

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского»

На правах рукописи



Прозоров Дмитрий Алексеевич

**АДСОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НИКЕЛЯ В РЕАКЦИЯХ ЖИДКОФАЗНОЙ
ГИДРОГЕНИЗАЦИИ**

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора химических наук

Научный консультант: проф., д.х.н. Князев А.В.

Нижний Новгород – 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
Глава I. Особенности реакций жидкофазной гидрогенизации	14
1.1. Синтез и свойства катализаторов гидрогенизации на основе переходных металлов: строение и физико-химические свойства никелевых катализаторов	14
1.2. Состояния водорода адсорбированного на поверхности скелетных никелевых катализаторов в растворах	25
1.3. Взаимосвязь термодинамических характеристик процессов адсорбции водорода и скорости жидкофазных реакций гидрогенизации	38
1.4. Влияние каталитических ядов на реакционную способность индивидуальных форм адсорбированного водорода и кинетические характеристики реакций гидрогенизации	45
1.4.1. Гидрирование на сульфидированных катализаторах	59
1.4.2. Селективность дезактивации активных центров поверхности металлических катализаторов	65
1.5. Кинетические закономерности процессов жидкофазного восстановления кратных связей «углерод-углерод» и нитрогруппы на переходных металлах и катализаторах на их основе	66
1.5.1. Закономерности жидкофазной гидрогенизации органических соединений, содержащих кратные связи «углерод-углерод»	70
1.5.2. Закономерности жидкофазной гидрогенизации нитрогруппы	73
Глава II. Методики синтеза никелевых катализаторов, методы исследования и аппаратное оформление проведения реакций гидрогенизации	82
2.1. Используемые вещества и реактивы	82
2.2. Синтез катализаторов реакций гидрогенизации на основе никеля	83
2.2.1. Методы получения и физико-химические свойства скелетного и пористого никеля и меди	83
2.2.2. Методы получения и физико-химические свойства нанесенных катализаторов на основе никеля	88
2.3. Физико-химические методы анализа структуры и состава металлических катализаторов	94
2.4. Аппаратное оформление и методы проведения реакций жидкофазной гидрогенизации	96
2.4.1. Методика проведения кинетических экспериментов	102

2.4.2. Методы расчета наблюдаемых кинетических характеристик реакции жидкофазной гидрогенизации	103
2.5. Адсорбционно-калориметрический метод определения теплот реакций гидрогенизации и адсорбции водорода на металлах и катализаторах на их основе	104
2.5.1. Теоретические основы адсорбционно-калориметрического метода определения теплот адсорбции водорода на катализаторе из растворов	104
2.5.2. Калориметр для измерения теплот адсорбции водорода	106
2.5.3. Методика калориметрических измерений теплот реакций жидкофазной гидрогенизации газообразным водородом	110
2.5.4. Методика калориметрических измерений теплот адсорбции водорода в условии протекания реакции жидкофазной гидрогенизации	111
2.6. Определение максимальных величин адсорбции водорода	113
2.6.1. Метод обратного титрования для определения максимальных величин адсорбции водорода поверхностью никелевых катализаторов	115
2.6.2. Метод определения величин общего содержания водорода в системе и реакционно-способного водорода с помощью комплекса синхронного термического анализа и масс-спектрометрии	116
2.7. Методика экспериментального измерения количества восстановленного металла	117
Глава III. Реакционная способность индивидуальных форм адсорбированного водорода, связанного поверхностью никелевых катализаторов, в реакциях жидкофазной гидрогенизации	119
3.1. Теоретические основы определения реакционной способности индивидуальных форм водорода, адсорбированного на никелевых катализаторах, в реакциях жидкофазной гидрогенизации	119
3.2. Методика частичной контролируемой дезактивации активной поверхности каталитическими ядами	129
Глава IV. Структура и свойства катализаторов реакций гидрогенизации на основе никеля	143
4.1. Структурно-механические свойства скелетных никелевых катализаторов	143
4.1.1. Приготовление и помол Ni-Al сплава. Влияние размера частиц на активность	143

