реакций жидкофазной гидрогенизации с достаточно высокой точностью. Полученные данные могут служить основой математического описания кинетики каталитических реакций и обсуждения причин влияния внешних условий, в частности, природы растворителя на кинетические закономерности процесса.

2.6. Кинетические закономерности реакции гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никеле в бинарных растворителях 2-пропанол—вода

Известно [16, 55, 194], что реакция гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никеле в спиртовых растворителях протекает в соответствии с бруттореакцией (2.4).

По данным [16], гидрогенизация 4-нитротолуола при концентрации выше

0,07 моль/л имеет переход от кинетического уравнения первого порядка к практически нулевому по нитросоединению. Поэтому, в работе исследовали достаточно низкие концентрации 4-нитротолуола, отвечающие 0,02 моль/л. В работах [16, 195] показано, что нитротолуолы, обладая высокой адсорбционной способностью могут вытеснять с поверхности катализатора продукты восстановления, что свидетельствует о постоянстве концентрации водорода в зоне реакции и свободной для поглощения водорода поверхности катализатора.

$$O_2N$$
 \longrightarrow CH_3 $+3H_2$ $=$ H_2N \longrightarrow CH_3 $+2H_2O$ (2.4)

Согласно ранее полученным результатам [55], высокая надежность и воспроизводимость информации о кинетических параметрах реакции жидкофазной гидрогенизации 4—нитротолуола отвечает следующим условиям проведения процесса:

- начальная концентрация 4—нитротолуола при атмосферном давлении водорода должна отвечать (11,2 \div 22,3)· 10^{-4} моль в реакторе;
- количество скелетного никеля в отдельном опыте на $100~{\rm cm}^3$ жидкой фазы составляет $0.5~{\rm r};$
- интенсивность перемешивания реакционной среды не менее 3600 об/мин.

В результате проведенных исследований были получены зависимости количества объема поглощенного водорода от времени на скелетном никеле со средним радиусом частиц 4,8 мкм в водных растворах 2-пропанола с мольной долей спирта: 0,073, 0,191, 0,680, при температуре 303К и атмосферном давлении водорода. Затем эти зависимости пересчитывались в корреляции между наблюдаемой скоростью поглощения водорода и степенью превращения на скелетном никеле.

На рисунке 2.7 приведены экспериментальные зависимости количества водорода $V_{\rm H_2}^0$, поглощенного в реакциях жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола от времени для разных концентраций 2-пропанол-вода. Данные

зависимости однотипны полученным ранее [55].

На рисунке 2.8 продемонстрированы зависимости $V_{\rm H_2}^0$, поглощенного в гидрогенизации последовательных вводов 4—нитротолуола на скелетном никеле в растворителе 2-пропанол-вода с x_2 =0,073 от времени реакции τ .

Чтобы учесть влияние продукта гидрогенизации на активность катализатора в данных экспериментах, были проведены серии реакций гидрогенизации 4-нитротолуола и диэтилового эфира малеиновой кислоты, в присутствии 4-аминотолуола и диэтилового эфира янтарно кислоты. На рисунках 2.9а-2.9б представлены кинетические зависимости количества водорода $V_{\rm H}^0$, поглощенного жидкофазной времени реакции гидрогенизации различные моменты 4-нитротолуола на скелетном никеле в растворителе 2-пропанол-вода с x_2 =0,073 с добавкой 4-аминотолуола и диэтилового эфира янтарной кислоты соответственно. Проведенные эксперименты показали, что влияние непосредственного продукта реакции оказывает слабое промотирующее действие, а введение другого органического субстрата оказывает сильное дезактивирующее действие. Согласно рисунку 2.9a введение 4-аминотолуола растворитель не оказывало существенного воздействия, а ДЭЯК – заметно понижало скорость поглощения водорода.

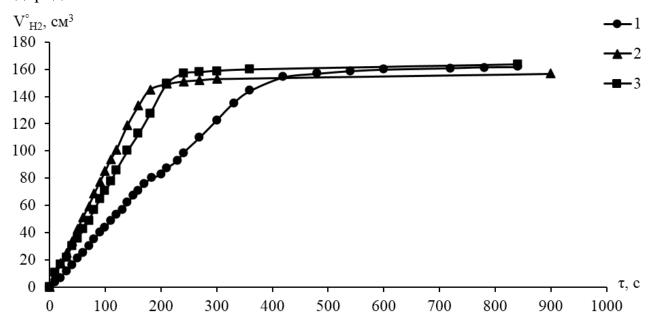


Рисунок 2.7. Зависимости количества водорода $\mathbf{V_{H_2}^0}$, поглощенного в ходе жидкофазной гидрогенизации 4—нитротолуола на скелетном никеле $(n_{4\text{-нm}}=(2,3\div2,5)\pm0,05\,$ ммоль) от времени реакции τ в растворителе 2-пропанол-вода c x_2 : 1- 0,073; 2- 0,191; 3- 0,68.

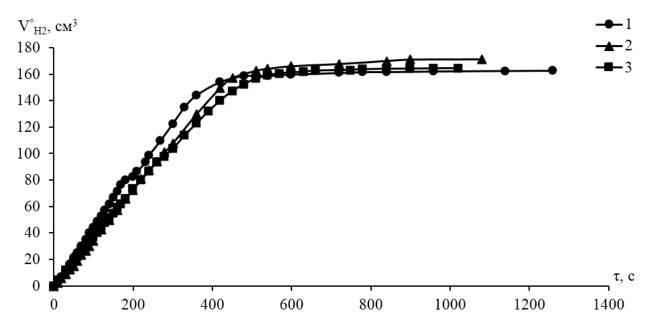


Рисунок 2.8. Зависимости количества водорода $V_{H_2}^0$, поглощенного в ходе жидкофазной гидрогенизации 4—нитротолуола ($n_{4\text{-нm}}=(2,3\div2,5)\pm0,05$ ммоль) на одной порции скелетного никеля в растворителе 2-пропанол-вода ($x_2=0,073$) от времени реакции τ : 1- 1й ввод; 2- 2й ввод; 3- 3й ввод.

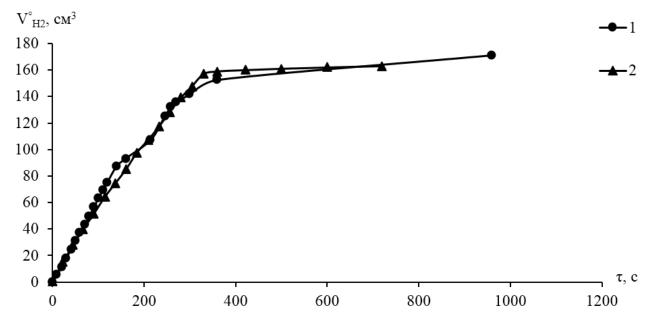


Рисунок 2.9а. Зависимости количества водорода $V_{H_2}^0$, поглощенного в ходе жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола $(n_{4\text{-}mm}=(2,3\div2,5)\pm0,05\text{ ммоль})$ на скелетном никеле от времени реакции τ в растворителе 2-пропанол-вода $(x_2=0,073)$ - 1; с добавкой 4-аминотолуола $(n_{4\text{-}am}=2,4\text{ ммоль})$ в состав растворителя - 2.

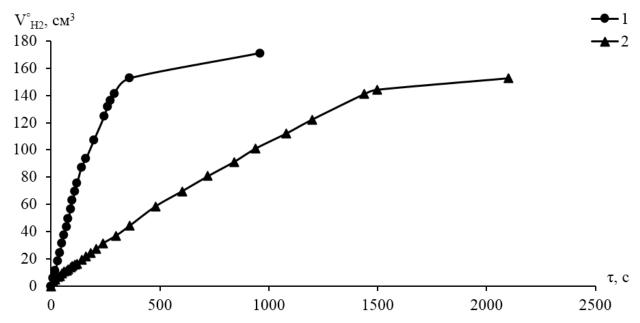


Рисунок 2.9б. Зависимости количества водорода $V_{H_2}^0$, поглощенного в ходе жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола ($n_{4\text{-нm}}=2,3\div2,5$ ммоль) на скелетном никеле от времени реакции τ в растворителе 2-пропанол-вода ($x_2=0,073$) -1; с добавкой диэтилового эфира янтарной кислоты (ДЭЯК) ($n_{ДЭЯK}=7,2$ ммоль) в состав растворителя -2.

На рисунках 2.10-2.12 представлены кинетические зависимости количества водорода $V_{\rm H_2}^0$, поглощенного в ходе жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола от времени реакции τ на скелетном никеле, модифицированном различными количествами сульфида натрия в растворителях 2-пропанол-вода при атмосферном давлении.

Согласно рисункам 2.10-2.12 во всех растворителях наблюдается незначительное промотирование реакции гидрогенизации 4-нитротолуола при введении 0,05 ммоль Na_2S/r Ni.

Иллюстрацией устойчивости работы модифицированного катализатора могут служить рисунки 2.13-2.14, на которых приведены зависимости количества водорода $V_{\rm H_2}^0$, поглощенного в ходе жидкофазной гидрогенизации последовательных вводов 4—нитротолуола на скелетном никеле в растворителе 2-пропанол-вода (x_2 =0,073) с добавкой 4-аминотолуола (рисунок 2.13) и 0,05 ммоль Na_2S/Γ Ni (рисунок 2.14) от времени реакции τ .

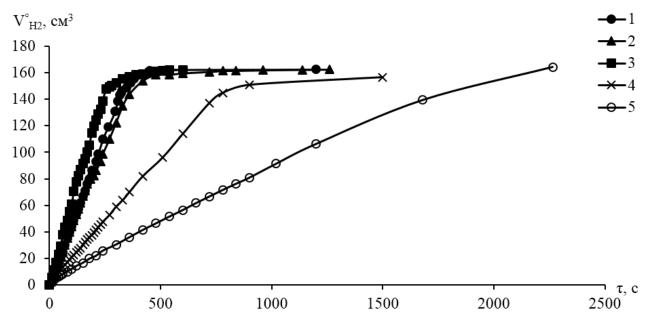


Рисунок 2.10. Зависимости количества водорода $V_{H_2}^0$, поглощенного в ходе жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола $(n_{4\text{-нm}}=(2,3\div2,5)\pm0,05\text{ ммоль})$ на модифицированном скелетном никелевом катализаторе в растворителе 2-пропанол-вода $(x_2=0,073)$ от времени реакции τ с C_{Na2S} , ммоль Na_2S /г Ni: 1-0; 2-0,025; 3-0,05; 4-0,6; 5-1.

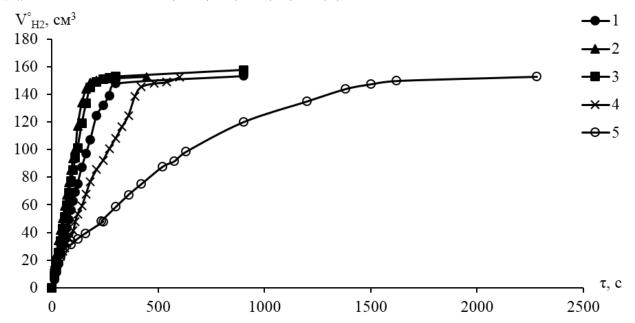


Рисунок 2.11. Зависимости количества водорода $V_{H_2}^0$, поглощенного в ходе жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола ($n_{4\text{-нm}}=(2,3\div2,5)\pm0,05$ ммоль) на модифицированном скелетном никелевом катализаторе в растворителе 2-пропанол-вода ($x_2=0,191$) от времени реакции τ с C_{Na2S} , ммоль Na_2S/z Ni: 1-0; 2-0,025; 3-0,05; 4-0,6; 5-1.

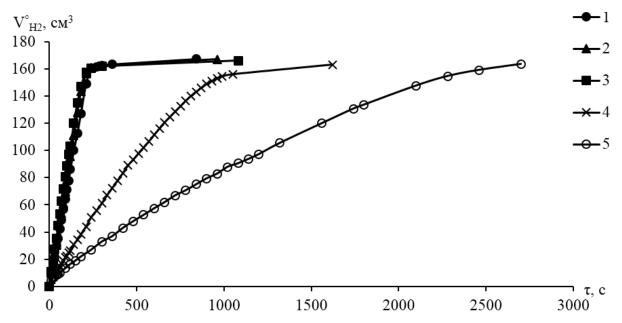


Рисунок 2.12. Зависимости количества водорода $V_{H_2}^0$, поглощенного в ходе жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола $(n_{4\text{-нm}}=(2,3\div2,5)\pm0,05\text{ ммоль})$ на модифицированном скелетном никелевом катализаторе в растворителе 2-пропанол-вода $(x_2=0,68)$ от времени реакции τ с C_{Na2S} , ммоль Na_2S /г Ni: 1-0; 2-0,025; 3-0,05; 4-0,6; 5-1 $(\alpha=0\div0,9)$.

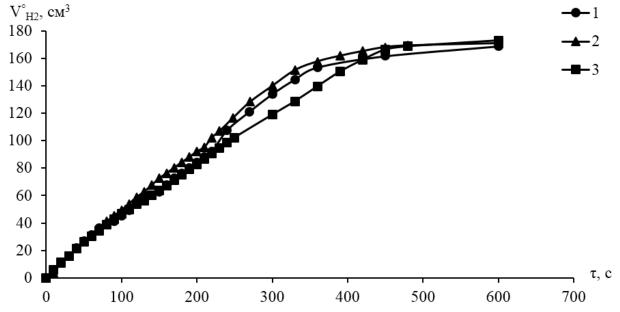


Рисунок 2.13. Зависимости количества водорода $V_{H_2}^0$, поглощенного в ходе жидкофазной гидрогенизации 4—нитротолуола $(n_{4-нm}=(2,3\div2,5)\pm0,05\,$ ммоль) на одной порции скелетного никеля от времени реакции τ в растворителе 2-пропанол-вода $(x_2=0,073)$ с добавкой 4-аминотолуола $(n_{4-am}=4,8\cdot10^{-3}$ моль/гNi): 1-1-I-I; 2-2-I; 3-3-I0 ввод.

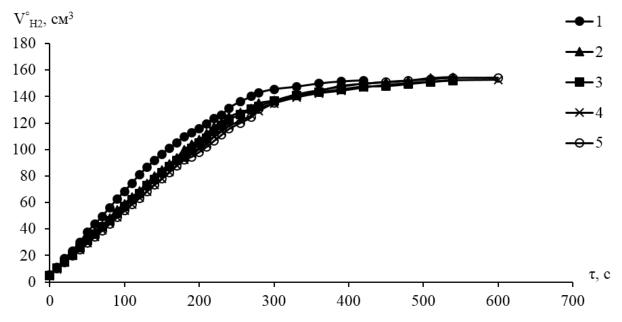


Рисунок 2.14. Зависимости количества водорода $V_{H_2}^0$, поглощенного в ходе жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола ($n_{4\text{-нm}}=(2,3\div2,5)\pm0,05$ ммоль) на одной порции скелетного никеля, модифицированного сульфидом натрия в растворителе 2-пропанол-вода ($x_2=0,073$) от времени реакции τ : $C_{Na2S}=0,05$ ммоль Na_2S/z Ni, $1-1-\ddot{u}$; $2-2-\ddot{u}$; $3-3-\ddot{u}$; $4-4-\ddot{u}$; $5-5-\ddot{u}$ ввод.

Приведенные данные показывают, что предобработка скелетного никеля как 4-аминтолуолом, так и сульфидом натрия, заметно увеличивает устойчивость работы катализатора при многократных вводах органического субстрата. Однако влияние модификации на активность катализатора может различаться.

2.7. Кинетические закономерности реакции гидрогенизации диэтилового эфира малеиновой кислоты на скелетном никеле в бинарных растворителях 2-пропанол—вода

Жидкофазная гидрогенизация диэтилового эфира малеиновой кислоты на скелетном никеле в спиртовых средах была выбрана как пример большого числа процессов восстановления соединений с двойной связью >C=C<. ДЭМК хорошо растворим в указанных средах, и не окисляет поверхность катализатора [196]. Имеющиеся в литературе данные [3], касающиеся восстановления диэтилового

эфира малеиновой кислоты (ДЭМК) в условиях каталитической гидрогенизации на скелетном никеле свидетельствуют о том, что вид зависимостей однотипен кинетическим кривым жидкофазной гидрогенизации многих молекул с двойной связью углерод-углерод. в частности — малеиновой кислоты и стирола [197]. Данная реакция протекает по кратной связи >C=C< с образованием диэтилового эфира янтарной кислоты (ДЭЯК) согласно уравнению 2.5.

Для обеспечения одинаковых условий гидрогенизации ДЭМК и 4-нитротолуола, соответствующих поглощению 160 см³ водорода начальная концентрация ДЭМК при атмосферном давлении водорода должна отвечать 69,5 10⁻⁴ моль в реакторе при сохранении количества скелетного никеля в отдельном опыте на 100 см³ жидкой фазы и высокой интенсивности перемешивания реакционной среды.

На рисунке 2.15 приведены кинетические зависимости количества водорода $V_{\rm H_2}^{\rm 0}$, поглощенного в различные моменты времени протекания реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никеле в растворителях 2-пропанол-вода.

Рисунок 2.15 свидетельствует о влиянии содержания 2-пропанола на скорость поглощения водорода, что, по всей видимости, объясняется различной растворимостью ДЭМК.

Данные рисунка 2.16 показывают фактическое отсутствие окислительной способности ДЭМК при последовательных его вводах на одной порции катализатора в растворителе 0,073 м.д. 2-пропанола.

На рисунке 2.17а представлены зависимости $\mathbf{V}_{\mathtt{H}_2}^{\mathtt{0}}$, поглощенного в ходе гидрогенизации ДЭМК в растворителе 2-пропанол-вода с добавкой

4-аминотолуола, а на рисунке 2.176 - с добавкой ДЭЯК от времени реакции т.

Кинетические зависимости объема поглощенного водорода от времени гидрогенизации ДЭМК в бинарных растворителях 2-пропанол-вода на катализаторе, модифицированного различными количествами сульфида натрия представлены на рисунках 2.18-2.20.

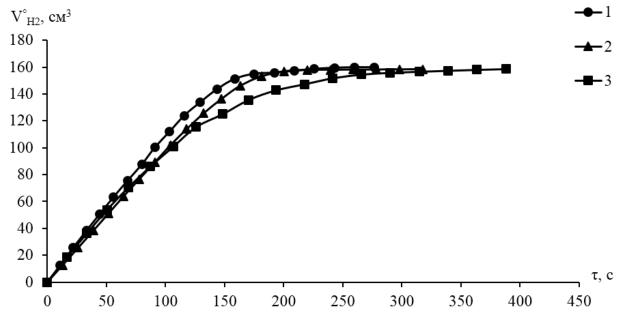


Рисунок 2.15. Зависимости количества водорода $\mathbf{V_{H_2}^0}$, поглощенного в ходе жидкофазной гидрогенизации ДЭМК ($n_{ДЭМК}=(6,6\div7,8)\pm0.05$ ммоль) на скелетном никеле в растворителе 2-пропанол-вода от времени реакции τ с x_2 : 1- 0.073; 2- 0.191; 3- 0.68.

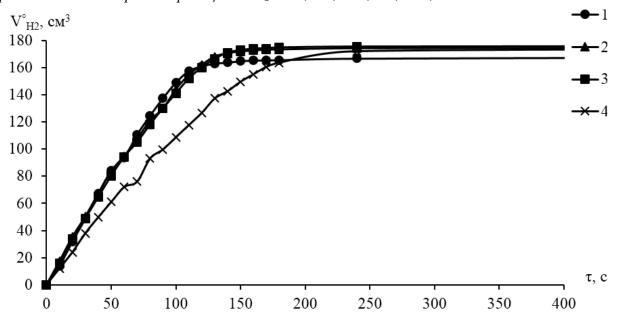


Рисунок 2.16. Зависимости количества водорода $\mathbf{V}_{\mathbf{H}_2}^{\mathbf{0}}$, поглощенного в ходе жидкофазной гидрогенизации ДЭМК ($n_{\text{ДЭМК}}=(6,6\div7,8)\pm0,05$ ммоль) на одной порции скелетного никеля в растворителе 2-пропанол-вода ($x_2=0,073$) от времени реакции τ : 1- 1й; 2- 2й; 3- 3й; 4- 4й.

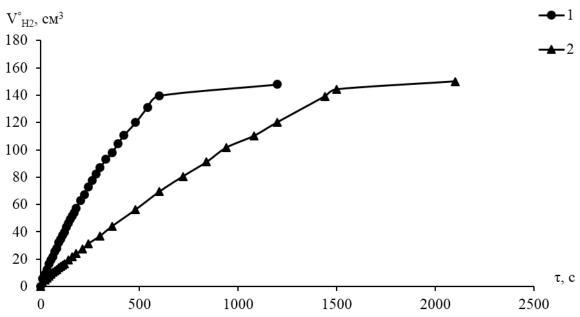


Рисунок 2.17а. Зависимости количества водорода $V_{\rm H_2}^0$, поглощенного в ходе жидкофазной гидрогенизации ДЭМК ($n_{\rm ДЭМК}=(6,6\div7,8)\pm0.05$ ммоль) на скелетном никеле в растворителе 2-пропанол-вода ($x_2=0.073$) от времени реакции τ -1; с добавкой 4-аминотолуола ($n_{4-am}=4,8\cdot10^{-3}$ моль/гNi) в растворитель -2.

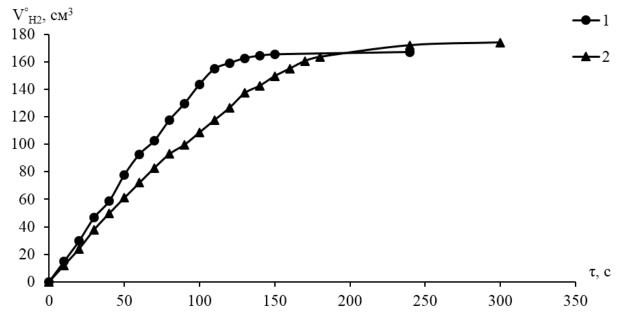


Рисунок 2.17б. Зависимости количества водорода $V_{H_2}^0$, поглощенного в ходе жидкофазной гидрогенизации ДЭМК ($n_{ДЭМК}=(6,6\div7,8)\pm0.05$ ммоль) на скелетном никеле в растворителе 2-пропанол-вода ($x_2=0.073$) от времени реакции τ -1; с добавкой ДЭЯК ($n_{ДЭЯК}=7,2$ ммоль/гNi) в состав растворителя – 2.

2.18-2.20 свидетельствуют Данные рисунков влиянии количества 0 сульфида натрия введенного на кинетические закономерности жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола и ДЭМК. В большинстве случаев, малые концентрации Na₂S увеличивают скорость поглощения водорода, в то модификатора резко время как большое количество замедляет

гидрогенизации.

На рисунке 2.21 представлены кинетические зависимости количества водорода, поглощенного в ходе жидкофазной гидрогенизации последовательных вводов ДЭМК на модифицированном скелетном никеле (C_{Na2S} =0,05 ммоль/г Ni) в растворителе 2-пропанол-вода (x_2 =0,073) от времени реакции τ .

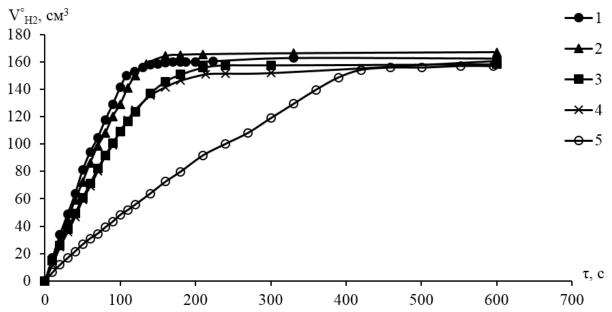


Рисунок 2.18. Зависимости количества водорода $V_{H_2}^0$, поглощенного в ходе жидкофазной гидрогенизации ДЭМК ($n_{ДЭМК}=(6,6\div7,8)\pm0.05$ ммоль) на модифицированном скелетном никелевом катализаторе в растворителе 2-пропанол-вода ($x_2=0.073$) от времени реакции τ с C_{Na2S} , ммоль Na_2S/z Ni: 1-0; 2-0,025; 3-0,05; 4-0,6; 5-1.

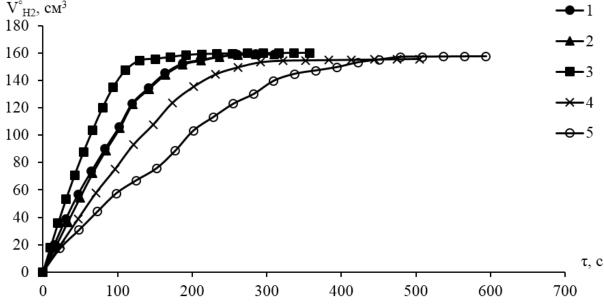


Рисунок 2.19. Зависимости количества водорода $V_{H_2}^0$, поглощенного в ходе жидкофазной гидрогенизации ДЭМК ($n_{ДЭМК}=(6,6\div7,8)\pm0,05$ ммоль) на модифицированном скелетном никелевом катализаторе в растворителе 2-пропанол-вода ($x_2=0,191$) от времени реакции τ с

C_{Na2S}, ммоль Na₂S/г Ni: 1- 0; 2- 0,025; 3- 0,05; 4- 0,6; 5- 1.

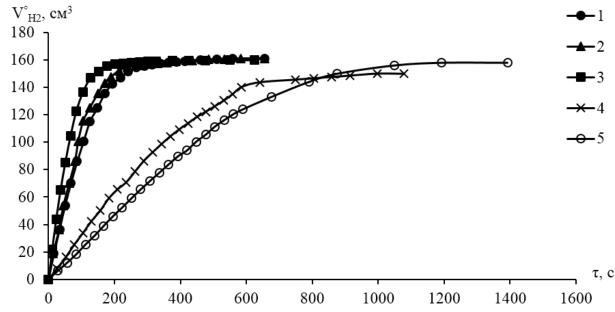


Рисунок 2.20. Зависимости количества водорода $V_{H_2}^0$, поглощенного в ходе жидкофазной гидрогенизации ДЭМК ($n_{ДЭМК}=(6,6\div7,8)\pm0.05$ ммоль) на модифицированном скелетном никелевом катализаторе в растворителе 2-пропанол-вода ($x_2=0.68$) от времени реакции τ с C_{Na2S} , ммоль Na_2S/z Ni: 1-0; 2-0,025; 3-0,05; 4-0,6; 5-1.

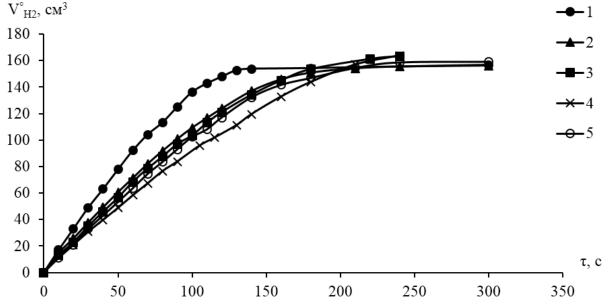


Рисунок 2.21. Зависимости количества водорода $V_{H_2}^0$, поглощенного в ходе жидкофазной гидрогенизации 1- ДЭМК ($n_{ДЭМК}=(6,6\div7,8)\pm0.05$ ммоль) и последовательных вводов ДЭМК на модифицированном скелетном никелевом катализаторе в растворителе 2-пропанол-вода ($x_2=0.073$) от времени реакции τ : $C_{Na2S}=0.05$ ммоль Na_2S/z Ni; 2- 1- \ddot{u} ; 3- 2- \ddot{u} ; 4- 3- \ddot{u} ; 5- 4- \ddot{u} ввод.

Данные рисунка 2.21 показывают, что модификация скелетного никеля путем введения сульфида натрия практически не влияет на устойчивость работы каталитической системы при последовательных вводах ДЭМК.

2.8. Кинетика реакций совместной гидрогенизации диэтилового эфира малеиновой кислоты и 4-нитротолуола на скелетном никеле и модифицированном скелетном никелевом катализаторе

С помощью описанных выше методик были получены кинетические кривые гидрогенизации диэтилового эфира малеиновой кислоты (ДЭМК) и 4-нитротолуола на скелетном никелевом катализаторе, в том числе, обработанном различными количествами растворов сульфида натрия в водных растворах 2-пропанола различных концентраций. Примеры экспериментальной зависимости количества водорода $V_{\rm H_2}^0$, поглощенного в различные моменты времени протекания реакции жидкофазной гидрогенизации смеси 4—нитротолуола и ДЭМК, приведены на рисунке 2.22.

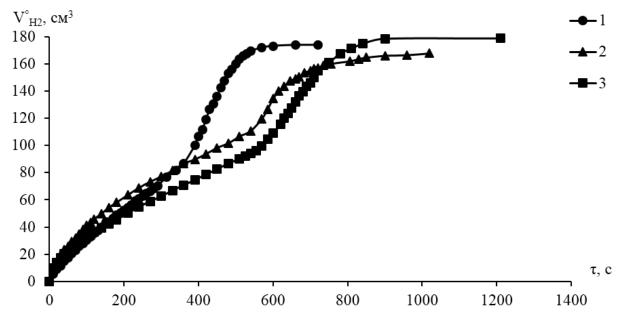


Рисунок 2.22. Зависимости количества водорода $\mathbf{V_{H_2}^0}$, поглощенного в ходе жидкофазной гидрогенизации смеси 4-нитротолуола ($n_{4\text{-нm}}=(1,1\div1,3)\pm0,05$ ммоль) и ДЭМК ($n_{\text{ДЭМК}}=(3\div4,2)\pm0,05$ ммоль) на скелетном никеле в растворителе 2-пропанол-вода от времени реакции $\boldsymbol{\tau}$ с x_2 : 1- 0,073; 2- 0,191; 3- 0,68.

Данные рисунка 2.22 иллюстрируют зависимость скорости поглощения водорода от состава растворителя, что можно объяснить действием различных факторов от изменения растворимости органических субстратов до сдвига

поверхностного равновесия между адсорбционными нанокомплексами водородметалл с различной энергией связи. На рисунке 2.23 представлены зависимости $V_{\rm H_2}^0$, поглощенного в различные моменты времени протекания реакции жидкофазной гидрогенизации смеси 4-нитротолуола и ДЭМК на скелетном никеле в растворителе 2-пропанол-вода (x_2 =0,073) от времени реакции τ . Данные рисунка 2.23 показывают небольшое расхождение зависимости $V_{\rm H_2}^0$ = $f(\tau)$, которое лежит в пределах погрешности. Поэтому, дополнительное введение 4-аминотолуола в реакционную среду перед проведением реакции гидрогенизации не оказывало существенного влияния на кинетику процесса восстановления смеси. Для систем с x_2 =0,073-0,191 также, как и для индивидуальных компонентов наблюдается промотирующий эффект введения малых количеств сульфида до 0,05 ммоль/ г Ni и дезактивирующий – при увеличении количества сульфида натрия до 1 ммоль и выше (рисунки 2.24-2.25).

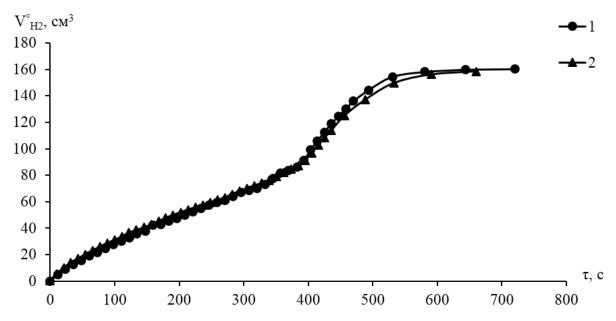


Рисунок 2.23. Зависимости количества водорода $V_{\rm H_2}^0$, поглощенного в ходе жидкофазной гидрогенизации смеси 4-нитротолуола ($n_{4\text{-нm}}=(1,1\div 1,3)\pm 0,05$ ммоль) и ДЭМК ($n_{\text{ДЭМК}}=(3\div 4,2)\pm 0,05$ ммоль) на скелетном никеле в растворителе 2-пропанол-вода ($x_2=0,073$) от времени реакции τ - 1; с добавкой 4-аминотолуола в количестве 4,8· 10^{-3} моль/гNi в состав растворителя.

На рисунках 2.24-2.26 приведены зависимости количества водорода $V_{\rm H_2}^0$, поглощенного в ходе жидкофазной гидрогенизации смеси 4-нитротолуола и

ДЭМК на модифицированном скелетном никелевом катализаторе различными количествами сульфида натрия в бинарных растворителях 2-пропанол-вода от времени реакции т.

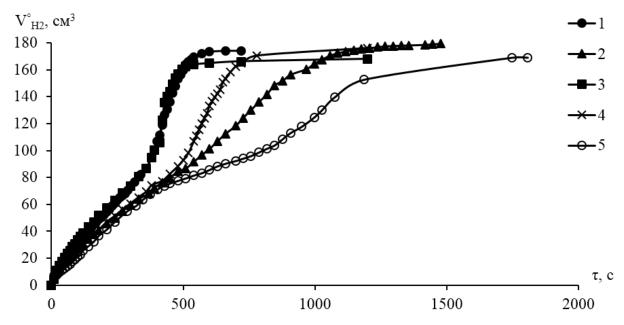


Рисунок 2.24. Зависимости количества водорода $V_{H_2}^0$, поглощенного в ходе жидкофазной гидрогенизации смеси 4-нитротолуола ($n_{4\text{-нm}}=(1,1\div1,3)\pm0,05$ ммоль) и ДЭМК ($n_{\text{ДЭМК}}=(3\div4,2)\pm0,05$ ммоль) на модифицированном скелетном никелевом катализаторе в растворителе 2-пропанол-вода ($x_2=0,073$) от времени реакции τ с C_{Na2S} , ммоль Na_2S/z Ni: 1- 0; 2- 0,025; 3- 0,05; 4- 0,6; 5- 1.

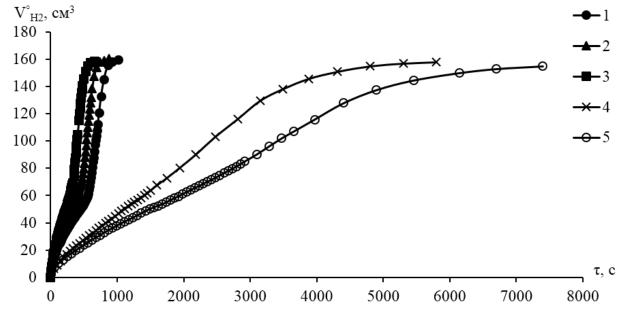
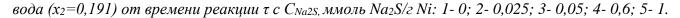


Рисунок 2.25. Зависимости количеств водорода $V_{H_2}^0$, поглощенного в ходе жидкофазной гидрогенизации смеси 4—нитротолуола $(n_{4\text{-нm}}=(1,1\div 1,3)\pm 0,05\,$ ммоль) и ДЭМК $(n_{\text{ДЭМК}}=(3\div 4,2)\pm 0,05\,$ ммоль) на модифицированном скелетном никелевом катализаторе в растворителе 2-пропанол-



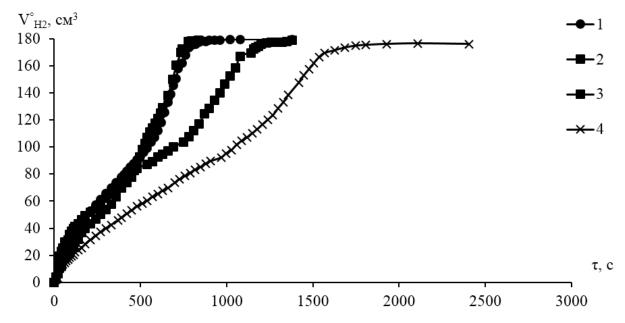


Рисунок 2.26. Зависимости количеств водорода $V_{H_2}^0$, поглощенного в ходе жидкофазной гидрогенизации смеси 4—нитротолуола $(n_{4\text{-нm}}=(1,1\div1,3)\pm0,05\,$ ммоль) и ДЭМК $(n_{ДЭМК}=(3\div4,2)\pm0,05\,$ ммоль) на модифицированном скелетном никелевом катализаторе в растворителе 2-пропанольнода $(x_2=0,68)$ от времени реакции τ , с C_{Na2S} , ммоль Na_2S/z Ni: 1- 0; 2- 0,025; 3- 0,05; 4- 0,6; 5- 1.

Поэтому нельзя говорить об однозначности оперирования результатами, полученными с предобработкой амином, систем, содержащих различные функциональные группы.

Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Влияние обработки скелетного никеля на его физико-химические характеристики и активность в реакции гидрогенизации

3.1.1. Структура поверхности и размеры частиц скелетного никеля

В таблице 3.1 [198] представлен состав, радиус частиц и активность катализатора на различных этапах обработки исходного сплава растворами гидроксида натрия.

Таблица 3.1. Состав/размер/активность различных образцов катализатора^а

| | Содержание Аl в объеме фазы ^b , % | Содержание | Средний радиус, мкм | Наиболее вероятностный радиус частиц катализатора, мкм | Активность катализатора, ммоль (H ₂)/(c·кгNi) |
|---|----------------------------------------------------|------------|---------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 1 | 49,9±0,1 (исходный сплав) | 49±1 | 11,3 | 12,4 | 0 |
| 2 | 14,1±0,1 | 8±1 | 12,5 | 11,8 | 108±7 |
| 3 | 14,0±0,1 | 4±1 | 10,2 | 10,5 | 156±9 |
| 4 | 11,7±0,1 (скелетный никель) | 2±1 | 7,2 | 6,1 | 176±10 |
| 5 | 11,7±0,1 | <1 | 11,3 | 10,8 | 0 |
| 6 | 11,7±0,1 | <1 | 11,5 | 11,2 | 0 |
| 7 | 1,8±0,1 (пористый никель) | <1 | 6,3 | 4,9 | 240±14 |
| 8 | 11,7±0,1 | 4±1 | 6,3 | 3,9 | 186±10 |

^а номера образцов соответствуют номерам в пункте 2.2.

При «классическом» режиме выщелачивания [21] образец #4 (скелетный никель) имел средний радиус частиц $7,2\pm1$ мкм, при этом максимум распределения приходится на $6,1\pm1$ мкм.

 $^{^{\}rm b}$ в том числе окисленный A1, по данным МГА-915МД (см. п.2.3).

 $^{^{}c}$ без учета окисленного Al, по данным среднеуглового РФА с использованием $Cu_{K\alpha}$, через I/I $_{c}$ (метод уточнения по Ритвельду) (см. п. 2.3).

Из данных таблицы 3.1 следует, что по мере обработки гидроксидом натрия средний радиус частиц уменьшается с 11,3 до 7,2, т.е. в 1,6 раза, что приводит к уменьшению среднего объема частиц в 4,1 раза. Такое изменение размера частиц катализатора в процессе подготовки и протекания реакций традиционно объясняют удалением алюминия [199,200]. Однако подобное воздействие согласно проведенным расчетам и анализу литературы [201-205] должны уменьшать размер частиц не более чем на 15%. Поэтому основной причиной подобного явления следует признать адсорбционную деформацию катализатора [206], т.е. искажение геометрических размеров исследуемого объекта в результате протекания процесса адсорбции гидрируемого соединения, модифицирующих агентов и др. Такое сильное изменение геометрических размеров, обусловленное высокими энергиями связи алюминия с никелем, может быть косвенно подтверждено данными [207], где было показано, что даже при физической адсорбции инертных газов на угле подобная деформация может достигать 20%. С другой стороны, окисление катализатора кислородом воздуха возвращает размеры частиц к первоначальным, что, скорее всего, свидетельствует об агломерации частиц, приводящей к потере активности. Подтверждением тезиса об уменьшении размера частиц, вследствие их адсорбционной деформации, могут служить средние радиусы образцов #7 и #8, у которых из-за протекающих на них химических процессов гидрогенизации падение среднего радиуса продолжается. Одновременно с этим стоит подчеркнуть, что средний радиус остается не единственным критерием активности катализатора в выбранных реакциях, так как, для образцов #7 и #8 не соблюдается симбатная зависимость размера частиц и активности катализатора. Данный факт, необъясняемый геометрическими факторами должен объясняться изменением структуры поверхностных слоев.

На рисунках 3.1, 3.2 представлены данные рентгеноструктурного анализа для исследуемого никелевого катализатора (номера кривых – номера образцов в таблице 3.1).

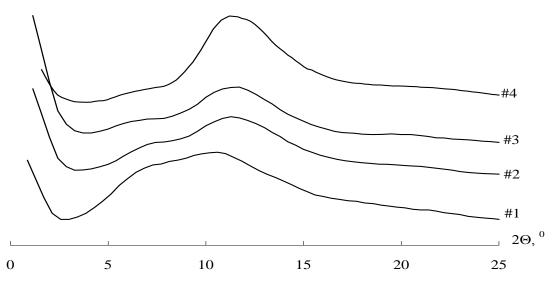


Рисунок 3.1. Рентгенограммы образцов скелетного никелевого катализатора на различных этапах приготовления: #1 — исходный сплав; #2 — с обработкой исходного сплава 8M NaOH в течение 2 минут при 273 K; #3 — с обработкой исходного сплава 8M NaOH в течение 60 минут при 273 K; #4 - скелетный никель.

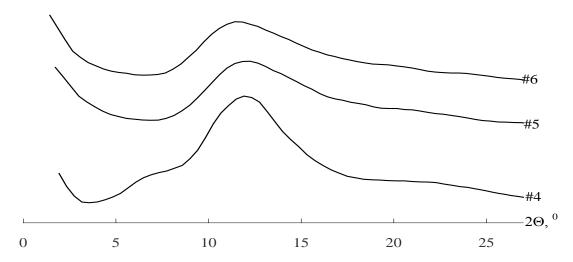


Рисунок 3.2. Рентгенограммы образцов скелетного никелевого катализатора на различных этапах приготовления: #4 — скелетный никель; #5 — скелетный никелевый катализатор, окисленный в течение 72 часов под слоем дистиллированной воды толщиной 2 см при доступе кислорода из воздуха; #6 — скелетный никелевый катализатор, окисленный в течение 168 часов.

Полученные данные для катализатора #4, дополнительно насыщенного водородом, и для катализатора #7, показали, что рентгенограммы полностью совпадают в пределах погрешности метода с рентгенограммой образца #4.

Полученные рентгенограммы послужили основой определения размеров кристаллитов по методу Дебая-Шеррера и межплоскостного расстояния – через

условие Вульфа-Брэгга. Результаты приведенных расчетов представлены в таблице 3.2 с погрешностью определения размера кристаллитов не более 10 %.

Согласно проведенным расчетам основной пик с $2\Theta = 11,4^{\circ}$ соответствует размеру кристаллита в 1,3-2,3 нм, что характерно для кристаллов чистого никеля [26]. Пик с $2\Theta = 7,3^{\circ}$ отвечает размеру кристаллитов $\approx 2,3-2,4$ нм и межплоскостному расстоянию 5,6 Å, что соответствует основным положениям мультиплетной теории А.А. Баландина [208], согласно которой такое расстояние должно колебаться от 4,5 до 6 Å при гидрогенизации различных функциональных групп.

| Образец | Размер кристаллитов, нм | | |
|-----------------------|-------------------------|--------------------------|--|
| Ооразец | $2\Theta = 7,3^{\circ}$ | $2\Theta = 11,4^{\circ}$ | |
| #1 (исходный сплав) | 1,9 | 1,20 | |
| #2 | 2,5 | 1,22 | |
| #3 | 2,4 | 1,6 | |
| #4 (скелетный никель) | 2,4 | 2,3 | |
| #5 | - | 1,8 | |
| #6 | - | 1,3 | |
| #7 (пористый никель) | 2,4 | 2,3 | |

Таблица 3.2. Структурные свойства катализатора

Дифракционные кривые #4, #5, #6, в отличие от #1, #2, #3 содержат ряд максимумов, которые и определяют структурные свойства индивидуальных образцов.

Анализ данных рис. 3.1 и 3.2 показал существенное отличие образца #4 от окисленных #5, #6 отсутствием максимума в районе 7,3°. По всей видимости, это соответствует окислению поверхности катализатора с течением времени и связанными с этим структурными изменениями поверхности скелетного никелевого катализатора в образцах #5 и #6, где происходит дезактивация основных активных центров поверхности [209] и, как следствие, потеря его каталитической активности. По нашему мнению, именно исчезновение кристаллитов, отвечающих активные центры поверхности, 3a вызывает

увеличение радиусов с 7,2 до 11,5,и приводит к потере активности катализатора в исследуемых процессах.

Действительно, кинетическая проверка данного факта показала, что для образца #4 кинетическая активность составляла 175 ± 10 ммоль $(H_2)\cdot c^{-1}\cdot \kappa r(Ni)^{-1}$, в то время как для образцов #5, #6 она полностью отсутствовала. Таким образом, можно обоснованно утверждать, что рефлекс с $2\Theta = 7,3^{\circ}$ представляет наибольший интерес и отвечает за наличие активных центров поверхности никелевого катализатора.

На рисунке 3.1 наблюдается слабый пик с $2\Theta = 20,4$, отвечающий расстоянию в 2,03 Å, что соответствует максимальному пику для рентгенограммы чистого кристалла Ni. Исчезновение этого пика для #5, #6, по всей видимости, означает окисление данных кристаллитов и переходом кристаллической решетки никеля в аморфное состояние NiO.

3.1.2. Влияние сульфидирования на структуру поверхности и размеры частиц скелетного никеля

Как было показано выше, в результате адсорбционной деформации из-за хемосорбции каталитического яда на поверхности катализатора, также должно происходить уменьшение геометрических размеров частиц катализатора, что ведет к увеличению удельной поверхности и как следствие активности катализатора. В то же время, сульфидирование должно блокировать часть активных центров поверхности, находящихся в устьях пор скелетного никеля, тем самым, уменьшая поверхность катализатора и его активность в исследованных процессах. Совокупность данных явлений предполагает экстремальный характер зависимости активности катализатора от количества введенного сульфида натрия. Для определения этой зависимости была рассчитана удельная поверхность

сульфидированных образцов. На рисунке 3.3 показана зависимость удельной поверхности (1) и среднего радиуса частиц (2) от концентрации S^{2-} .

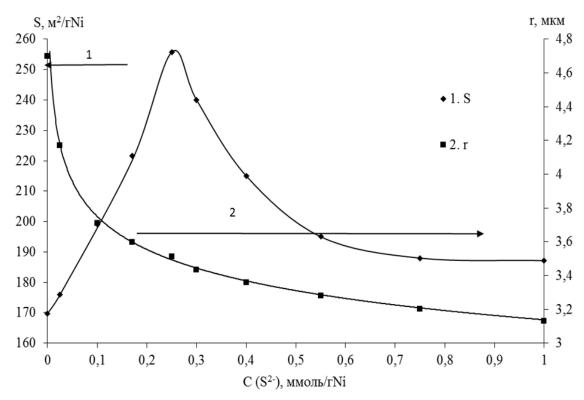


Рисунок 3.3. Зависимость удельной площади поверхности, m^2/ϵ (1) и среднего радиуса частиц катализатора, мкм (2) от количества сульфид-ионов S^{2-} , ммоль/ ϵ Ni (выполнено на FlowSorb 2000 (квантохром) в Heriot-Watt University, Великобритания).

Для определения площади поверхности был использован метод низкотемпературной адсорбции азота (газ-носитель – гелий, смесь для измерения - 5%÷20% азота в чистом гелии).

Согласно проведенным исследованиям и данным рисунка 3.3 площадь удельной поверхности возрастает с 169 до 259 м²/г Ni при 0.3 ммоль S²-/гNi. После достижения пороговой концентрации, когда сульфид блокирует все активные центры катализатора, значения удельной площади поверхности резко снижаются. Изменение радиуса при сульфидировании катализатора подтверждают сделанные предположения. При малых количествах вводимого сульфида натрия радиус гранул катализатора резко снижается, что по всей видимости вызвано большими энергиями взаимодействия поверхностных атомов никеля с сульфид-ионами. После прохождения пороговой концентрации в 0.3 ммоль Na_2S/r Ni,

соответствующей максимальной удельной поверхности – падение замедляется.

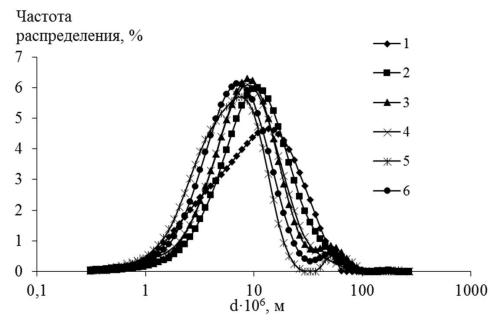


Рисунок 3.4. Распределение частиц скелетного никеля (%) по их диаметру (мкм): 1 - NiAl сплав на воздухе; 2 - после выщелачивания и промывки в воде; <math>3 - наводораживание в реакторе с водой; <math>4 - 0.05 ммоль Na_2S/z Ni; 5 - 2 ммоль Na_2S/z Ni; 6 - 2 ммоль Na_2S/z Ni в растворителе 2 - пропанол-вода.

Для анализа массива данных по влиянию химического взаимодействия на поверхности скелетного никеля на рисунке 3.4 приведены наиболее важные катализатора распределения частиц ПО диаметру, полученные ньютоновской дифракции (Analysette 22 Compact (Fritsch)). Для никельалюминиевого сплава размер частиц соответствовал 14 мкм. Для образца #4 (скелетного никеля) размер соответствовал 12 мкм. Для образца #9 – после наводороживания в реакторе в воде – 10 мкм. После обработки сульфидом натрия с начальной концентрацией Na_2S 0,025 ммоль S^2 -/гNi в воде (образец #10) — 8,4 мкм, для образца #11 — при концентрации 1 ммоль $S^{2-}/\Gamma Ni$ в воде - 7 мкм. Последний образец #12 с концентрацией 1 ммоль S²-/гNі в изопропаноле показал диаметр в 6,4 мкм. Таким образом, данные рисунка 3.4 свидетельствуют о том, что любой химический процесс, протекающий на поверхности катализатора, может приводить к адсорбционной деформации и уменьшать размер его частиц. Эти данные находят отражение на рисунке 3.5., на котором представлены микрофотографии, сделанные на РЭМ VEGA 3 (Tescan). На рисунке 3.5. наглядно

видно, что частицы после обработок становятся меньше.

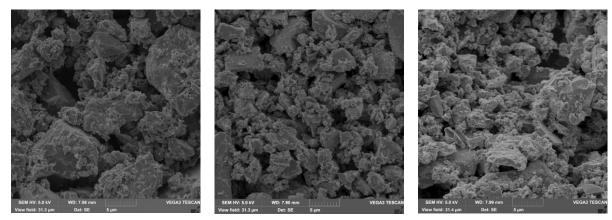


Рисунок 3.5. Микрофотографии частиц катализатора (шкала масштаба 5 мкм) свежеприготовленный после гидрирования в) скелетный никелевый скелетный никелевый нитротолуола 4,8 катализатор после катализатор (поле обзора ммоль/гNі обзора обработки сульфидом (поле 31,3 мкм) 31,3 мкм) натрия (1ммоль/гNі) (поле обзора 31,4 мкм)

Для определения состояния катализатора после сульфидирования, модифицированные образцы и свежеприготовленный катализатор также были исследованы с помощью рентгеновской спектроскопии. На рисунке 3.6 приведены примеры полученных рентгенограмм.

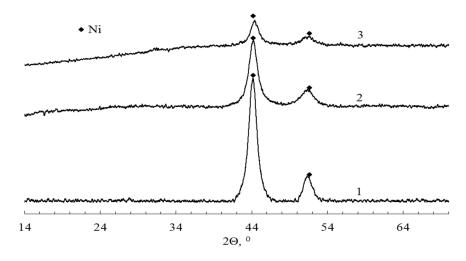


Рисунок 3.6. Рентгенограммы 1- скелетного никеля; сульфидированного никелевого катализатора с начальными концентрациями сульфида: 2- 0,06 ммоль S^2 -/моль Ni (1 ммоль S^2 -/г Ni); 3- 1 ммоль S^2 -/моль Ni (17 ммоль S^2 -/г Ni).

Анализ рисунка 3.6 позволяет предположить, что при взаимодействии никеля с сульфид-ионом на поверхности катализатора образуется аморфная фаза

 α -NiS, не дающая рефлексов, а реализующаяся в плавное гало на кривых 2 и 3 и уменьшающая интенсивность рефлексов, отвечающих чистому никелю. Для установления формы существования поверхностного сульфида никеля дополнительно был проведен качественный анализ, основой которого служила различная растворимость фаз NiS в соляной кислоте [210]. Так α -NiS растворим в холодной разбавленной соляной кислоте, β -NiS растворим только в горячей разбавленной соляной кислоте, а γ -NiS вообще не растворим в соляной кислоте. Образцы всех использованных в работе катализаторов полностью растворялись в разбавленной соляной кислоте на ледяной бане, то есть не содержали β - и γ -NiS.

Для определения количества адсорбированного сульфид-иона и возможности его частичной десорбции с помощью элементного анализа были получены изотермы адсорбции сульфида на поверхности катализатора, представленные на рисунке 3.7.

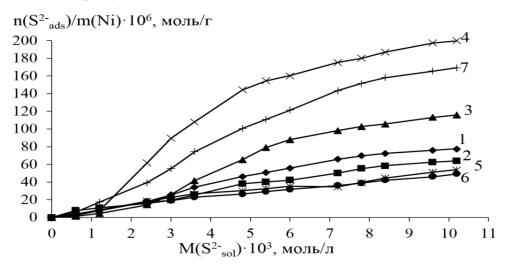


Рисунок 3.7. Изотермы адсорбции S^{2-} на скелетном никеле в зависимости от растворителя: 1- вода; 2- 2-пропанол с x_2 =0,073; 3- 2-пропанол с x_2 =0,191; 4- 2-пропанол с x_2 =0,68; 5- NaOH 0.1N; 6- NaOH 1N; 7- после проведения гидрогенизации 4-нитротолуола в среде: вода - 2-пропанол с x_2 =0,073.

Сравнение кривых 2 и 7 рисунка 3.7 приводит к выводу, что ион S^{2-} не только не десорбируется с поверхности катализатора, после процесса жидкофазной гидрогенизации, но даже увеличивает свою адсорбцию, что вызвано увеличением площади удельной поверхности за счет адсорбционной деформации в ходе гидрогенизации 4-нитротолуола.

Таким образом, проведенный анализ структуры поверхности модифицированного скелетного никеля показывает, что обработка скелетного никеля сульфидом натрия уменьшает как размер частиц катализатора, так и количество фазы кристаллического никеля на поверхности катализатора. Кроме того, полученные изотермы адсорбции сульфид-иона на скелетном никеле из растворов 2-пропанол-вода состава 0,073; 0,191 и 0,68 м.д. спирта (рисунок 3.7), а также данные рисунка 2.6 доказывают, что сульфид натрия, непосредственно не взаимодействуя с органическими субстратами, остается закрепленным на поверхности катализатора и после процессов жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола и диэтилового эфира малеиновой кислоты.

3.2. Жидкофазная гидрогенизация органических соединений, содержащих различные функциональные группы

3.2.1. Кинетические параметры жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никелевом катализаторе

Предварительный скоростей анализ кинетических зависимостей 4-нитротолуола гидрогенизации OT степени заверщенности бинарных растворителях 2-пропанол-вода при различных температурах и начальных количествах гидрируемого соединения показал, что на всех кинетических зависимостях можно выделить несколько областей, которые соответствуют различным режимам протекания реакций, хорошо согласуется что классификацией акад. Д.В. Сокольского [1]. В начальные моменты времени реакции концентрация 4-нитротолуола в растворе резко снижается в результате адсорбции гидрируемого соединения на поверхности скелетного никеля [211-213], далее наблюдается линейный участок и при высоких степенях превращения зависимость концентрации времени приближается OT Количество экспоненциальной. поглощенного водорода ходе реакции возрастает до некоторого предельного значения, соответствующего полной конверсии исходного соединения и в каждом отдельном случае отвечает стехиометрии реакции, т.е. полному превращению 4-нитротолуола в аминотолуол. Таким образом, можно полагать, что при заданных начальных количествах вводимого 4-нитротолуола лимитирующей стадией процесса является подвод водорода к активной поверхности катализатора, в то время как адсорбционные центры, имеющие высокое сродство органическому К соединению, заняты 4-нитротолуолом.

На рисунке 3.8 приведены кинетические зависимости скорости гидрогенизации 4-нитротолуола от степени завершенности реакции в бинарных растворителях 2-пропанол-вода различного состава. Степень завершенности

процесса α рассчитывали по уравнению:

$$\alpha = V_i / V_{\text{ofin}}$$
 (3.1)

где V_i – объем, поглощенный за время τ ; $V_{\text{общ}}$ – общий объем поглощенного водорода.

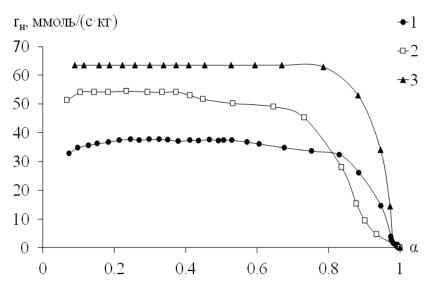


Рисунок 3.8. Зависимости скорости гидрогенизации 4-нитротолуола $(n_{4-нm}=4,8\cdot10^{-3}\ \text{моль/гNi})$ от степени завершенности реакции на скелетном никеле $(m_{kat}=0,50\pm0,01\text{г})$ в бинарных растворителях 2-пропанол-вода с x_2 : 1- 0,073; 2- 0,191; 3- 0,68.

Согласно данным рисунка 3.8 увеличение содержания спирта в системе приводит к увеличению скорости реакции. Данный факт не может быть объяснен растворимости органического субстрата, изменением так как рост его растворимости в растворах с большим содержанием спирта должен уменьшать величину адсорбции 4-нитротолуола на катализаторе и уменьшать скорость реакции. Подобное противоречие ЛИШЬ подтверждает некорректность использования лишь одного параметра для объяснения сложных закономерностей гетерогенного катализа. Объяснением данных рисунка 3.8 может служить перераспределение адсорбированного водорода в сторону адсорбционных нанокомплексов со средними и высокими энергиями связи, которые наиболее активны при гидрировании нитрогруппы [214, 215].

Действительно, согласно данным таблицы 3.3 [113] изменение состава растворителя, не оказывающее значительного влияния на общее содержание водорода в поверхностном слое катализатора, заметно меняет соотношение

поверхностных концентраций отдельных его форм.

Рост содержания 2-пропанола в 2 раза увеличивает долю прочносвязанного β и в 1,5 раза долю среднесвязанного γ адсорбционных нанокомплексов металл-водород, наиболее активных в реакции гидрирования нитрогруппы [216].

Таблица 3.3. Максимальные величины адсорбции индивидуальных форм водорода адсорбированного на поверхности пористого никеля в исследуемых растворителях $\mathbf{a}_{\mathbf{m}_{i,i}}$, см³ H₂/г Ni [117].

| Растворитель | Формы адсорбированного водорода: $ {\bf a}_{{\bf m}_{{\bf i},{\bf j}}} \ , {\rm cm}^3 {\rm H}_2/\Gamma \ {\rm Ni} $ | | | | |
|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|-------------------------------|--|
| | α | γ | β | $\Sigma(\alpha,\gamma,\beta)$ | |
| 2-пропанола с <i>x</i> ₂ : 0,073 | 9,4±0,5 | 7,4±0,4 | 3,0±0,2 | 19,8 | |
| 0,191 0,68 | 7,4±0,4 3,9±0,2 | 8,8±0,4 9,2±0,5 | 3,9±0,2 6,0±0,3 | 20,1 19,1 | |

Таким образом, изменение состава растворителя 2-пропанол-вода [217,218] может приводить как к увеличению, так и к уменьшению скорости гидрогенизации соединений с различными функциональными группами, в зависимости от преобладания конкретного фактора в реальном процессе гидрогенизации.

Для проверки влияния количества введенного 4-нитротолуола на кинетические параметры данного процесса были проведены серии экспериментов, результаты которых представлены в таблице 3.4.

Согласно данным таблицы 3.4 количество вводимого 4-нитротолуола не оказывает существенного влияния на скорость и константу скорости реакции, и различия в рассчитанных величинах укладываются в коридор погрешностей эксперимента.

устойчивости работы Проверка катализатора проводилась путем органического последовательных вводов субстрата одной порции на Примеры подобных кинетических зависимостей катализатора. скорости гидрогенизации последовательных вводов 4-нитротолуола otстепени превращения в растворителе 2-пропанол-вода с содержанием спирта 0,073 м.д.

приведены на рисунке 3.9.

Таблица 3.4. Параметры каталитической активности скелетного никелевого катализатора в реакции гидрогенизации 4-нитротолуола в исследуемых системах при различных температурах и количествах введенного 4-нитротолуола.

| Растворитель: вода-2-пропанол, с x_2 | Темпера- тура, К | Начальное количество введенного 4—нитротола, моль | r _н ·10², моль/с·кг | k _н , с ⁻¹ |
|----------------------------------------|---------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| 0,073 | | 7,3×10 ⁻⁴ | 3,2±0,2 | 188 |
| 0,073 | | 2,4×10 ⁻³ | 3,1±0,2 | 180 |
| 0.101 | | 7,3×10 ⁻⁴ | 3,5±0,2 | 151 |
| 0,191 | 293 | 2,4×10 ⁻³ | 3,8±0,2 | 278 |
| 0.60 | | 7,3×10 ⁻⁴ | 4,2±0,2 | 70 |
| 0,68 | | 2,4×10 ⁻³ | 4,3±0,2 | 69 |
| 0.072 | | 7,3×10 ⁻⁴ | 3,4±0,2 | 207 |
| 0,073 | | 2,4×10 ⁻³ | 3,8±0,2 | 213 |
| 0.101 | 202 | 7,3×10 ⁻⁴ | 3,6±0,2 | 151 |
| 0,191 | 303 | 2,4×10 ⁻³ | 5,3±0,2 | 178 |
| 0.60 | | 7,3×10 ⁻⁴ | 4,3±0,2 | 70 |
| 0,68 | | 2,4×10 ⁻³ | 6,4±0,2 | 76 |
| 0.072 | 313 | 7,3×10 ⁻⁴ | 6,0±0,2 | 373 |
| 0,073 | | 2,4×10 ⁻³ | 4,8±0,2 | 304 |
| 0.101 | | 7,3×10 ⁻⁴ | 6,4±0,2 | 285 |
| 0,191 | | 2,4×10 ⁻³ | 5,6±0,2 | 227 |
| 0.60 | | 7,3×10 ⁻⁴ | 9,0±0,2 | 157 |
| 0,68 | | 2,4×10 ⁻³ | 8,9±0,2 | 155 |

Как было показано в более ранних исследованиях [55, 191] на кинетических зависимостях реакции гидрогенизации 4—нитротолуола на скелетном никелевом катализаторе в растворителях 2—пропанол—вода реализуются области постоянных наблюдаемых скоростей реакции, протяженность которых зависит от начальных концентраций 4—нитротолуола в реакционной системе. Данные рисунков 3.9 и 3.10 подтверждают сделанный вывод. Согласно рисунку 3.9, активность катализатора в областях нулевого порядка, при степенях конверсии 50%,

составляет 37 ммоль/(с·кгNі).

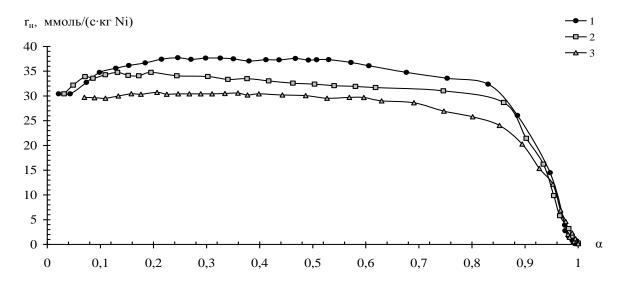


Рисунок 3.9. Зависимости скорости гидрогенизации 4-нитротолуола $(n_{4-нm}=4,8\cdot10^{-3}\ \text{моль/гNi})$ от степени завершенности реакции на одной порции скелетного никеля $(m_{kat}=0,50\pm0,01\epsilon)$ в растворителе 2-пропанол-вода с $x_2=0,073$: 1-1-й; 2-2-й; 3-3-й ввод.

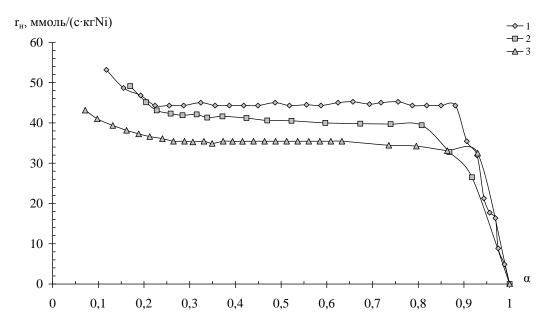


Рисунок 3.10. Зависимости скорости гидрогенизации 4-нитротолуола от степени завершенности реакции на одной порции скелетного никеля в растворителе 2-пропанол-вода $(x_2=0.073)$ с добавкой 4-аминотолуола $(n_{4-am}=4.8\cdot10^{-3}$ моль/гNi): 1-1-I, 2- 2-I, 3-3-I ввод.

На рисунке 3.10 приведены кинетические зависимости скорости гидрогенизации 4-нитротолуола от степени превращения в растворителе 2-пропанол-вода с x_2 =0,073 с добавкой 4-аминотолуола в количестве 4,8 ммоль/г Ni на одной порции катализатора. Согласно рисунку 3.10, обработка катализатора 4-аминотолуолом заметно изменяет вид кинетической зависимости: область

нулевого порядка становится более выраженной, активность катализатора увеличивается до 45 ммоль/(с·кгNi), а каждый последующий ввод 4-нитротолуола на одной порции катализатора снижает активность никеля примерно на 10%. Данный факт можно традиционно объяснить дезактивацией поверхности катализатора атомом кислорода, входящим в состав нитрогруппы 4-нитротолуола [124, 196].

Авторы [154, 219-221] объясняют подобное промотирование изменением растворимости 4-нитротолуола в исследуемых системах, что не противоречит сделанным ранее выводам. Кроме того, следует отметить, что увеличение наблюдаемой скорости процесса при введении в систему малых количеств продукта реакции, в отсутствии исходного вещества, дополнительно может инициировать образование новых активных центров поверхности с увеличенным сродством последних к 4-нитротолуолу, в том числе из-за уменьшения размеров частиц после химической реакции или сдвига адсорбционного равновесия в сторону нанокомплексов металл-водород с большими энергиями связи, наиболее активными в исследуемом процессе.

Модификация никеля сульфидом поверхности скелетного натрия подтверждает выдвинутое предположение об образовании новых активных центров на поверхности катализатора, в том числе за счет уменьшения радиуса и Ha 3.11-3.13 увеличения удельной поверхности. рисунках приведены кинетические зависимости скорости гидрогенизации 4-нитротолуола от степени завершенности химической реакции на катализаторе, модифицированном сульфидом натрия, а в таблице 3.5 - параметры каталитической активности модифицированного скелетного никелевого катализатора реакции гидрогенизации 4-нитротолуола. Согласно данным рисунка 3.11 и таблицы 3.5 сверхмалые количества такого явного каталитического яда как Na₂S [4, 182] увеличивают каталитическую активность скелетного никеля почти в 1,5 раза, которая достигает максимума в 52 ммоль/(с кгNi) при начальном содержании сульфида натрия 0,05 ммоль/гNi в растворителе с x_2 =0,073.

Таблица 3.5. Параметры каталитической активности модифицированного скелетного никелевого катализатора в реакции гидрогенизации 4-нитротолуола

| n _{Na2S} ·10 ⁵ ,моль/г Ni | r _н ·10²,моль/(с·кг) | k _н , с ⁻¹ | | |
|-----------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--|--|
| $x_2 = 0.073$ | | | | |
| 0 | $3,8\pm0,2$ | 400±11 | | |
| 2,5 | 4,5±0,2 | 467±12 | | |
| 5 | 5,2±0,2 | 541±13 | | |
| 60 | 3,4±0,2 | 381±11 | | |
| 100 | 2,5±0,2 | 149±10 | | |
| | $x_2=0,191$ | | | |
| 0 | 5,3±0,2 | 217±12 | | |
| 2,5 | 7,4±0,2 | 311±12 | | |
| 5 | 7,6±0,2 | 323±13 | | |
| 60 | 2,5±0,2 | 105±10 | | |
| 100 | 0,5±0,2 | 16±1 | | |
| $x_2 = 0.68$ | | | | |
| 0 | 6,4±0,2 | 115±10 | | |
| 2,5 | 7,8±0,2 | 128±10 | | |
| 5 | 7,9±0,2 | 131±10 | | |
| 60 | 1,7±0,2 | 26±3 | | |
| 100 | 0,6±0,2 | 9±1 | | |

В растворителях 0,191 (рисунок 3.12) и 0,68 (рисунок 3.13) эта же величина составляет 76 и 79 ммоль/(с·кгNi) соответственно. Тем не менее, важно заметить, что адсорбционная деформация ведет к образованию «сколов», содержащих не только активный никель, но и сплав, очевидно, близкий по свойствам к исходному никель-алюминиевому сплаву, который не является катализатором. Кроме того, одна лишь адсорбционная деформация согласно рисунку 3.8. не смогла объяснить влияние растворителя. Поэтому, дополнительным фактором, объясняющим эффект промотирования, может служить сдвиг поверхностного равновесия между индивидуальными адсорбционными формами водорода в сторону комплексов наиболее активных в исследуемом процессе [182, 222] (таблица 3.3).

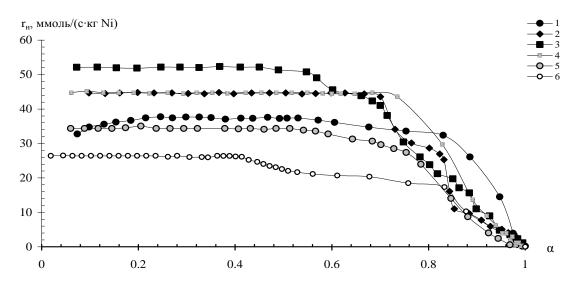


Рисунок 3.11. Зависимости скорости гидрогенизации 4-нитротолуола $(n_{4\text{-}\text{нm}}=4,8\cdot10^{-3}\text{моль/гNi})$ на модифицированном скелетном никелевом катализаторе $(m_{kat}=0,50\pm0,01\text{г})$ от степени завершенности реакции в растворителе 2-пропанол-вода $(x_2=0,073)$ с C_{Na2S} , ммоль Na_2S/z Ni: 1- 0; 2 - 0,025; 3 - 0,05; 4 - 0,2; 5 - 0,6; 6- 1.

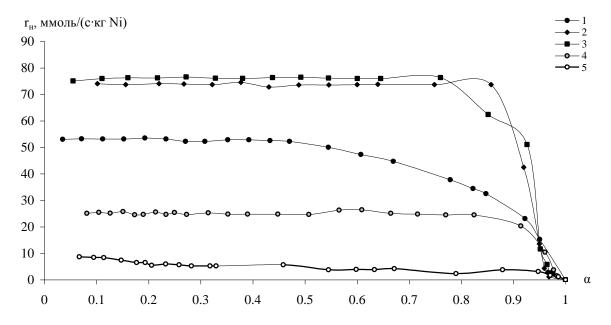


Рисунок 3.12. Зависимости скорости гидрогенизации 4-нитротолуола $(n_{4-нm}=4,8\cdot10^{-3}$ моль/гNi) на модифицированном скелетном никелевом катализаторе $(m_{kat}=0,50\pm0,01$ г) от степени завершенности реакции в растворителе 2-пропанол-вода $(x_2=0,191)$ с C_{Na2S} , ммоль Na_2S /гNi:1-0; 2-0,025; 3-0,05; 4-0,6;5-1.

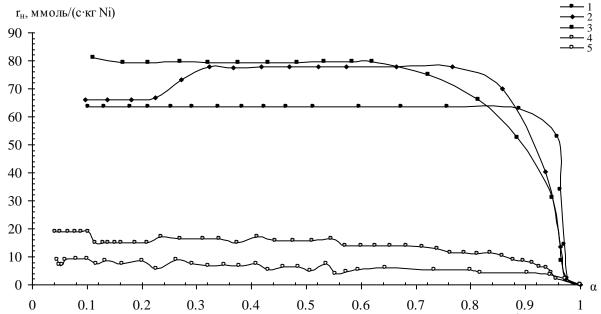


Рисунок 3.13. Зависимости скорости гидрогенизации 4-нитротолуола на модифицированном скелетном никелевом катализаторе от степени превращения в растворителе 2-пропанол-вода с x_2 =0,68: T=303K, n_{4 -нm</sub>=4,8·10⁻³ моль/гNi, m_{kat} =0,50±0,01 ϵ , 1- C_{Na2S} =0; 2 -0,025; 3 - 0,05; 4 - 0,2; 5 - 0,6;6 - 1 ммоль Na_2S /гNi.

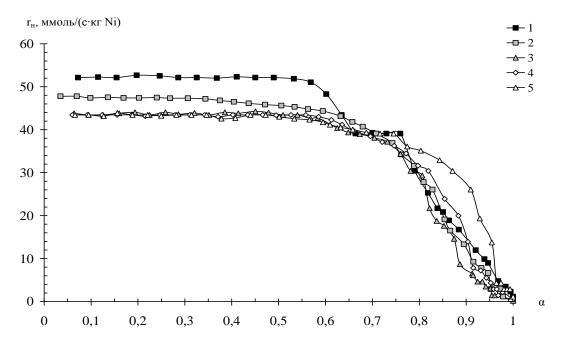


Рисунок 3.14. Зависимости гидрогенизации 4-нитротолуола ($n_{4-нm}=4,8\cdot 10^{-3}$ моль/гNi) на одной порции катализатора, модифицированного сульфидом натрия (0,05 ммоль Na_2S/z Ni) в растворителе 2-пропанол-вода с $x_2=0,073$: 1- 1- \check{u} ; 2- \check{u} ; 3- 3- \check{u} ; 4- 4- \check{u} ; 5- 5- \check{u} ввод.

В пользу подобных объяснений свидетельствуют данные рисунка 3.14, на котором приведены кинетические зависимости последовательной гидрогенизации различных количеств 4-нитротолуола на одной порции катализатора,

модифицированного 0,05 $Na_2S/\Gamma Ni$. Согласно 3.14, ммоль рисунку последовательные вводы 4-нитротолуола также снижают каталитическую активность скелетного никеля, как и на необработанном катализаторе (рисунок 3.9), меньших масштабах. Действительно, второй гораздо 4-нитротолуола уменьшает каталитическую активность на традиционные 10% до 63 ммоль/(с·кг Ni), третий - до 58 ммоль/(с·кг Ni), но четвертый и последующий вообще не изменяют каталитическую активность скелетного никеля в выбранном процессе. Такое увеличение устойчивости работы катализатора, чаще всего, объясняется выводом из реакционного пространства наиболее неустойчивоработающих активных центров поверхности и стабилизацией оставшихся. На рисунке 3.15 представлены кинетические зависимости количества 4нитротолуола, 4-аминотолуола и водорода от времени в реакции гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никеле, модифицированном 0,05 ммоль Na₂S/г Ni.

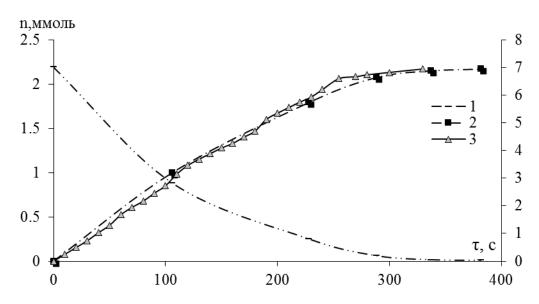


Рисунок 3.15. Кинетические зависимости количества моль 4-нитротолуола ($n_{4\text{-нт}}=4,8$ ммоль/г Ni) -1, 4-аминотолуола -2 и водорода -3 от времени гидрогенизации на скелетном никеле в бинарном растворителе 2-пропанол-вода с $x_2=0.073$: $C_S^{2-}=0.05$ ммоль Na_2S/r Ni, T=303K.

Совместный анализ рисунков 3.11-3.13 и 3.15 показал, что скорости гидрогенизации, рассчитанные по количеству поглощенного водорода и скорости превращения 4-нитротолуола и образования 4-аминотолуола, рассчитанные по данным хроматографического анализа, различны и зависят от состава бинарного

растворителя 2-пропанол-вода. Очевидно, такие различия определяются особенностями кинетики каталитических превращений и связаны с удалением водорода, адсорбированного на поверхности катализатора, в ходе каталитических взаимодействий, с образованием стационарных степеней заполнения поверхности катализатора [65, 122, 223]. По нашему мнению, кинетические параметры таких процессов должны рассчитываться по скорости поглощения водорода, что наиболее полно отражает закономерности протекающих процессов. В тоже время, только хроматографический анализ катализатов способен дать наиболее ясную картину селективности исследуемых процессов.

Таким образом, полученные в работе экспериментальные данные позволяют утверждать, что обработка активных центров поверхности модифицирующими агентами, с которой связан и промотирующий эффект каталитического действия скелетного никеля, может целенаправленно использоваться для изменения активности и устойчивости работы катализатора в реакциях гидрогенизации. По всей видимости, предобработка скелетного никеля малыми количествами как Na₂S, так и 4-аминотолуолом, однозначно влияет на распределение активных центров катализатора по энергии в сторону увеличения доли адсорбционных комплексов водород-металл наиболее активных в исследуемых процессах.

3.2.2. Кинетические параметры жидкофазной гидрогенизации диэтилового эфира малеиновой кислоты на скелетном никелевом катализаторе

На рисунке 3.16 приведены кинетические зависимости скорости гидрогенизации ДЭМК от степени завершенности реакции в бинарных растворителях 2-пропанол-вода.

При переходе от растворителя с содержанием спирта 0,073 м.д., к растворителю с содержанием 0,68 м.д., скорость гидрогенизации ДЭМК

постепенно снижается. Такой характер зависимости, по всей видимости, обусловлен повышением растворимости ДЭМК с ростом содержания спирта в растворе [196, 224]. Это приводит к падению величины адсорбции ДЭМК и снижению наблюдаемой скорости реакции. Такое снижение активности хорошо согласуется с данными таблицы 3.3, где рост количества спирта снижает долю слабосвязанной остромы водорода, наиболее активной при гидрировании двойной связи.

Кроме того, проведенные исследования позволяют утверждать, что активность катализатора при последовательных вводах нескольких порций ДЭМК на одном и том же катализаторе снижалась незначительно, что, скорее всего, свидетельствовало о малом окислении поверхности, как самим реагентом, так и компонентами растворителя.

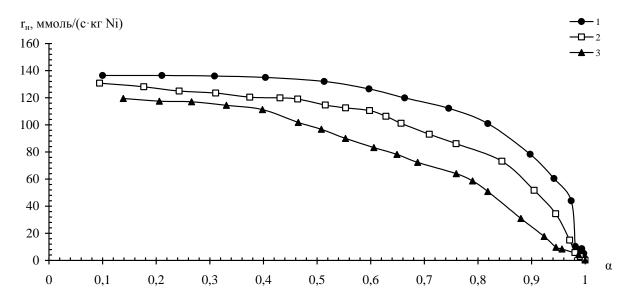


Рисунок 3.16. Зависимости скорости гидрогенизации диэтилового эфира малеиновой кислоты $(n_{ДЭМК}=139\cdot10^{-3}$ моль/гNi) от степени завершенности реакции α при T=303K в бинарном растворителе 2-пропанол-вода с x_2 : 1- 0,073; 2- 0,191; 3- 0,68.

Для учета возможного влияния продукта реакции на кинетические закономерности гидрогенизации выбранного органического субстрата были проведены серии опытов по гидрированию ДЭМК, на катализаторе, обработанном 4-аминотолуолом, полученном как в отдельном опыте и введенном в систему согласно [124, 154], так и непосредственно на той порции катализатора, на

которой проходила последующая гидрогенизация ДЭМК. На рисунке 3.16 представлены примеры полученных зависимостей.

Данные рисунка 3.17 иллюстрируют тот факт, что любая обработка 4-аминотолуолом приводит к однозначному падению активности скелетного никеля в исследуемом процессе по сравнению с активностью на необработанном катализаторе. При этом максимальное падение активности наблюдается в случае получения 4-аминотолуола непосредственно в реакторе, перед процессом гидрогенизации. Данный факт можно традиционно объяснить сильным дезактивирующим действием атома кислорода, принадлежащего нитрогруппе 4-нитротолуола [66].

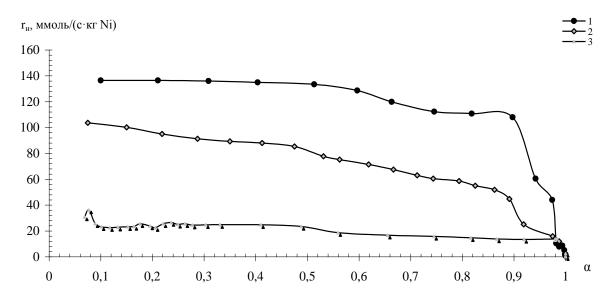


Рисунок 3.17. Зависимости скорости гидрогенизации ДЭМК от степени завершенности реакции α в растворителе 2-пропанол-вода с x_2 =0,073, m_{kat} =0,50±0,01z: 1- ДЭМК, 2- ДЭМК с предобработкой 4-аминотолуолом, 3- ДЭМК после гидрогенизации 4-нитротолуола.

На рисунках 3.18-3.20 представлены зависимости скорости реакции от степени завершенности процесса гидрогенизации ДЭМК в растворителях 2-пропанол-вода на модифицированном скелетном никеле сульфидом натрия.

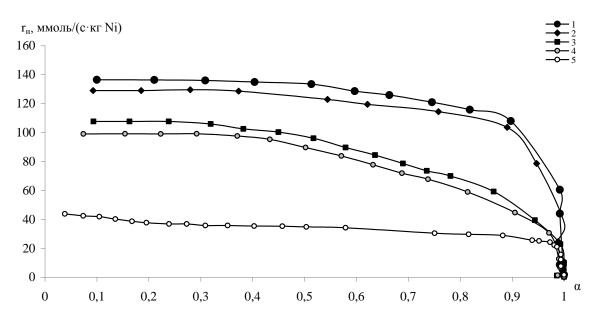


Рисунок 3.18. Зависимости скорости гидрогенизации ДЭМК ($n_{ДЭМК}$ =14,4·10⁻³ моль/гNi) от степени завершенности реакции на модифицированном скелетном никелевом катализаторе в растворителе 2-пропанол-вода (x_2 =0,073) с C_{Na2S} , ммоль Na_2S/z Ni: 1- 0; 2- 0,025; 3- 0,05; 4- 0,6; 5- 1.

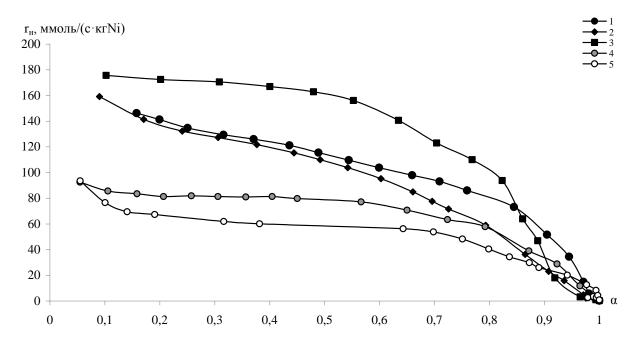


Рисунок 3.19. Зависимости скорости гидрогенизации ДЭМК ($n_{ДЭМК}$ =14,4·10⁻³ моль/гNi) от степени завершенности реакции на модифицированном скелетном никелевом катализаторе в растворителе 2-пропанол-вода (x_2 =0,191) с C_{Na2S} , ммоль Na_2S/r Ni: 1- 0; 2- 0,025; 3- 0,05; 4-0,6; 5- 1.

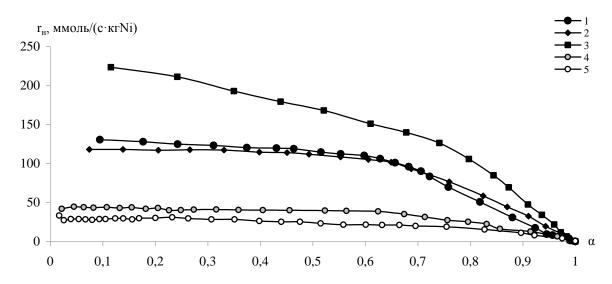


Рисунок 3.20. Зависимости скорости гидрогенизации ДЭМК ($n_{ДЭМК}$ =14,4·10⁻³ моль/гNi) от степени завершенности реакции на модифицированном скелетном никелевом катализаторе в растворителе 2-пропанол-вода (x_2 =0,68) с C_{Na2S} , ммоль Na_2S /г Ni: 1- 0; 2- 0,025; 3- 0,05; 4 - 0,6; 5- 1.

Анализ полученных зависимостей показывает, что модификация поверхности скелетного никеля минимальным количеством сульфида натрия до концентрации 0,025 ммоль/г Ni, может приводить к заметному промотированию реакции гидрогенизации ДЭМК, кроме системы с содержанием спирта 0,073 м.д. Данные факты вступают в видимое противоречие с [4], где показано, что любые добавки сульфида натрия в водные растворы гидроксида натрия понижают активность скелетного никеля в реакции гидрогенизации малеата натрия.

Однако, авторы [3] также подтверждают выдвинутый тезис о том, что ввод малых количеств алифатических спиртов перераспределяет индивидуальные форм адсорбированного водорода в сторону наиболее активных в процессе гидрогенизации двойной связи.

Тем не менее, данные различия наблюдаются лишь в области низких концентраций сульфида натрия вплоть до 0,1 ммоль Na_2S/r Ni, а количества сульфида натрия, превышающие данную пороговую величину, согласно рисункам 3.10-3.12 и [4, 181, 192, 225, 226], приводят к однозначному уменьшению активности.

В тоже время, экспериментально доказано, что сульфидирование, в

конечном счете уменьшающее активность катализатора, не приводит и к повышению устойчивости работы катализатора при последовательных вводах ДЭМК. Подтверждением данному тезису могут служить данные таблицы 3.6, в которую сведены величины активности скелетного никеля в выбранных модельных процессах.

Таблица 3.6. Параметры каталитической активности модифицированного скелетного никелевого катализатора в модельных реакциях гидрогенизации 4-нитротолуола и ДЭМК во всех исследуемых растворителях, T=303K, $n_{4-\text{нт}}=4,8\cdot10^{-3}$ моль/гNi, $n_{\text{ЛЭМК}}=14,4\cdot10^{-3}$ моль/гNi; $m_{\text{kat}}=0,50\pm0,01$ г.

| $n_{\text{Na2S}} \cdot 10^5$, | $r_{\rm H}$, $\cdot 10^2$ | k _н , | r _н , ·10 ² | k _н , | |
|--------------------------------|----------------------------|------------------|-----------------------------------|------------------|--|
| моль/г Ni | моль/ | c ⁻¹ | моль/ | c ⁻¹ | |
| | (с. кг) | | (с. кг) | | |
| | 4-нитрото | 4-нитротолуол | | ДЭМК | |
| | $x_2=$ | $x_2=0,073$ | |),073 | |
| 0 | 3,8±0,2 | 400±16 | 13,6±0,2 | 815±19 | |
| 2,5 | 4,5±0,2 | 467±12 | 12,9±0,2 | 777±18 | |
| 5 | 5,2±0,2 | 541±13 | 10,6±0,2 | 626±16 | |
| 60 | 3,4±0,2 | 381±11 | 9,9±0,2 | 585±13 | |
| 100 | 2,5±0,2 | 149±10 | 3,6±0,2 | 217±11 | |
| | $x_2 =$ | 0,191 | x ₂ =0,191 | | |
| 0 | 5,3±0,2 | 217±12 | 11,3±0,2 | 482±15 | |
| 2,5 | $7,4\pm0,2$ | 311±12 | 13,5±0,2 | 572±16 | |
| 5 | 7,6±0,2 | 323±13 | 15,8±0,2 | 680±16 | |
| 60 | 2,5±0,2 | 105±10 | 7,9±0,2 | 338±13 | |
| 100 | 0,4±0,2 | 16±2 | 5,7±0,2 | 247±12 | |
| | $x_2=$ | 0,68 | x ₂ =0,68 | | |
| 0 | 6,4±0,2 | 115±10 | 11,7±0,2 | 197±11 | |
| 2,5 | 7,8±0,2 | 128±12 | 11,2±0,2 | 185±11 | |
| 5 | 7,9±0,2 | 131±13 | 17,1±0,2 | 284±10 | |
| 60 | 1,7±0,2 | 26±3 | 4,0±0,2 | 66±7 | |
| 100 | 0,6±0,2 | 9±2 | 2,3±0,2 | 38±4 | |
| | | | 2.0.2.1 | | |

Анализ полученных зависимостей рисунков 3.8-3.10 и таблицы 3.6 показал, что модификация поверхности скелетного никеля минимальным количеством сульфида серы до концентрации 0,05 ммоль Na₂S/г Ni, приводящая к заметному промотированию реакции гидрогенизации 4-нитротолуола, оказывала тоже действие на реакцию гидрогенизации ДЭМК, кроме растворителя 2-пропанол-

вода с содержанием 0,073 м.д., в которой наблюдалась антибатная зависимость.

Таким образом, проведенные исследования продемонстрировали, что влияние вводимых веществ-модификаторов на кинетику гидрогенизации диэтилового эфира малеиновой кислоты, отлично от влияния тех же веществ на жидкофазное гидрирование 4-нитротолуола.

3.3. Селективность дезактивации скелетного никеля сульфидом натрия в реакциях жидкофазной гидрогенизации диэтилового эфира малеиновой кислоты и 4-нитротолуола

Подтверждением возможности разнонаправленного влияния внешних факторов на реакции гидрогенизации ДЭМК и 4-нитротолуола может служить селективность дезактивации скелетного никеля, определенная по методу Бартоломью [3, 140, 225, 226]. На рисунках 3.21 и 3.22 представлены зависимости нормированной активности катализатора, A, от нормированной концентрации Na₂S, C, в бинарном растворителе 2-пропанол-вода различного состава. Обобщенная информация о характере модификации представлена в таблице 3.7.

Согласно данным рисунков 3.21 и 3.22 и таблицы 3.7, модификация скелетного никеля сульфидом натрия носит в большинстве случаев смешанный характер. Только в редких случаях можно выделить «чистую» селективную или антиселективную модификацию. Так, для системы, 2-пропанол-вода (x_2 =0,073) при гидрировании ДЭМК модификация селективная, а при гидрировании 4-нитротолуола – антиселективная. В этом случае, при гидрировании ДЭМК ионами S^2 - удаляются наиболее активные, а для 4-нитротолуола - наименее активные центры поверхности.

Такое явление в совокупности с установленным фактом гидрогенизации двойной связи и нитрогруппы комплексами водород-металл с различной энергией

связи [150, 214] позволяет прогнозировать, что гидрогенизация соединений с этими связями будет проходить одновременно на разных активных центрах или последовательно, но в разные моменты времени. Из полученных данных следует, что действие яда в значительной мере определяется составом растворителя и с его помощью может быть изменено на противоположное.

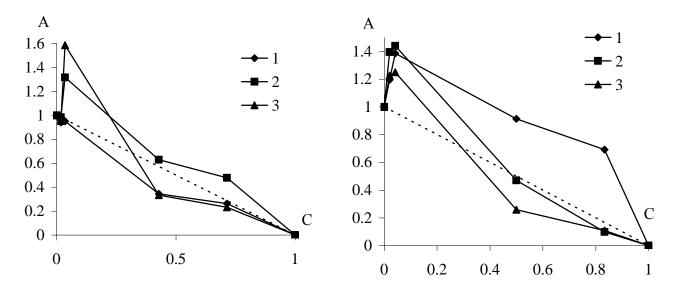


Рисунок 3.21. Зависимость нормированной активности om нормированной концентрации сульфида натрия в реакции гидрогенизации диэтилового эфира малеиновой кислоты в среде 2-пропанол-вода 4-нитротолуола в среде 2-пропанол-вода: c x₂: 1-0,073; 2-0,191; 3-0,68.

Рисунок. *3.22*. Зависимость нормированной активности нормированной концентрации сульфида натрия реакции гидрогенизации 1-0,073; 2-0,191; 3-0,68.

В этом случае, при гидрировании ДЭМК ионами S^{2-} удаляются наиболее активные, а для 4-нитротолуола - наименее активные центры поверхности.

Таблица 3.7. Результаты селективной модификации скелетного никеля в реакциях гидрогенизации >C=C< и -NO₂

| Каталитическая система | Тип модификации | | | | |
|--------------------------------------|-----------------|------------------|--|--|--|
| | -C=C- | -NO ₂ | | | |
| $H_2O - 2$ -пропанол (x_2 =0,073) | селективная | антиселективная | | | |
| $H_2O - 2$ -пропанол (x_2 =0,191) | антиселективная | смесь | | | |
| $H_2O - 2$ -пропанол (x_2 =0,68) | смесь | смесь | | | |
| H ₂ O – NaOH 0,01M* | селективная | смесь | | | |
| H ₂ O – NaOH 0,1M* | антиселективная | селективная | | | |

^{*}Рассчитано на основе данных [150]

По итогам проведенных исследований и данных литературы [3], наиболее наглядные примеры которых сведены в таблице 3.7, можно предположить, что наиболее эффективной системой по селективному гидрированию 4-нитротолуола в его смеси с ДЭМК будет растворитель $0,073\,$ м.д. спирта с модификацией катализатора $0,05\,$ ммоль $S^{2-}/$ г Ni. Однако механический перенос полученных закономерностей на гидрирование смеси может быть некорректен из-за возможного взаимного влияния субстратов.

3.4. Гидрогенизация смеси 4-нитротолуола и диэтилового эфира малеиновой кислоты на скелетном никелевом и модифицированном скелетном никелевом катализаторе

рисунке 3.23 приведены кинетические зависимости скорости гидрогенизации смеси 4-нитротолуола и ДЭМК от степени превращения в растворителях 2-пропанол-вода различного состава. Сравнение начальных скоростей гидрогенизации ДЭМК и 4-нитротолуола, приведенных в таблице 3.6, позволяет сделать предположение, что линейный участок зависимости отвечает за гидрогенизацию нитросоединения, а последующий «купол» – за ДЭМК, то есть гидрирование происходит последовательно в разные моменты времени. В этих системах при низких концентрациях иона S²- сульфидирование поверхности оказывает существенное влияние только на гидрогенизацию ДЭМК, в то время без 4-нитротолуола проходит гидрогенизация заметных изменений. Дальнейшее увеличение C_{Na2S} снижает общую активность каталитической системы.

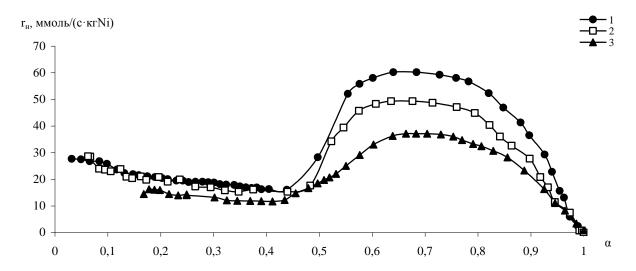


Рисунок 3.23. Зависимости скорости гидрогенизации смеси 4-нитротолуола $(n_{4\text{-нm}}=2,4\cdot 10^{-3}\text{моль/гNi})$ и ДЭМК $(n_{\text{ДЭМК}}=7,2\cdot 10^{-3}\text{моль/гNi})$ от степени завершенности реакции на скелетном никеле в растворителях 2-пропанол-вода с x_2 : 1-0,073; 2-0,191; 3-0,68.

Из данных рисунка 3.23 следует, что рост содержания спирта понижает общую скорость реакции на всем протяжении кинетической кривой. По всей видимости, такое явление традиционно объясняется увеличением растворимости органических субстратов в выбранных растворителях. Кроме этого, наблюдается взаимное влияние реагентов, которое сказывается в уменьшении наблюдаемого промотирующего эффекта сульфида натрия в реакции гидрогенизации 4-нитротолуола до уровня погрешности эксперимента и падении скорости гидрирования ДЭМК с ≈140 до ≈70 ммоль /(с·кг Ni). Следует отметить, что и влияние перераспределения адсорбированного водорода по энергии связи «водород-металл» становится в этих системах второстепенным.

Для проверки возможности изменения селективности процесса гидрирования смеси ДЭМК и 4-нитротолула были проведены эксперименты по гидрогенизации смеси органических субстратов в бинарных растворителях 2-пропанол-вода различного состава на скелетном никеле, модифицированном различными количествами сульфида натрия. Примеры полученных зависимостей приведены на рисунках 3.24-3.26.

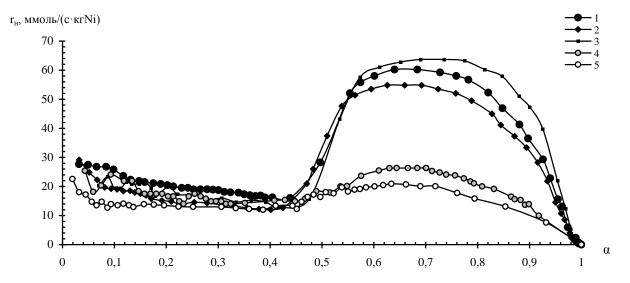


Рисунок 3.24. Зависимости скорости гидрогенизации смеси 4-нитротолуола $(n_{4\text{-нm}}=2,4\cdot10^{-3}\text{моль/гNi})$ и ДЭМК $(n_{\text{ДЭМК}}=7,2\cdot10^{-3}\text{моль/гNi})$ от степени завершенности реакции на модифицированном скелетном никелевом катализаторе в растворителе 2-пропанол-вода $c\ x_2=0,073$: 1- $C_{Na2S}=0$; 2- 0,025 Ni; 3- 0,05; 4 - 0,6; 5- 1 ммоль Na_2S/z Ni.

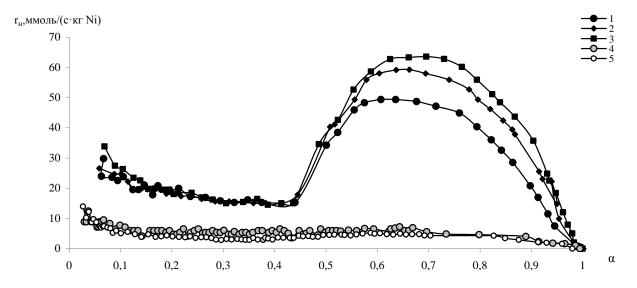


Рисунок 3.25. Зависимости скорости гидрогенизации смеси 4-нитротолуола $(n_{4\text{-}\text{нm}}=2,4\cdot10^{\text{-}3}\text{моль/гNi})$ и ДЭМК $(n_{\text{ДЭМК}}=7,2\cdot10^{\text{-}3}\text{моль/гNi})$ от степени завершенности реакции на модифицированном скелетном никелевом каталитзаторе в растворителе 2-пропанолвода $(x_2=0,191)$ с C_{Na2S} , ммоль Na_2S /г Ni: 1- 0; 2- 0,025; 3- 0,05; 4-0,6; 5- 1.

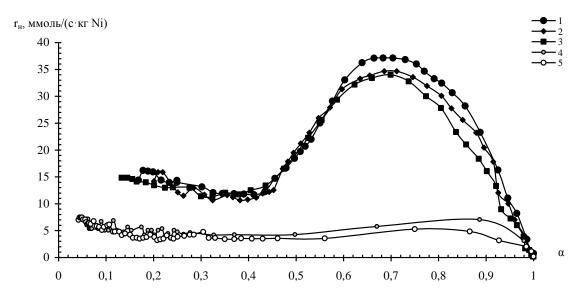


Рисунок 3.26. Зависимости скорости гидрогенизации смеси 4-нитротолуола $(n_{4\text{-}\text{нm}}=2,4\cdot10^{-3}\text{моль/гNi})$ и ДЭМК $(n_{\text{ДЭМК}}=7,2\cdot10^{-3}\text{моль/гNi})$ от степени превращения на модифицированном скелетном никелевом катализаторе в растворителе 2-пропанол-вода $(x_2=0,68)$ с C_{Na2S} , ммоль Na_2S /г Ni: 1-0; 2-0,025; 3-0,05; 4-0,6; 5-1.

Согласно рисункам 3.24-3.26 при малых концентрациях Na₂S во всех растворителях сохраняется первоначальный куполообразный вид зависимости завершенности скорости otстепени реакции, a влияние модификации виде промотирующего эффекта сохраняется поверхности только гидрогенизации ДЭМК, в то время как гидрогенизация 4-нитротолуола проходит практически без изменений. По всей видимости, взаимное влияние органических субстратов при их совместной гидрогенизации остается прежним и не меняется с модификацией скелетного никеля раствором сульфида натрия.

Согласно Ахметову Б.В. и др. [227, 228] под **селективностью** катализаторов подразумевают их свойство ускорять преимущественно одну из нескольких реакций, возможных в рассматриваемой системе. При этом Лисичкин Г.В. [229] выделяет три вида селективности: 1) селективность по реагенту, 2) селективность по продукту, 3) реакционная селективность. При рассмотрении случая, когда катализируется в одной системе несколько параллельных процессов для различных исходных веществ Лисичкиным Г.В. предлагается использовать термин «**селективность по реагенту**».

Согласно [230] полная, или интегральная, **селективность** φ — это отношение количества исходного реагента, расходуемого на целевую реакцию, к общему количеству исходного реагента, пошедшего на все реакции (и целевую, и

побочные):

$$\varphi = \frac{\Delta n_{\text{целевой}}}{\sum_{i=1}^{n} \Delta n_{i}}$$
 (3.2)

Так как ДЭМК и 4-нитротолуол восстанавливаются разным количеством водорода на один моль вещества (1:1 и 1:3 соответственно), было решено использовать нормированные величины количеств: $\Delta N_i = (\Delta n_i)/n_i$. Таким образом одинаковое значение нормированной величины для ДЭМК и для 4-нитротолуола будет означать, что на их восстановление потребовалось одинаковое число моль водорода. Такая нормированная величина количества будет численно равна парциальной степени конверсии по выбранному реагенту. Тогда нормированная селективность по реагенту будет рассчитываться по уравнению:

$$\Phi = \frac{\Delta N_{\text{целевой}}}{\sum_{i=1}^{n} \Delta N_{i}}$$
 (3.3)

Убыль исходного реагента определялась по данным анализов катализатов гидрируемых смесей с помощью хроматографии, как описано в главе 2.5.2. В таблице 3.8 приведены исходные данные по количеству исходных реагентов в растворе в момент α =0,5±0,03 ($n_{4-\text{нт}}$ и $n_{\text{ДЭМК}}$) и нормированные величины ($\Delta N_{4-\text{нт}}$ и $\Delta N_{\text{ДЭМК}}$), а также рассчитаны нормированные **селективности по реагентам** для гидрогенизации смеси 4-нитротолуола и ДЭМК в растворителях 2-пропанол-вода различного состава для всех исследованных в работе каталитических систем с помощью жидкостной хроматографии в точке резкого изменения скорости реакции, соответствующей α \approx 0,5

Пример расчета для системы: $x_2 = 0.68$, $n(S^{2-}) = 0$ ммоль/г(Ni).

Исходные данные для расчета: $n_{4\text{-HT},\alpha=0,5}=0,988$ ммоль $n_{\text{ДЭМК},\alpha=0,5}=3,13$ ммоль, $n_{4\text{-HT},\alpha=0}=2,4$ ммоль $n_{\text{ЛЭМК},\alpha=0}=7,2$ ммоль,

Расчет: $\Delta n_{4-\text{HT}} = 0.5 = (2,4-0,988) \cdot 10^{-3} = 1,412 \cdot 10^{-3}$ моль,

 $\Delta n_{\text{II} \ni \text{MK}, \alpha=0.5} = (7, 2\text{-}3, 13) \cdot 10^{-3} = 4,07 \cdot 10^{-3} \text{ моль,}$

 $\Delta N_{4-HT,\alpha=0.5} = (1,412\cdot 10^{-3})/(2,4\cdot 10^{-3}) = 0,588,$

 $\Delta N_{\text{ДЭМК},\alpha=0.5} = (4.07 \cdot 10^{-3})/(7.2 \cdot 10^{-3}) = 0.565,$

 $\Phi_{4-AT} = 0.588/(0.588+0.565) = 51 \%$

 $\Phi_{\text{ДЭЯК}} = 0.565/(0.588+0.565) = 49 \%$

Таблица 3.8. Нормированные селективности по реагентам (Φ) и парциальные степени конверсии (ΔN) для гидрогенизации смеси 4-нитротолуола и диэтилового эфира малеиновой кислоты: $\mathbf{n}_{4\text{-HT},\alpha=0}=2,4\cdot10^{-3}$ моль/г Ni, $\mathbf{n}_{\text{ДЭМК},\alpha=0}=7,2\cdot10^{-3}$ моль/г Ni, $\mathbf{T}=303$ K, $\alpha\approx0,5$.

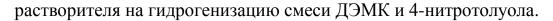
| x ₂ | n(S²-), ммоль/г(Ni) | n 4-нт, ММОЛЬ | п дэмк, ммоль | ΔN4-нт | ΔΝдэмк | Ф 4-АТ, | Ф дэяк, % |
|----------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|--------|--------|----------------|---------------------|
| 0,68 | 0 | 0,988 | 3,13 | 0,588 | 0,565 | 51 | 49 |
| | 0,025 | 0,933 | 3,30 | 0,611 | 0,542 | 53 | 47 |
| | 0,05 | 0,921 | 3,42 | 0,616 | 0,525 | 54 | 46 |
| | 0,6 | 0,927 | 3,58 | 0,614 | 0,503 | 55 | 45 |
| | 1 | 0,686 | 4,31 | 0,714 | 0,401 | 64 | 36 |
| 0,191 | 0 | 1,07 | 2,88 | 0,554 | 0,600 | 48 | 52 |
| | 0,025 | 0,850 | 3,55 | 0,646 | 0,507 | 56 | 44 |
| | 0,05 | 0,582 | 4,26 | 0,758 | 0,408 | 65 | 35 |
| | 0,6 | 0,579 | 4,63 | 0,759 | 0,357 | 68 | 32 |
| 0,073 | 0 | 1,28 | 2,16 | 0,467 | 0,700 | 40 | 60 |
| | 0,025 | 0,889 | 3,34 | 0,630 | 0,536 | 54 | 46 |
| | 0,05 | 0,534 | 4,32 | 0,778 | 0,400 | 66 | 34 |
| | 0,6 | 0,525 | 4,79 | 0,781 | 0,335 | 70 | 30 |

Эти исследования и данные таблицы 3.8. показали, что взаимодействия ДЭМК и 4-нитротолуола с водородом идет параллельно.

Действительно, на первом участке кинетической кривой происходит преимущественная гидрогенизация 4-нитротолуола и селективность по 4-аминотолуолу редко опускается ниже 50%. В то же время наиболее перспективной по селективности ДЭЯК выглядит система с концентрацией 2-пропанола 0,073 м.д. спирта и количеством введенного сульфида 0,6 ммоль/г Ni: S_{4-AT} =70% и S_{J-AK} =30%.

Модификация катализатора добавками 1 ммоль Na_2S/Γ Ni и выше, фактически приводило лишь к уменьшению скорости поглощения водорода, которое в некоторых случаях (0,68 м.д., C_{Na2S} =1 ммоль/ Γ Ni) падала практически до нуля.

На рисунке 3.27 показано влияние добавки 4-аминотолуола в состав



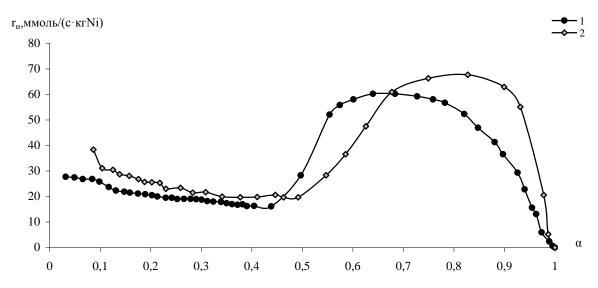


Рисунок 3.27. Зависимости скорости гидрогенизации смеси 4-нитротолуола $(n_{4\text{-}\text{нm}}=2,4\cdot10^{-3}\text{моль/гNi})$ и ДЭМК $(n_{\text{ДЭМК}}=7,2\cdot10^{-3}\text{моль/гNi})$ от степени завершенности реакции на скелетном никеле в растворителе 2-пропанол-вода $(x_2=0,073)$ -1; с добавкой 4-аминотолуола в состав растворитетля $(n_{4\text{-}AT}=4,6\text{ ммоль/г Ni})$ -2.

Данные рисунка 3.27 свидетельствует, что добавки 4-аминотолуола увеличивают скорость гидрогенизации 4-нитротолуола и ДЭМК, в то время как при гидрировании чистого ДЭМК активность катализатора после обработки падала. Учитывая тот факт, что обработка 4-аминтолуолом повышает устойчивость катализатора при последовательных вводах, можно предполагать синергетический эффект при гидрировании смеси органических субстратов. Однако, вид кинетических кривых, приведенных на рисунке 3.27 остается практически неизменным по сравнению с немодифицированным катализатором.

Таким образом, изучение влияния вводимых веществ-модификаторов на кинетические закономерности реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола и ДЭМК, а также их смеси на скелетном никеле показали возможность как промотирования в системах с малыми концентрациями судьфида натрия, так и изменения селективности процесса жидкофазной гидрогенизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании выполненных исследований можно выделить основные результаты и сделать следующие выводы.

- 1. Проведен анализ структуры поверхности модифицированного скелетного никеля, показывающий, что обработка скелетного никеля сульфидом натрия уменьшает как размер частиц катализатора, так и количество фазы кристаллического никеля на поверхности катализатора.
- 2. Получены изотермы адсорбции сульфид-иона на поверхности скелетного никеля из растворов 2-пропанол-вода состава 0,073, 0,191 и 0,68 м.д. спирта. Показано, что сульфид натрия, непосредственно не взаимодействуя органическими субстратами, остается закрепленным на поверхности катализатора и после процессов жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола и диэтилового эфира малеиновой кислоты. На основе данных элементного анализа доказано, что увеличение концентрации 2-пропанола приводит к росту адсорбции сульфидлюбой исследованный химический процесс с иона, использованием катализатора увеличивает удельную поверхность скелетного никеля, тем самым, способствуя более полной адсорбции сульфид-иона из раствора.
- 3. Установлено, что влияние модификации на гидрогенизацию 4-нитротолуола и ДЭМК имеет различный характер. Обнаружено, что добавки сульфида натрия могут промотировать процесс гидрогенизации и как увеличивать устойчивость работы каталитических систем в случае гидрирования 4-нитротолуола, так и уменьшать ее при восстановлении ДЭМК.
- 4. Экспериментально доказана принципиальная возможность изменения селективности модификации скелетного никеля сульфидом натрия путем варьирования состава растворителя 2-пропанол-вода.
- 5. Проведено систематическое изучение кинетических закономерностей реакции жидкофазной гидрогенизации смеси 4-нитротолуола и ДЭМК на

модифицированном скелетном никеле. Экспериментально установлено, что гидрогенизация обоих соединений протекает параллельно, но может идти с различными скоростями в зависимости от состава растворителя и количества адсорбированного сульфида натрия.

6. Показано, что модификация скелетного никеля может приводить к изменению селективности реакции в сторону одного из реагентов. Предложены оптимальные условия каталитического гидрирования смеси, обеспечивающие максимально возможный выход как 4-аминотолуола, так и ДЭЯК при их совместном присутствии в заданной системе.

На основании приведенных исследований можно дать следующие рекомендации:

- 1. Метод рентгеноструктурного анализа пирофорного скелетного никеля может быть рекомендован для изучения поверхностей других катализаторов, подверженных легкому окислению кислородом воздуха.
- 2. Рекомендуемые оптимальные условия проведения жидкофазной гидрогенизации смеси 4-нитротолуола и ДЭМК могут быть использованы в разработке технологий жидкофазной гидрогенизации различных органических субстратов и их смеси.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования

- 1. Определение структуры активной поверхности других катализаторов жидкофазной гидрогенизации с помощью разработанной методики рентгенофазового и рентгеноструктурного методов анализа.
- 2. Раскрытие взаимосвязи величины удельной поверхности катализатора и количества активных центров, находящихся на этой поверхности.
- 3. Исследование влияния других растворителей на характер модификации поверхности гетерогенных катализаторов гидрогенизации, в том числе скелетного никеля.
- 4. Исследование процессов жидкофазной гидрогенизации индивидуальных соединений, содержащих две и более функциональных групп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Сокольский, Д.В. Гидрирование в растворах /Д.В. Сокольский. Алма-Ата: Наука, 1979. С. 436.
- 2. Пармон, В. Н. Каталитический синтез углеродных нанотрубок и метод их введения в алюмосиликатную матрицу / В. Н. Пармон, В.В. Чесноков, А.С. Чичкань // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2013. –Т.56. Вып. 7. С. 122-126.
- 3. Афинеевский, А.В. Селективность дезактивации пористого никеля сульфидом натрия в растворе вода-алифатический спирт гидроксид натрия: дис. канд. хим. наук: 02.00.04/ Афинеевский А.В. Иваново, 2013. 125 с.
- 4. Лукин, М. В. Контролируемая дезактивация скелетного никелевого катализатора в реакциях жидкофазной гидрогенизации с помощью сульфида натрия/ М.В. Лукин, Д.А. Прозоров, М.В. Улитин, Ю.А. Вдовин // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 4. С. 434.
- 5. Шмонина, В.П. Влияние некоторых добавок на активность, стабильность и селективность скелетного никеля в реакции каталитического восстановления нитробензола / В.П. Шмонина // Труды ИОКЭ АН КазССР: Каталитическое гидрирование и окисление Алма-Ата: Наука, 1971. Т. 1. С. 38-48.
- 6. Боресков, Г.К. Гетерогенный катализ / Г.К. Боресков. М.: Наука, 1986. С. 38-154.
- 7. Кустов, Л.М. Катализ a la combi/ Л.М. Кустов// Российский химический журнал (ЖРХО им. Д. И. Менделеева). 2009. Т. 53. №. 5. С. 3-15.
- 8. Shabaker, J.W. Aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over Sn-modified Ni catalysts/ J.W. Shabaker, G.W. Huber, J.A. Dumesic// Journal of Catalysis. 2004. V. 222. N. 1 P. 180-191.
- 9. Крылов, О.В. Гетерогенный катализ / О.В. Крылов. М.: Академкнига, 2004. С. 15–31.

- 10. Menegazzo, F. Oxidative esterification of renewable furfural on gold-based catalysts: Which is the best support?/ F. Menegazzo, M.Signoretto, F. Pinna, M. Manzoli, V. Aina, G. Cerrato, F. Boccuzzi // Journal of Catalysis. 2014. V.309. P.241-247.
- 11. Perret, N. Selectivity in the gas-phase hydrogenation of 4-nitrobenzaldehyde over supported Au catalysts / N. Perret, X. Wang, Th. Onfroy, Ch. Calers, M.A. Keane// Journal of Catalysis. 2014. V. 309. P. 333-342.
- 12. Gómez-Quero, S. Unique selectivity in the hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over hematite-supported Au/ S. Gómez-Quero, F. Cárdenas-Lizana, M.A. Keane// Journal of Catalysis. 2013. V. 303. P. 41-49.
- 13. Пат. 2039599 Российская Федерация, МПК 6 В 01 Ј 37/00, 23/44. Способ получения катализатора гидрирования и гидрогенизационного аминирования /Клюев М.В., Насибулин А.А., Абдуллаев М.Г.; заявитель и патентообладатель Ивановский государственный университет. № 5065209/04; заявл. 12.10.92; опубл. 20.07.95. Бюл. № 20. 8 с.
- 14. Леонова, М.В., Климочкин, Ю.Н. Методы восстановления в органическом синтезе: учебное пособие. Самара: Самар.гос. техн. ун-т. 2012. 111 с.
- 15. Fow, K.L. Catalytically active gauze-supported skeletal nickel prepared from Ni–Zn alloys electrodeposited from an acetamide–dimethyl sulfone eutectic mixture/ K.L. Fow, M. Ganapathi, I. Stassen, K. Binnemans, J. Fransaer, D.E. De Vos// Catalysis Today. 2015. V. 246. P. 191-197.
- 16. Козлов, А.И. Жидкофазное восстановление на твердофазных катализаторах/ А.И. Козлов, В.Л. Збарский / Ж. рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2006. Т. L. № 3. С. 131-139.
- 17. Меркин, А.А. Гидрогенизация 1,5-динитронафталина на нанесенных катализаторах в жидкой фазе /А.А. Меркин, А.А. Комаров, Е.В. Лопаткин, О.В. Лефедова // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. Вып. 11. С. 69-73.
- 18. Raney, M. Catalysts from alloys /M. Raney //Industrial & Engineering Chemistry. 1940. T. 32. N. 9. C. 1199-1203.

- 19. Smith, A. J. The Preparation of Skeletal Catalysts*/ A.J. Smith, D.L. Trimm// Annu. Rev. Mater. Res. 2005. T. 35. C. 127-142.
- 20. Кефели, Л.М. Структура скелетных катализаторов/ Л.М. Кефели, С.Л. Лельчук //Доклады академии наук СССР. 1952. Т. 84. С. 285-288.
- 21. Андерсон, Дж. Структура металлических катализаторов /Дж. Андерсон. М.: Мир. 1978. 485 с.
- 22. Фасман, А.Б., Сокольский, Д.В. Структура и физико-химические свойства скелетных катализаторов. Алма-Ата: Наука, 1968. С. 176.
- 23. Bao, C.M. Structural characterisation of Al–Ni powders produced by gas atomisation / C.M. Bao //Journal of Alloys and Compounds. 2009. T. 481. N. 1. C. 199-206.
- 24. Villa, M. Electrochemical Activation of Raney Nickel Air Electrodes / M. Villa, E. Verardi, P. Salvi, P. Nelli, G. Zangari // ECS Transactions. 2008. T. 11. N. 32. P. 105-113.
- 25. Hu, H. Skeletal Ni catalysts prepared from Ni–Al alloys rapidly quenched at different rates: Texture, structure and catalytic performance in chemoselective hydrogenation of 2-ethylanthraquinone / H. Hu //Journal of Catalysis. 2006. T. 237. N. 1. P. 143-151.
- 26. Zhu, L.J. An environmentally benign and catalytically efficient non-pyrophoric Ni catalyst for aqueous-phase reforming of ethylene glycol / L.J. Zhu // Green Chemistry. 2008. T. 10. N. 12. P. 1323-1330.
- 27. Tanaka, S.I. Influence of the residual aluminum in Raney-nickel on the catalytic ability for hydrogen evolution reaction / S.I. Tanaka, N. Hirose, T. Tanaki // Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku. 1997. T. 65. N. 12. C. 1044-1048.
- 28. Harris, J. On the adsorption and desorption of H2 at metal surface / J. Harris // Appl. Phys. A. 1988. V. 47.- N. 1 P. 63-71.
- 29. Mahata, N. Hydrogenation of nitrobenzene over nickel nanoparticles stabilized by filamentous carbon / N. Mahata, A.F. Cunha, J.J.M. Orfao, J.L. Figueiredo // Applied Catalysis A: General. 2008. V. 351. N. 2. P. 204-209.

- 30. Liang, C. Palladium nanoparticle microemulsions: Formation and use in catalytic hydrogenation of o-chloronitrobenzene / C. Liang, J. Han, K. Shen, L Wang, D. Zhao, H.S. Freeman // Chemical Engineering Journal. − 2010. − T. 165. − №. 2. − C. 709-713.
- 31. Shimizu, K. Size- and support-dependent silver cluster catalysis for chemoselective hydrogenation of nitroaromatics / K. Shimizu, Y. Miyamoto, A. Satsuma // Journal of Catalysis. -2010. T. 270. No 1. C. 86-94.
- 32. Freel, J. The structure of Raney nickel: I. Pore structure / J. Freel, W.J.M. Pieters, R.B. Anderson //Journal of Catalysis. -1969. T. 14. N = 3. C. 247-256.
- 33. Киперман, С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 352 с.
- 34. Крылов, О.В., Киселев, В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981. 286 с.
- 35. Закумбаева, Г.Д. Сравнительное исследование свойств катализаторов в газовой и жидкой фазах / Г.Д. Закумбаева // Сб. матер. V Всес. конф. по катал. реакциям в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука, 1980. С. 4-27.
- 36. Улитин, М.В. Адсорбция органических соединений из растворов на металлах и катализаторах на их основе / М.В. Улитин, Н.Ю. Шаронов, М.В. Лукин // Сб. «Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции». Иваново, 2005. С. 102-128.
- 37. Ertl, G. Wechselwirkung von Wasserstoff mit einer Nickel (100)-Oberflache / G. Ertl, D. Kuppers // Z.Phys.Chemie (BRD). 1971.- b.75. №10 S.1115-1120.
- 38. Somorjai, G. A. Modern concepts in surface science and heterogeneous catalysis / G.A. Somorjai //Journal of Physical Chemistry. 1990. T. 94. № 3. C. 1013-1023.
- 39. Lee, K. H. AFM and XPS studies of thiophene and 1-butanethiol deactivation of Pd/Al2O3 model catalysts during 1,3-butadiene hydrogenation /K.H. Lee, R. Catani, R. Miglio, E.E. Wolf //Studies in Surface Science and Catalysis. 1997. T. 111. C. 463-470.
- 40. Iriondo, A. Influence of La2O3 modified support and Ni and Pt active phases on glycerol steam reforming to produce hydrogen / A. Iriondo, V. L. Barrio, J. F. Cambra,

- P.L. Arias, M.B. Güemez, R.M. Navarro, M.C. Sánchez-Sánchez, J.L. Fierro //Catalysis Communications. 2009. T. 10. №. 8. C. 1275-1278.
- 41. Танабе, К. Катализаторы и каталитические процессы / К. Танабе. М.: Мир, 1983.– 166 с.
- 42. Боресков, Г.К. Теоретические проблемы катализа. Новосибирск: СО АН СССР, 1977. 113с.
- 43. Deutschmann, O. et al. Heterogeneous catalysis and solid catalysts / O. Deutschmann, H. Knozinger, K. Kochloefl, T. Turek. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Wiley-VCH. 2009. -110 p.
- 44. Савелов, А.И. Динамика изменения фазового состава и каталитических свойств при генезисе Ni Peneя / А.И. Савелов, А.Б. Фасман // Журн. физ. химии. $1985. T. 59. N \cdot 4. C. 1027-1028.$
- 45. Vojtěch, D. Nanocrystalline nickel as a material with high hydrogen storage capacity / D. Vojtěch // Materials Letters. 2009. T. 63. N. 12. C. 1074-1076.
- 46. Hu, H. Structural and catalytic properties of skeletal Ni catalyst prepared from the rapidly quenched Ni50Al50 alloy / H. Hu // Journal of Catalysis. 2004. T. 221. N. 2. C. 612-618.
- 47. Dulle, J. Sonochemical Activation of Al/Ni Hydrogenation Catalyst / J. Dulle, S. Nemeth, E. V. Skorb, T. Irrgang, J. Senker, R. Kempe, D. V. Andreeva //Advanced Functional Materials. 2012. T. 22. N. 15. C. 3128-3135.
- 48. Hu, S. The effect of surface acidic and basic properties on the hydrogenation of aromatic rings over the supported nickel catalysts / S. Hu, M. Xue, H. Chen, J. Shen // Chemical Engineering Journal. 2010. T. 162. N. 1. C. 371-379.
- 49. Lloyd, L. Industrial Catalysts: Handbook of Industrial Catalysts. Springer US, 2011. C. 1-22.
- 50. Klein, J.C., Hercules D. M. Surface analysis of Raney nickel alloys / J.C. Klein, D.M. Hercules // Analytical Chemistry 1981. T. 53. N. 6. C. 754-758.
- 51. Dahlborg, U. Structure and microstructure of leached Raney-type Al–Ni powders / U. Dahlborg //Journal of materials science. 2009. T. 44. N. 17. C. 4653-4660.

- 52. Лефедова, О.В. Научно–прикладные основы селективной гидрогенизации нитро— и азогрупп в соединениях ароматического ряда / О.В. Лефедова, М.В. Улитин, А.В. Барбов // Журнал Российского хим. общ. им. Д.И. Менделеева. 2006 T. L. N 2. C. 123-131.
- 53. Закумбаева, Г.Д. Взаимодействие органических соединений с поверхностью металлов VIII группы /Г.Д. Закумбаева. Алма-Ата: Наука, 1978. С. 6-229.
- 54. Min, K.-I. p-Aminophenol synthesis in an organic/aqueous system using Pt supported on mesoporous carbons /K.-I. Min, J.-S. Choi, Y.-M. Chung, W.-S. Ahn, R. Ryoo, P.K. Lim //Applied Catalysis A: General. 2008. V. 337 P. 97-104.
- 55. Захаров, О.В. Кинетика жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола в бинарных растворителях 2-пропанол-вода: дис. канд. хим. наук. 02.00.04 / О.В. Захаров Иваново, 2011. 140 с.
- 56. Кульков, С.С. Теоретическое изучение абсорбции водорода вблизи симметричных границ наклона в Pd и TiFe / С.С. Кульков, С.В. Еремеев, С.Е. Кулькова // Журн. техн. физики. 2009. T.79. № 8. C. 118-123.
- 57. Улитин, М.В. Реакции жидкофазной каталитической гидрогенизации в тонком органическом синтезе / М.В. Улитин, О.В. Лефедова, А.В. Барбов, В.П. Гостикин // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2005. Т. 48. № 7. С. 62-72.
- 58. Alexander, S. Hydrogenation of substituted nitroarenes by a polymer-bound palladium (II) Schiff base catalyst./ S. Alexander, V. Udayakumar, N. Nagaraju, V. Gayathri // Transition Met. Chem. 2009. V. 35. P. 247–251.
- 59. Petrov, L. Kinetic model of Nitrobenzene Hydrogenation to Aniline over Industrial Copper Catalyst Considering the effects of Mass Transfer and Deactivation. / L. Petrov, K. Kumbilieva, N. Kirkov // Catalysis. Amsterdam. 1990. V.59. P. 31-43.
- 60. Lefedova, O.V. The reactivity of Nitro and Azo Groups in Liquid Phase Hydrogenation of 2-Nitro-2'-Hydroxyazobenzen / O.V. Lefedova, V.P. Gostikin, M.V. Ulitin // Russ. J. Phys. Chem. -2001. V.75. N 9. P. 1433-1437.
- 61. Blaser, H.-U. A golden boost to an old reaction / H.-U. Blaser // Science. 2006. –V.

- 313. P. 312-313. DOI: 10 1126/ science. 1131574.
- 62. Relvas, J. Liquid Phase hydrogenation of nitrobenzene over an industrial Ni-SiO2 supported catalyst / J. Relvas, R. Andrade, F. G. Freire, F. Lemos, P. Araujo, M. J. Pinho, C. P. Nunes, F. R. Ribeiro //Catalysis Today. -2008. V.133-135, P. 828-835.
- 63. Беляев, Е.Ю. Ароматические нитрозосоединения / Е.Ю. Беляев. Л.: Химия, 1989. С. 156.
- 64. Vaidya, M.J. Catalysis and kinetics of hydrogenation of nitrobenzene of p-aminophenol. /A thesis submitted to the University of Pure, for the degree of PhD of Chemistry, 2002. 145 p.
- 65. Буданов, М.А. Кинетика реакций жидкофазной гидрогенизации продуктов неполного восстановления нитробензола: дис. канд. хим. наук. 02.00.04 / М.А. Буданов Иваново, 2012. 126 с.
- 66. Шмонина, В.П. Влияние заместителей на кинетику восстановления нитрогруппы в ароматических соединениях в условиях гетерогенно-каталитического превращения. /В.П. Шмонина, В.В. Середенко, К.С. Кулажанов. //Журн. общей химии, 1974. Вып. 4. С. 346-355.
- 67. Lamy-Pitara, E. Simple and competitive catalytic hydrogenation of nitrobenzene, allyl benzyl ether and benzyl crotyl ether in alkaline alcoholic media/ E. Lamy-Pitara, B. N'Zemba, J. Barbier, F. Barbot, L. Miginiac // Journal of molecular catalysis A: Chemical. 1999. V.142. P. 39-50.
- 68. Лефедова, О.В. Влияние растворителя на кинетику жидкофазного гидрирования 2-нитроанизола на скелетном никелевом катализаторе / О.В. Лефедова, О.Ю. Муравьева // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 5. С. 829-832.
- 69. Gelder, E.A. The hydrogenation of nitrobenzene to aniline: a new mechanism. /E.A. Gelder, S.D. Jackson, C.M. Lok //Chem. Commun. 2005. N. 4. P. 522-524.
- 70. Романенко, Ю.Е. Кинетическая модель реакций гидрогенизации промежуточных продуктов восстановления нитрогруппы / Ю.Е. Романенко, А.А. Комаров, М.А. Буданов, О.В. Лефедова // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. Вып. 6. С. 28-32.

- 71. Лопаткин, Е.В. Влияние состава бинарного растворителя на селективность реакции гидрогенизации нитро— и аминохлорбензолов. /Е.В. Лопаткин, О.В. Лефёдова, А.А. Комаров. //Известия вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. Вып. 5. С. 35-38.
- 72. Anjoh, N. UV-Vis spectroscopic study on effects of pressure for adsorption of p-nitrotoluene at liquid-solid interface / N. Anjoh, T. Yamazaki and S. Ozawa. //Adsorption. 1997. V. 84. P. 173–180.
- 73. Lennon, D. Structure/activity relationships in heterogeneous catalysis. /D. Lennon Huntsman:University of Glasgow, 2010.
- 74. Blaser, H. Selective catalytic hydrogenation of functionalized nitroarenes: An Update/ H. Blaser, H. Steiner, and M. Studer //ChemCatChem. 2009. V.1. P. 210-221.
- 75. Нгуен, Тхи Тху Ха. Влияние количества скелетного никеля на скорости реакций гидрогенизации промежуточных продуктов восстановления нитробензола/ Тхи Тху Ха Нгуен, А.А. Меркин, А.Р. Латыпова, О.В. Лефедова // Известия вузов. Химия и химическая технология.—2014. Т. 57.— Вып. 2. С.55-58.
- 76. Rover, M.R. Stabilization of bio-oils using low temperature, low pressure hydrogenation/ M.R. Rover, P.H. Hall, P.A. Johnston, R.G. Smith, R.C. Brown // Fuel. 2015. V. 153. P. 224-230.
- 77. Поздеев, В.А. Гидрирование фенола, 2-циклогексилиденциклогексанона и метиловых эфиров непредельных карбоновых кислот в присутствии Pd, Ni, Cr, Co и Мо содержащих катализаторов: дис. канд. хим. наук. 02.00.13/ В.А. Поздеев Самара, 2012. 138 с.
- 78. Марч, Дж. Органическая химия в 4 томах Перевод с англ.яз/ Дж. Марч М.: Мир, 1987. Т.1. 231 с. ISBN -10: 0-471-72091-7, ISBN-13: 978-0-471-72091-1.
- 79. Пат. 2372988 Российская Федерация, МПК 7 В 01 J 29/40. Катализатор для превращения алифатических углеводородов C2-C12 и/или алифатических кислородосодержащих соединений C1-C12, способ его получения и способ

- получения высокооктанового бензина или ароматических углеводородов / Общество с ограниченной ответственностью «Синтон»; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Синтон» . № 2008108188/04; заявл. 04.03.2008; опубл. 20.11.2009. Бюл. 32.
- 80. Пат. 2362796 Российская Федерация, МПК 7 С10 G 11/05. Способ получения моторных топлив/ Смирнов В. К., Ирисова К. Н., Барсуков О. В., Кузнецов А.С.; заявитель и патентообладатель ООО "Компания КАТАХИМ". № 2008121446/04; заявл. 29.05.2008; опубл. 27.07.2009. Бюл. 21.
- 81. Shahid, G. / IR spectra and the structures of the chemisorbed species resulting from the adsorption of the linear butenes on a Pt/SiO2 catalyst. Part 1. Temperature dependence of the spectra / G. Shahid, N. Sheppard // J. Chem. Soc. Faraday Trans.-1994.- V. 90. N. 3. P.507-511.
- 82. Barbov, A. V. Effects of the nature and composition of the solvent on the thermodynamic characteristics of the individual forms of hydrogen adsorbed on the surface of porous nickel / A.V. Barbov, M.V. Shepelev, D.V. Filippov, M.V. Ulitin // Russian Journal of Physical Chemistry A. -2010. T.84. No.9. C.1605-1610.
- 83. Barbov A.V. The heats of hydrogen adsorption on Raney nickel from aqueous-organic solvents with acid and base admixtures / A.V. Barbov, S.V. Denisov, M.V. Ulitin, P.O. Korosteleva //Russian Journal of Physical Chemistry A. -2007. -T. 81. N₂. 2. C. 272-276.
- 84. Бонд, Д.К. Механизм каталитической гидрогенизации непредельных углеводородов на переходных металлах / Д.К. Бонд, П.Б. Уэлс // Сб. Катализ. Физико-химия гетерогенного катализа. М.: Мир, 1987. С. 351-473.
- 85. Blaser, H. U., Siegrist, U., Steiner, H., Studer, M. Aromatic Nitro Compounds / R.A. Sheldon, H. V. Bekkum, Fine chemicals through heterogeneous catalysis. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2001. P. 389-405.
- 86. Wen, F. Kinetics of 2-chloro-6-nitrotoluene hydrogenation on palladium/Carbon Catalyst without Inhibitors / F. Wen, Y.F. Zhu, X.N. Li //Advanced Materials Research.

 Trans. Tech. Publications, 2012. T. 487. C. 107-110.

- 87. Motoyama, Y. Platinum nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanofibers as efficient poisoning catalysts for the hydrogenation of nitroarenes/Y. Motoyama, Y. Lee, K. Tsuji, S.H. Yoon, I. Mochida, H. Nagashima //ChemCatChem. − 2011. − T. 3. − №. 10. − C. 1578-1581.
- 88. Baumeister, P., Studer, M., Roessler, F. Selective hydrogenation of functionalized hydrocarbons/ G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 1997. –V. 5. P. 2186–2209.
- 89. Cardenas-Lizana, F. Ultra-selective gas phase catalytic hydrogenation of aromatic nitro compounds over Au/Al2O3/ F. Cardenas-Lizana, S. Gomez-Quero, M.A. Keane //Catalysis Communications. 2008. T. 9. N. 3. C. 475-481.
- 90. She, Y. Facile preparation of PdNi/rGO and its electrocatalytic performance towards formic acid oxidation / Y. She, Z. Lu, W. Fan, S. Jewell, M.K.H. Leung // Journal of Materials Chemistry: A. 2014. –V. 2. N. 11. P. 3894-3898.
- 91. Liu, H. Selective phenol hydrogenation to cyclohexanone over a dual supported Pd–Lewis acid catalyst / H. Liu, T. Jiang, B. Han, S. Liang, Y. Zhou // Science. 2009. V. 326. P. 1250-1252.
- 92. Li, H. High performance Pd nanocrystals supported on SnO₂- decorated graphene for aromatic nitro compound reduction / H. Li, S. Gan, D. Han, W. Ma, B. Cai, W. Zhang, Q. Zhang, L. Niu // Journal of Materials Chemistry: A. 2014. V. 2. P. 3461-3467.
- 93. Del Angel, G. Selective hydrogenation of carvone on Pt and Pt-Au catalysts/ G. Del Angel, R. Melendrez, V. Bertin, J.M. Dominguez, P. Marecot, J. Barbier //Studies in Surface Science and Catalysis. 1993. T. 78. C. 171-178.
- 94. Braden, R., Knupfer, H., Hartung, S. Process for the preparation of unsaturated amino compounds: U.S. Pat. 4,002,673 to Bayer AG, 1977.
- 95. Corma, A. Chemoselective hydrogenation of nitro compounds with supported gold catalysts / A. Corma, P. Serna // Science. 2006. V. 313. P. 332-333.
- 96. Onopchenko, A. Selective catalytic hydrogenation of aromatic nitro groups in the presence of acetylenes. Synthesis of (3-aminophenyl) acetylene via hydrogenation of (3-aminophenyl)

- nitrophenyl) acetylene over cobalt polysulfide and ruthenium sulfide catalysts / A. Onopchenko, E.T. Sabourinand, C.M. Selwitz. //The Journal of Organic Chemistry. 1979. T. 44. N. 21. C. 3671-3674.
- 97. Claus, P. Heterogeneously catalysed hydrogenation using gold catalysts / P. Claus //Applied Catalysis A: General. 2005. T. 291. N. 1. C. 222-229.
- 98. Molnár, Á. Hydrogenation of carbon—carbon multiple bonds: chemo-, regio-and stereo-selectivity / A. Molnar, A. Sárkány, M. Varga //Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2001. T. 173. N. 1. C. 185-221.
- 99. Vigdorovich, V.I. Various forms of adsorbed hydrogen and their role in the hydrogen evolution reaction and hydrogenation of metallic phases in electrolyte solutions / V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova // Protection of Metals. 2007. T. 43. N. 7. C. 628-636.
- 100. Петрий, О.А. Электрохимия межфазных границ / О.А. Петрий, Г.А. Цирлина //Вестн. РФФИ. 2003. № 4. С. 35-64.
- 101. Kresse, G. First-principles study of the adsorption of atomic H on Ni (111),(100) and (110) / G. Kresse, J. Hafner //Surface science. 2000. T. 459. N. 3. C. 287-302.
- 102. Bartholomew, C.H. Hydrogen adsorption on supported cobalt, iron, and nickel / C.H. Bartholomew // Catalysis Letters. 1990. T. 7. N. 1-4. C. 27-51.
- 103. Темкин, О.Н. Каталитическая химия /О.Н. Темкин // Соросовский Образовательный Журнал. Химия. 1996. № 1. С. 57–65.
- 104. Inoue, M. Two Step Adsorption Process of Hydrogen on Ni (111) Surface / M. Inoue, K. Ueda // Japan Journal of Applied Physics. -1986. -V.25. N. 6. P. 802-806.
- 105. Афинеевский, А.В. Влияние состава среды на селективность дезактивации скелетного никелевого катализатора / А.В. Афинеевский, М.В. Лукин, Д.А. Прозоров // Российский химический журнал. 2016 Т. LX. № 2. С. 33-38
- 106. Fouilloux, P. The nature of raney nickel, its adsorbed hydrogen and its catalytic activity for hydrogenation reactions (review) / P. Fouilloux //Applied Catalysis. 1983. T. 8. N. 1. C. 1-42.

- 107. Боранбаева, М.М. / Исследование адсорбционных и каталитических свойств многокомпонентных катализаторов на основе Ni-Al сплава при гидрогенизации динитродифенилового эфира// Сб. Матер. конф. молодых ученых хим. фак. МГУ. М.: МГУ, 1988.- С. 95-98.
- 108. Bromfield, T. C.The effect of sulfide ions on a precipitated iron Fischer–Tropsch catalyst / T. C. Bromfield, N. J. Coville // Applied Catalysis A: General. 1999. T. 186. N. 1. C. 297-307.
- 109. Трунов, А.А. Термодинамические закономерности процесса адсорбции малеата натрия на скелетном никеле из водных растворов в условиях реакции жидкофазной гидрогенизации: дис. канд. хим. наук. 02.00.04 / А.А. Трунов Иваново, 1999. 122 с.
- 110. Gilbert, L. Solvent effects in heterogeneous catalysis: Application to the synthesis of fine chemicals / L. Gilbert, C. Mercier //Studies in Surface Science and Catalysis. 1993. T. 78. C. 51-66.
- 111. Blaser, H. U. Enantioselective hydrogenation of α -ketoesters with cinchonamodified platinum catalysts: Effect of acidic and basic solvents and additives / H.U. Blaser, H.P. Jalett, J. Wiehl //Journal of molecular catalysis. 1991. T. 68. N. 2. C. 215-222.
- 112. Bertero, N. M. Solvent effect in the liquid-phase hydrogenation of acetophenone over Ni/SiO2: a comprehensive study of the phenomenon / N.M. Bertero, A.F. Trasarti, C.R. Apesteguía, A.J. Marchi //Applied Catalysis A: General. 2011. T. 394. N. 1. C. 228-238.
- 113. Моисеев, И.И. Металлокомплексный катализ окислительных реакций: принципы и проблемы / И.И. Моисеев, М.Н. Варгафтик // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 12. С. 1931-1959.
- 114. Аникеев, П.К., Валитов Н.Х., Панченко Г.М.// Кинетика и катализ. 1975. Т.16. –№ 2. С. 544.
- 115. Комаров, С.А. Исследование кинетических закономерностей процессов каталитического восстановления и гидрирования в смешанном растворителе

- пропанол-2-вода на никеле Ренея: дисс. канд. хим. наук. 02.00.04/ С.А. Комаров Иваново. 1978. 168 с.
- 116. Гостикин, В.П. Влияние растворителя на скорость гетерогеннокаталитических реакций гидрогенизации /В.П. Гостикин // Вопросы кинетики и катализа. – сб.: Иваново, 1985. – С. 3-9.
- 117. Филиппов, Д.В., Барбов, А.В. Адсорбция водорода на катализаторах жидкофазной гидрогенизации и кислотно-основные свойства гетерогенных систем / рК спектроскопия: от теории к практике // коллект. монография авторов, Институт Химии Коми НЦ УрО РАН Сыктывкар, 2015. С.74-131.
- 118. Shorthouse, L.J. Propan-2-ol on Ni (111): identification of surface intermediates and reaction products / L.J. Shorthouse, A.J. Roberts, R. Raval // Surface Science 2001. –V. 480. –P. 37-46.
- 119. Mawlawi, D.Al. Interaction of alcohols with evaporated metal films. Part 1.— Adsorption and decomposition of methanol on metal films of nickel, palladium and aluminium / D.Al.-Mawlawi, J.M. Saleh // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part1. 1981. V. 77. P. 2965-2976.
- 120. Geboers, J. Densification of biorefinery schemes by H-transfer with Raney Ni and 2-propanol: A case study of a potential avenue for valorization of alkyl levulinates to alkyl γ -hydroxypentanoates and γ -valerolactone / J. Geboers, X. Wang, A.B.D. Carvalho and R. Rinaldi // J. Mol. Catal. A: Chem. 2014. V. 388-389. P. 106-115.
- 121. Singh, U.K. Deactivation of heterogeneous hydrogenation catalysts by alcoholic solvents / U.K. Singh, S.W. Krska and Y.K. Sun // Org. Proc. Res. Dev. 2006. V. 10. P. 1153-1156.
- 122. Виноградов, С.В. Закономерности процесса параллельного дегидрирования растворителя в условиях жидкофазной гидрогенизации: автореф. дис. канд. хим. наук. 02.00.04/ С.В. Виноградов Иваново, 1998. 16 с.
- 123. Кротов, А.Г. Влияние бинарного растворителя 2-пропанол-вода на кинетические закономерности гидрогенизации 4-аминоазобензола / А.Г. Кротов, О.В. Лефёдова // Журн. физ. химии 2002. Т. 76. № 6. С. 1048-1051.

- 124. Ажигалиев, К.Г. Влияние добавок 1,4-фенилендиамина на кинетические закономерности гидрогенизации 4-нитроанилина / К.Г. Ажигалиев, О.В. Лефедова, М.В. Улитин // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 2. С. 321-235.
- 125. Холодкова, Н.В. Структурные характеристики и активность промотированных никелевых катализаторов, полученных механическим сплавлением / Н.В. Холодкова, И.Н. Базанова, В.П. Гостикин, Г.В. Голубкова, М.В. Лукин // Журн. физ. химии. − 2004 − Т. 78 № 11. − С. 1991 -1995.
- 126. Лукин, М.В. Влияние кислотно-основных свойств среды на термохимические характеристики процессов адсорбции водорода поверхностью пористых никелевых катализаторов: дис. канд. хим. наук. 02.00.04./ М.В. Лукин Иваново, 2001. 127 с.
- 127. Бесков, В.С. Общая химическая технология: учебник для вузов / В.С. Бесков.- М.: ИКЦ «Академкнига», 2005.- 452 с.
- 128. Томас, Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы Пер. с англ. / Под ред. А.М. Рубинштейна. М.: Мир, 1973. 386 с.
- 129. Siegrist, U., Baumeister, P., Blaser, H.U., Studer M. The selective hydrogenation of functionalized nitroarenes: new catalytic systems / F. Herkes, Catalysis of Organic Reactions. Chem. Ind.: New York, Marcel Dekker 1998. V. 75. C. 207-219.
- 130. Сеттерфилд, Ч. Практический курс гетерогенного катализа Пер. с англ./ Под ред. А. Л. Клячко и В. А. Швеца М.: Мир, 1984. 520 с.
- 131. Mori, A. Pd/C-catalyzed chemoselective hydrogenation in the presence of diphenylsulfide / A. Mori, Y. Miyakawa, E. Ohashi, T. Haga, T. Maegawa, H. Sajiki // Org. Lett. 2006. V. 8. N. 15. P. 3279-3281.
- 132. Гостикин, В.П. Влияние внутренней диффузии на скорость жидкофазных реакций восстановления и гидрирования / В.П. Гостикин, К.Н. Белоногов, Л.Г. Нищенкова // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19.— № 2. -С. 476-479.
- 133. Kukula, P. Preparation of tartaric acid modified Raney nickel catalysts: study of modification procedure / P. Kukula, L. Červený // Applied Catalysis A: General. 2001. T. 210. N. 1. P. 237-246.

- 134. Kukula, P. Effects of reaction variables on enantioselectivity of modified Raney nickel catalyst / P. Kukula, L. Červený // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2002. T. 185. N. 1. P. 195-202.
- 135. Haruna, N. Asymmetric hydrogenation of furan-containing ketones over tartaric acid-modified Raney nickel catalyst / N. Haruna, D. E. Acosta, S. Nakagawa, K. Yamaguchi, A. Tai // Heterocycles. 2004. T. 62. N. 1. C. 375-386.
- 136. Trimm, D.L. Deactivation and regeneration / G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 1997. V. 3. P. 1263-1282.
- 137. McCulloch, D.C. Catalytic Hydrotreating in Petroleum Refining / B. Leach, Applied Industrial Catalysis. New York: Academic Press, 1983. V. 1. P. 69-103.
- 138. Maxted, E.B. The Poisoning of Metallic Catalysts / E.B. Maxted // Adv. Catal. 1951. V. 3. P. 129-178.
- 139. Островский, Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов: математические модели и их применение / Н.М. Островский М.: Наука, 2001. 335 с.
- 140. Bartholomew, C.H. Mechanisms of catalyst deactivation / C.H. Bartholomew, H. Calvin //Applied Catalysis A: General. 2001. T. 212. N. 1. C. 17-60.
- 141. Хьюз, Р. Дезактивация катализаторов / Р. Хьюз М.: Химия, 1989. 280 с.
- 142. Nishimura, S. Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis. New York: Wiley-Interscience, 2001. C. 213-215.
- 143. Bartholomew, C.H. Sulfur poisoning of metals / C. H. Bartholomew, P. K. Agrawal, J. R. Katzer // Adv. Catal. 1982. V. 31. P. 135.
- 144. Rostrup-Nielsen, J. R. Promotion by poisoning / Catalyst Deactivation, C.H. Bartholomew, J.B. Butt. Amsterdam: Elsevier Science, 1991. –P. 85-101.
- 145. Bond, G.C. Active Phase-Support Interaction /G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 1997. V. 2. P. 752-770.
- 146. Yasumura, J. Study of Reney nickel catalysts by electron microprobe X-ray analyzer / J. Yasumura, I. Nakabayashi // Chem. Letters. 1972. N. 7. P. 511-514.

- 147. Lukin, M. V. Thermodynamic characteristics of hydrogen adsorbed on partially deactivated skeletal nickel catalyst in aqueous sodium hydroxide solutions / M.V. Lukin, D.A. Prozorov, M.V. Shepelev // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. T. 51. N. 3. C. 377-381.
- 148. Renouprez, A. J. The interaction between benzene and nickel. A neutron inelastic spectroscopy study / A.J. Renouprez, G. Clignet, H. Jobic // Journal of Catalysis. 1982. V. 74. N. 2. P. 296-306.
- 149. Maxted, E. B. The form of catalyst poisoning curves / E. B. Maxted // Transactions of the Faraday Society. 1945. V. 41. P. 406-410.
- 150. Прозоров, Д. А. Реакционная способность индивидуальных форм водорода, адсорбированного на поверхности скелетных никелевых катализаторов, в реакциях жидкофазной гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия: дис. канд. хим. наук. 02.00.04 / Прозоров Д.А. Иваново, 2010. 127 с.
- 151. Рогинский, С.З. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1979. 416 с.
- 152. Улитин, М.В. Реакции жидкофазной каталитической гидрогенизации в тонком органическом синтезе / М.В. Улитин, А.В. Барбов, О.В. Лефедова, В.П. Гостикин // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 62-72.
- 153. Burwell, R. L. Determination of Mechanism in Heterogeneous Catalysis / J.R. Anderson, M. Boudart, Catalysis: Science and Technology. Berlin, Springer, 1991. Chapter 1. V. 9. P. 1-85.
- 154. Нуреев, Р.М. Сольватация и скорость реакции гидрогенизации 4нитроанилина в водно-органических средах на никелевом катализаторе / Р.М. Нуреев, А.А. Комаров, О.В. Лефедова, М.В. Улитин // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53. – №. 4. – С. 15-19.
- 155. Меркин, А.А. Особенности кинетики гидрогенизации нитро- и нитрозогруппы замещенных бензолов на скелетном никеле в водных и водноспиртовых средах*/ А.А. Меркин, С.А. Комаров, О.В. Лефедова // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. Вып. 1. С. 3-19.

- 156. Нищенкова, Л.Г. / Л.Г. Нищенкова, Л.К. Филиппенко, Н.И. Волкова // Известия вузов Химия и хим. технол. 1985. Т.28, Вып. 9. С.51.
- 157. Дубинин, М. М. Поверхность и пористость адсорбентов / М.М. Дубинин //Успехи химии. 1982. Т. 51. №. 7. С. 1065-1074.
- 158. Пальм, В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1967. – 356 с.
- 159. Азотсодержащие соединения Пер. с англ. / Под. ред. И.О. Сазерленда. М.: Химия, 1976. Т. 3. 736 с.
- 160. Комаров, С.А. О влиянии состава смешанного растворителя на кинетические параметры процесса восстановления / С.А. Комаров, В.П. Гостикин, К.Н. Белоногов // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 8. С. 1937-1940.
- 161. Вайсбергер, А. Органические растворители / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр. М.: Изд-во иностранной литературы, 1958. С. 518.
- 162. Карякин, Ю.В. Чистые химические вещества / Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов.— М.: Химия, 1974. С. 217.
- 163. Справочник химика / Под. ред. Никольского Б.П.– Л.: Химия, 1965.– т.3.– с.316–320.
- 164. Улитин, М.В. Пористый никель как катализатор реакций жидкофазной гидрогенизации / М.В. Улитин, А.В. Барбов, В.Г. Шалюхин, В.П. Гостикин // Журн. прикл. химии. 1993.– Т.66. \mathbb{N} 2. С. 497-505.
- 165. Савелов, А.И. О пирофорности никелевых катализаторов Ренея / А.И. Савелов, А.Б. Фасман, А.И. Ляшенко, О.И. Юскевич, Т.А. Ходарева // Журн. физ. химии. -1988. -Т. 62. № 11. С. 3102-3104.
- 166. Барбов, А.В. Термохимическое определение теплот адсорбции водорода на пористом никеле из неводных растворов: дис. канд. хим. наук. 02.00.04/ А.В. Барбов Иваново, 1994. 120с.
- 167. Барбов, А. В. Термодинамика адсорбции водорода на поверхности пористого никеля / А.В. Барбов, М.В. Улитин, Ю.Д. Панкратьев, С.А. Логинов // Журнал физической химии. 1997. Т. 71. № 2. С. 329-333.

- 168. Нищенкова, Л.Г. Активность никелевых катализаторов, полученных из интерметаллида Ni_2Al_3 / Л.Г. Нищенкова, В.Ф. Тимофеева, В.П. Гостикин [и др.] // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1984.—Т. 27.— Вып. 6.— С. 673—676.
- 169. Сокольский, Д.В., Дорфман, Я.Н. Координация и гидрирование на металлах.-Алма-Ата: АН Каз. ССР, 1975. – 216 с.
- 170. Birkenstock, U. Surface Analysis of Catalysts / U. Birkenstock, R. Holm, B. Rfinfandt, S. Storp // J. Catal. 1985. V. 93 N. 1. P. 55-62.
- 171. Ключников, Ю.Ф. Дифрактометрическое изучение структуры никелевых катализаторов / Ю.Ф.Ключников, А.Б. Фасман, И.А. Сапунов [и др.] // Журн. прикл. химии. 1971. Т. 44. № 5 С. 1009 1015.
- 172. Ягупольская, Л.Н. Влияние структуры никеля на адсорбцию молекулярного и атомарного водорода / Л.Н. Ягупольская, В.А. Лавренко, А.А. Чеховский, И.Н. Францевич Сб.: Докл. АН СССР, 1976. Т. 227. № 2. С. 411 413.
- 173. Тупицин, И.Ф. Исследование процессов обезводороживания скелетного никелевого катализатора. / И.Ф. Тупицин, И.П. Твердовский // Журн. физ. химии.-1958. Т. 32. № 2. С.349-354.
- 174. А.с. СССР 1664398. Способ удаления остаточного алюминия из скелетного никелевого катализатора / В.П. Гостикин, М.В. Улитин, А.В. Барбов; заявитель и патентообладатель ИХТИ. № 4745353/04; заявл. 22.08.89; опубл. 23.07.91. Бюл. 27.
- 175. Гостикин, В.П. Исследование кинетики жидкофазных каталитических реакций в стационарных и нестационарных условиях / В.П. Гостикин // Сб.: Кинетика-Мат. 3-ей Всерос. конф. Калинин, 1980. Т. 1. С. 107-114.
- 176. Афинеевский, А.В. Кинетика гидрогенизации малеата натрия на никелевых катализаторах в водной среде/ А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров, Т.Ю. Осадчая, М.В. Лукин// Известия вузов. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. Вып. 11. С. 40–44.
- 177. Осадчая, Т.Ю. О возможности применения рентгенофазового анализа

- для исследования пирофорных систем, на примере скелетного никеля / Т.Ю., Осадчая, А.А. Ильин, А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров, Р.Н. Румянцев, М.В. Лукин //Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2015. -Т. 58. Вып. 2. С. 82-83.
- 178. Rodella, C. B. Textural and structural analyses of industrial Raney nickel catalyst / C. B. Rodella // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2008. T. 47. N. 22. C. 8612-8618.
- 179. Кузнецов, В.В., Тростин, В.Н., Федотова, М.В., Смирнов, П.Р. Достижения и проблемы теории сольватации: Структурно-термодинамические аспекты. Глава 4. Коллективная монография. М.: Наука, 1998. 247 с.: ил. (Серия "Проблемы химии растворов").
- 180. Ekström, T. The use of X-ray diffraction peak-broadening analysis to characterize ground Al2O3 powders / T. Ekström, C. Chatfield, W. Wruss, M. Maly-Schreiber // Journal of Materials Science. 1985. V. 20. N. 4. P. 1266–1274.
- 181. Осадчая, Т.Ю., Каталитические свойства модифицированного скелетного никеля в реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола / Т.Ю., Осадчая, А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров, М.В. Лукин // Известия вузов. Химия и химическая технология. -2015. Т. 58. Вып. 3. С. 26-31.
- 182. Лукин, М.В. Зависимость термодинамических характеристик форм водорода, адсорбированных на поверхности пористого никеля от степени дезактивации / М.В. Лукин, Д.А. Прозоров, М.В. Улитин, М.В. Шепелев // Журн. физ. хим. 2013. Т. 87. № 7. С. 1113-1117.
- 183. Буданов, В.В., Макаров С.В. Химия серосодержащих восстановителей: Ронгалит, дитионит, диоксид тиомочевины. Москва: Химия, 1994. 140 с. ISBN 5-7245-0736-6.
- 184. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Никитина Ю.С., Петровой Н.С. М.: Изд. МГУ. 1990. С. 93-106.
- 185. Нгуен, Тхи Тху Ха. Кинетика реакций гидрогенизации бензолов, содержащих нитро-, нитрозо-, азокси- и азо-группы, в водных растворах 2-пропанола на

- скелетном никеле: дис. канд. хим. наук. 02.00.04 / Тхи Тху Ха Нгуен Иваново, 2013 164 с.
- 186. Neri, G. Catalytic hydrogenation of 2,4-dinitrotoluene over a Pd/C catalyst: identification of 2-(hydroxyamino)-4-nitrotoluene (2HA4NT) as reaction intermediate / G Neri, M.G. Musolino, E. Rotondo, S.J. Galgagno // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 1996. T. 111. N. 3. C. 257-260. Mol. Catal. A, 111, 1996, p. 257—260.
- 187. Сарур, Имад. Кинетика и термодинамика реакций сульфитных соединений с альдегидами: дис. канд. хим. наук. 02.00.04 / Имад Сарур Иваново, 1998. –103 с.
- 188. Поленов, Ю.В. Физико-химические закономерности гомогенных и гетерогенных редокс-реакций с участием производных сульфиновых кислот: дис. докт. хим. наук. 02.00.04 /Ю.В. Поленов Иваново, 2003. -281с.
- 189. Смирнова, И.В. Дезактивация поверхности никелевого катализатора в результате гидрогенизации нитрофенолов / И.В. Смирнова, М.П. Немцева, О.В. Лефёдова // Сб.: науч. семинара «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбция». Плес, 2009. С. 91-93.
- 190. Balbolov, E. Kinetics of hydrogenation of 1,2-epoxycyclododeca-5,8-diene on palladium catalysts / E. Balbolov, M. Filodska, K. Kurtev / J. Mol. Catal. 1991. V. 69 N. 1. P. 95-103.
- 191. Немцева, М.П. Кинетические закономерности процесса жидкофазной гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола: дис. канд. хим. наук. 02.00.04 / М.П. Немцева Иваново, 1998. 161 с.
- 192. Осадчая, Т.Ю. Особенности кинетики реакции гидрогенизации 4нитротолуола на скелетном никеле в нестационарных условиях / Т.Ю. Осадчая, А.А. Федорова, Д.А. Прозоров, О.В. Лефедова // Известия вузов. Химия и химическая технологимя. - 2013. - Т. 57. – Вып. 6. - С.64-68.
- 193. Дорохов, В.Г. Жидкофазное гидрирование ароматических нитросоединений в безградиентном проточном режиме / В.Г. Дорохов, В.И. Савченко // Кинетика и катализ. -1991. T.32 № 1. C. 60-65.

- 194. Пат. 2169728 Российская Федерация, МПК 8С С 07 С 211/46, С 07 С 209/36. Способ жидкофазного восстановления ароматических нитросоединений в реакторе с жестким ячеистым катализатором/ Вавилов Н.И., Збарский В.Л., Козлов А.И., Лукин Е.С., Мизгунова Е.Н., Федотов П.И.; заявитель и патентообладатель Козлов А.И. № 99125265/04; заявл. 19.01.2000; опубл. 27.06.2001.
- 195. Тацитов В.И., Попов Л.К., Гостикин В.П. Кинетика восстановления 2,4-динитротолуола водородом в жидкой фазе на никеле Ренея / В.И. Тацитов, Л.К. Попов, В.П. Гостикин // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1989. Т. 32. Вып. 10. С. 43-47.
- 196. Смирнова, И.В. Кинетика реакций гидрогенизации изомеров нитробензойной кислоты и нитрофенола на скелетном никелевом катализаторе в водно-спиртовых средах: дис. канд. хим. наук. 02.00.04 / И.В. Смирнова 2011, 138 с.
- 197. Шаронов, Н.Ю. Состояние поверхностных слоев скелетного никеля в процессах адсорбции стирола, ацетона и анилина в условиях реакций жидкофазной гидрогенизации. / Н.Ю. Шаронов, М.В. Улитин, М.А. Буданов // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52 Вып. 4. С. 11-14.
- 198. Osadchaya, T.Yu. Composition and structure of pyrophoric nickel catalysts according to x-ray diffraction data / T.Yu. Osadchaya, A.V. Afineevskii, D.A. Prozorov, S.P. Kochetkov, R.N. Rumyantsev, M.V. Lukin // Russian Journal of Physical Chemistry A. -2017 T.91, No. 1, C. 34-39.
- 199. Романенко, Ю.Е. Кинетика и модели гидрогенизации фенилгидроксиламина и азобензола на никелевых катализаторах в водных растворах 2-пропанола /Ю.Е.Романенко, А.А. Меркин, А.А. Комаров, О.В. Лефедова //Журн. физ. химии. 2014. —Т. 88. -№ 7-8. С. 1140.
- 200. Осадчая, Т.Ю. Изучение структуры приповерхностных слоев пирофорных скелетных катализаторов малоугловым рентгеноструктурным анализом/ Т.Ю. Осадчая, А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров, М.В. Лукин, В.В.

- Кузнецов// Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы адсорбции и катализа»: тез. докл. Плес, 2016. С. 369.
- 201. Курунина, Г.М. Жидкофазное гидрирование ароматических нитросоединений на каталитических системах, содержащих Pd (Pt) и оксиды редкоземельных элементов: дисс. канд. хим. наук. 05.17.04/ Г.М. Курунина Волгоград, 2014, 146 с.
- 202. Znak, L., Zieliński J. Effect of support on hydrogen adsorption/desorption on nickel / L.Znak, J. Zieliński // Appl. Catal. A: General. 2008. V. 324. P. 268.
- 203. Фасман, А.Б. Химический и фазовый составы поверхности и объема непирофорных никелевых катализаторов Ренея /А.Б. Фасман, Е.В. Леонард, Е.А. Вишневский // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 6. С. 1401–1403.
- 204. Осадчая, Т.Ю. Подходы к управлению селективностью никельскелетного катализатора в реакции гидрогенизации смеси органических соединений, содержащих двойную связь углерод-углерод и нитро-группу/Т.Ю. Осадчая, А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров, М.В. Лукин//Всероссийская конференция с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности»: тез.докл. Москва-Клязьма, 2015. С. 152.
- 205. Осадчая, Т.Ю. Контроль адсорбционных и каталитических свойств катализаторов гидрогенизации на основе никеля/ Т.Ю. Осадчая, А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров // Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы адсорбции и катализа»: тез. докл. Плес, 2016. С. 375.
- 206. Набиулин, В.В. Адсорбционная деформация микропористого углеродного адсорбента AP-В при адсорбции н-гексана / В.В. Набиулин, А.А. Фомкин, А.В. Твардовский// Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 11. С. 2100-2104.
- 207. Потапов, С.В. Деформация микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции криптона / С.В. Потапов, А.В. Школин, А.А. Фомкин // Коллоидный журнал. 2014. Т. 76. № 3. С. 382-388.
- 208. Темкин, М. И. Об основаниях мультиплетной теории гетерогенного катализа АА Баландина / М. И. Темкин //Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. №. 3. С.

533-546.

- 209. Т.Ю. Изучение Осадчая, влияния окисления на структуру приповерхностных слоев пирофорных скелетных катализаторов малоугловым рентгеноструктурным анализом/ Т.Ю. Осадчая, A.B. Афинеевский, Д.А. Прозоров, В.В. Кузнецов// Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы адсорбции и катализа»: тез. докл. -Плес, 2016. - С. 373.
- 210. Янушкевич, К.И. Твердые растворы монохалькогенидов 3d металлов / К.И. Янушкевич // Национальная академия наук Беларуси. Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр национальной академии наук Беларуси по материаловедению». Мн.: Изд.центр, 2009. 230 с.
- 211. Осадчая, Т.Ю. Величины адсорбции 4-нитротолуола на скелетном никеле и модифицированном катализаторе в водных растворах 2-прпанола/ Т.Ю. Осадчая, А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров, М.В. Лукин// V Научная конференция «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции»: тез. докл. Плес, 2014. С. 93.
- 212. Осадчая, Т.Ю. Влияние адсорбции 4-аминотолуола на кинетику жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола/ Т.Ю. Осадчая, А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров, М.В. Лукин// Всероссийская конференция с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности»: тез. докл. Москва-Клязьма, 2014. С. 113.
- 213. Osadchaya, T.Yu. Modification of skeletal nickel surfaces on effects of hydrogenation for adsorption behavior of p-nitrotoluene/ T.Yu. Osadchaya, A.V. Afineevskii, D.A. Prozorov, M.V. Lukin// 12th European Congress on Catalysis EuropaCat-XII: тез. докл. Казань, 2015. С. 1554.
- 214. Прозоров, Д.А., Метод региональных скоростей в кинетике реакций жидкофазной гидрогенизации/ Д.А. Прозоров, М.В. Лукин // Вестник Тверского ун-та. 2013. №15. С. 168-174.
- 215. Осадчая, Т.Ю. Сульфидирование поверхности скелетного никеля как способ регулирования активности катализатора в реакции жидкофазной

- гидрогенизации 4-нитротолуола/ Т.Ю. Осадчая, А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров, М.В. Лукин// II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» [Электронный ресурс], ИК СО РАН: тез. докл. Новосибирск: Институт катализа СО РАН Самара, 2014. Т. 2. С. 34.
- 216. Барбов, А. В. Влияние состава бинарного растворителя этанол-вода на теплоты адсорбции водорода на пористом никеле / А.В. Барбов, М.В. Улитин // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 11. С. 2041-2043.
- 217. Осадчая, Т.Ю. Влияние растворителя на кинетику реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола при атмосферном давлении водорода/ Т.Ю. Осадчая, А.А. Федорова// Региональная студенческая конференция «ДНИ НАУКИ 2013 «Фундаментальные науки специалисту нового века»: тез. докл. Иваново, ИГХТУ, 2013. С. 225.
- 218. Осадчая, Т.Ю. Кинетические параметры жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола при атмосферном давлении/ Т.Ю. Осадчая, А.А. Федорова// Всероссийская конференция и школа для молодых ученых и специалистов «Функциональные полимерные и композитные материалы и изделия для промышленности и атомной техники: достижения, проблемы, перспективы применения»: тез. докл. Москва-Бекасово, 2013. С. 16
- 219. Осадчая, Т.Ю. Влияние сольватации 4-нитротолуола на кинетику реакции гидрогенизации на скелетном никеле/ Т.Ю. Осадчая, А.А. Федорова, О.В. Лефедова, Д.А. Прозоров// IV Всероссийский семинар «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции»: тез. докл. Плес, 2013. С. 40.
- 220. Осадчая, Т.Ю. Влияние состава растворителя на кинетические характеристики гидрогенизации 4-нитротолуола/ Т.Ю. Осадчая, А.А. Федорова// Всероссийская конференция молодых ученых и специалистов, аспирантов, студентов и учащихся атомградов России «Научный потенциал молодежи в развитии атомной промышленности России»: тез. докл. Обнинск, 2013. С. 245.
- 221. Осадчая, Т.Ю. Кинетика реакции жидкофазной гидрогенизации 4нитротолуола/ Т.Ю. Осадчая, Д.А. Прозоров// VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии

- «Менделеев-2014»: тез. докл. Санкт-Петербург, 2014. С. 298.
- 222. Лукин, М.В. Влияние концентрации адсорбционных нанокомплексов на каталитическую активность скелетного никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации малеата натрия в водно-органических средах / М.В. Лукин, А.В. Афинеевский // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. №49. С. 451-454.
- 223. Крестов, Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. / Г.А. Крестов. Л.: Химия, 1973. 180 с.
- 224. Трунов, А.А. Теплоты и изотермы адсорбции малеата натрия на скелетном никеле из водных растворов в условиях реакции гидрогенизации / А.А. Трунов, М.В. Улитин, О.В. Лефедова, А.В. Барбов // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 12. С. 2207-2210.
- 225. Afineevskii, A.V. Selective Blockage of the Catalyst Active Sites for the Hydrogenation of Various Functional Groups over Raney Nickel and Nickel Supported on Silica. / A.V. Afineevskii, T.Yu. Osadchaia, D.A. Prozorov, M.V. Lukin // Trends in Green Chem. 2016. –V. 2. –N. 1-3.
- 226. Осадчая, Т.Ю. Кинетика гидрогенизации смеси 4-нитротолуола и диэтилового эфира малеиновой кислоты на модифицированном скелетном никеле / Т.Ю., Осадчая, А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров, М.В. Лукин // Сб.: V Межд. конф. «Химическая термодинамика и кинетика». Великий Новгород, 2015. С. 158
- 227. Ахметов, Б. В. Физическая и коллоидная химия / Б.В. Ахметов, Ю.П. Новиченко, В.И. Чапурин. Л.: Химия, 1986. С. 305.
- 228. Бесков, С. Д. Техно-химические расчеты / С.Д. Бесков. М.: Рипол Классик, 2013. С. 165.
- 229. Кулакова, И.И. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. Часть 1. Основы катализа / И.И. Кулакова, Г.В. Лисичкин. М.: Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, 2014. –112с.
- 230. Швалёв, Ю. Б. Общая химическая технология. Химические процессы и реакторы: учебное пособие. / Ю.Б. Швалёв, В.В. Коробочкин. Томск: Изд-во ТПУ, 2008. 180 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

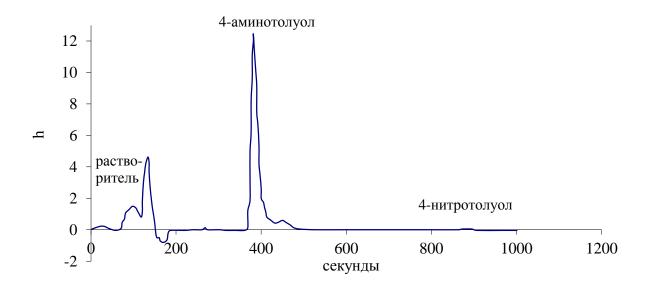


Рис.1. Хроматограмма продуктов гидрирования 4-нитротолуола на никель-скелетном катализаторе после поглощения $13 \cdot 10^{-3}$ моль водорода: $n_{4-\text{HT}} = 4,8 \cdot 10^{-3}$ моль/гNi, $m_{\text{kat}} = 0,50 \pm 0,01$ г, $x_2 = 0,68$, T = 313 K.

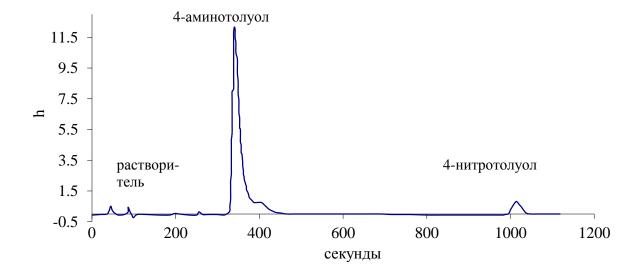


Рис.2. Хроматограмма продуктов гидрирования 4-нитротолуола на модифицированном никельскелетном катализаторе после поглощения $12\cdot10^{-3}$ моль водорода: $n_{4-\text{HT}}=4,8\cdot10^{-3}$ моль/гNi, $m_{\text{kat}}=0,50\pm0,01$ г, $x_2=0,073$, T=303 K, $CNa_2S=0,025$ ммоль/гNi.

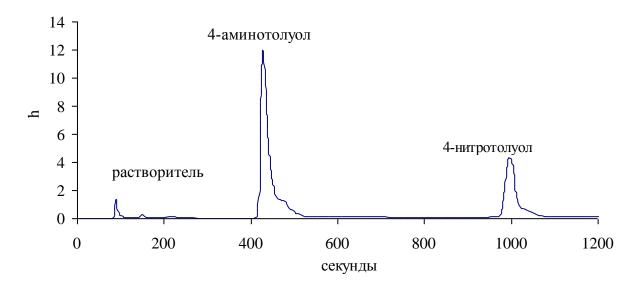


Рис.3. Хроматограмма продуктов гидрирования 4-нитротолуола на модифицированном никельскелетном катализаторе после поглощения $7,0\cdot10^{-3}$ моль водорода: $n_{4-HT}=4,8\cdot10^{-3}$ моль/гNi, $m_{kat}=0,50\pm0,01$ г, $x_2=0,073$, T=303 K, $CNa_2S=1$ ммоль/гNi.

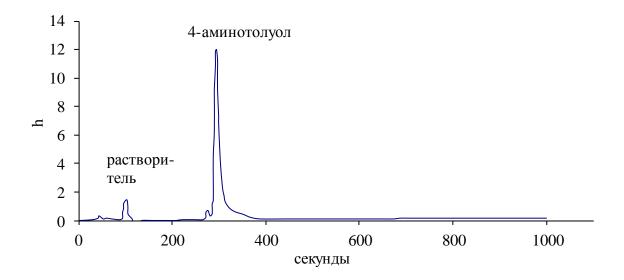


Рис.4. Хроматограмма продуктов гидрогенизации смеси 4-нитротолуола и диэтилового эфира малеиновой кислоты (ДЭМК) на никель-скелетном катализаторе после поглощения $14,4\cdot10^{-3}$ моль водорода: $n_{4-\text{нт}}=2,4\cdot10^{-3}$ моль/гNi, $n_{\text{ДЭМК}}=7,2\cdot10^{-3}$ моль/гNi, $m_{\text{kat}}=0,50\pm0,01$ г, $x_2=0,191$, T=303 K.

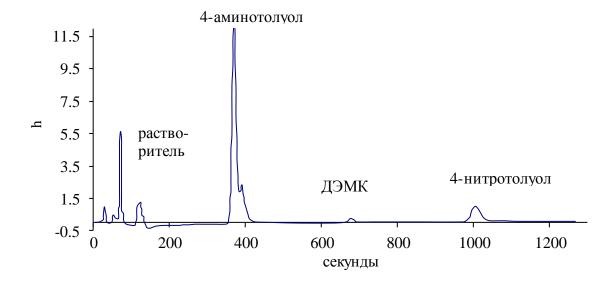


Рис.5. Хроматограмма продуктов гидрогенизации смеси 4-нитротолуола и диэтилового эфира малеиновой кислоты (ДЭМК) на никель-скелетном катализаторе после поглощения $8\cdot10^{-3}$ моль водорода: $n_{4\text{-HT}}=2,4\cdot10^{-3}$ моль/гNi, $n_{\text{ДЭМК}}=7,2\cdot10^{-3}$ моль/гNi, $m_{\text{kat}}=0,50\pm0,01$ г, $x_2=0,68$, T=303 K.