4.1.2. Подготовка образцов скелетных никелевых катализаторов для изучения структурно-механических свойств поверхности	156
4.1.3. Химический анализ состава объёма фазы катализатора	158
4.1.4. Исследование поверхности катализатора под слоем воды	158
4.1.5. Размер/активность/состав скелетного никелевого катализатора	159
4.1.6. Рентгеноструктурный анализ скелетного никелевого катализатора	167
4.2. Структурно-механические свойства нанесенных никелевых катализаторов	172
Глава V. Термодинамические характеристики процесса адсорбции водорода на никелевых катализаторах из растворов	179
5.1. Экспериментальное определение величин адсорбции индивидуальных форм водорода, связанного поверхностью скелетного никеля с помощью комплекса синхронного термического анализа и масс-спектрометрии	179
5.2. Теплоты реакции жидкофазной гидрогенизации малеата натрия водородом из газовой фазы на частично дезактивированном скелетном никелевом катализаторе	185
5.3. Теплоты адсорбции водорода на частично дезактивированном скелетном никелевом катализаторе	186
5.4. Термохимические характеристики процесса адсорбции водорода, связанного поверхностью частично дезактивированного скелетного никелевого катализатора	190
5.5. Термохимические характеристики процесса десорбции водорода, связанного поверхностью нанесенных никелевых катализаторов	201
Глава VI. Влияние условий проведения реакций гидрогенизации на кинетические закономерности процесса жидкофазного восстановления кратных связей «углерод-углерод» и нитрогруппы	206
6.1. Кинетические закономерности жидкофазного восстановления кратных связей «углерод-углерод» и нитрогруппы на скелетном никелевом катализаторе	206
6.1.1. Кинетика реакций гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия на частично дезактивированном скелетном никелевом катализаторе при атмосферном давлении водорода	206
6.1.2. Селективность дезактивации поверхности скелетного никеля сульфид-ионами в водных растворах гидроксида натрия	219
6.1.3. Влияние повышенного давления водорода на кинетические	221

закономерности восстановления кратных углеродных связей на скелетном никеле	
6.2. Кинетические закономерности жидкофазного восстановления кратных связей «углерод-углерод» и нитрогруппы на нанесенном никелевом катализаторе	229
6.2.1. Кинетика реакций гидрогенизации на частично дезактивированном нанесенном никелевом катализаторе при атмосферном давлении водорода	229
6.2.2. Устойчивость работы нанесённых никелевых катализаторов при их дезактивации сульфидом натрия	237
6.2.3. Каталитическая активность нанесённого никелевого катализатора при различных степенях дезактивации поверхности в реакциях восстановления ДЭМК при повышенном давлении водорода	244
6.2.4. Каталитическая активность нанесённого никелевого катализатора при различных степенях дезактивации поверхности в реакциях восстановления пропен-2-ол-1 газообразным водородом	251
Глава VII. Научно-обоснованные подходы к управлению селективностью реакций жидкофазной гидрогенизации на никелевых катализаторах	260
7.1. Параметры реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в реакции гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия	260
7.2. Контроль селективности каталитических систем на основе никеля для реакций жидкофазной гидрогенизации	271
7.2.1. Селективность и устойчивость никелевых катализаторов в реакции восстановления смеси изомеров моонитротолуола	273
7.2.2. Селективность и устойчивость никелевых катализаторов в реакции восстановления смеси соединений с кратными углеродными связями и нитрогруппой	277
7.2.3. Селективность и устойчивость модифицированных никелевых катализаторов в реакции восстановления олеиновой кислоты	281
7.3. Основные подходы к синтезу систем жидкофазной гидрогенизации с заданными каталитическими свойствами	283
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	286
ЛЕТЕРАТУРА	289
Приложения	328

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Создание научно-обоснованных подходов к синтезу катализаторов на основе переходных металлов является основной задачей большинства исследований, посвященных изучению реакций гидрогенизации, протекающих в жидких и газовых фазах, и имеют как фундаментальное, так и прикладное значение. Известно, что активность и селективность металлических катализаторов определяется фазовым составом и структурно-механическими свойствами поверхности, которые в свою очередь определяют адсорбционные свойства катализатора. Одним из приоритетных направлений развития науки о катализе является использование достижений теории адсорбции в раскрытии механизмов и предвидении каталитического действия. Расширение областей применения теории адсорбции в исследованиях кинетики и механизмов гетерогенно-каталитических процессов, формулировка принципов создания катализаторов с заданными составом, структурой и свойствами активной поверхности считаются приоритетными направлениями развития теории катализа, сформулированными Европейской федерацией каталитических обществ EFCATS.

Экспериментально доказано, что на поверхности металлов и катализаторов на их основе реагирующие вещества адсорбируются в различных состояниях, различающихся по типу и энергии связи с поверхностью катализатора. Согласно известным теоретическим представлениям адсорбционные состояния водорода непосредственно связаны с энергией промежуточных взаимодействий. Таким образом, энергетический профиль поверхности определяет природу и энергетические характеристики адсорбированного водорода, который в свою очередь определяет скорость и селективность реакций гидрогенизации.

Идеи о различной реакционной способности индивидуальных адсорбционных форм водорода и его акцепторов достаточно часто используются для объяснений кинетических закономерностей реакций гидрогенизации

различных классов соединений. Однако данные о реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода и органических соединений, связанных поверхностью катализаторов реакций гидрогенизации, в литературе крайне ограничены. Полностью отсутствуют в литературе и экспериментальные методы определения реакционной способности адсорбционных состояний реагирующих веществ. Следует отметить, что ограниченность результатов подобных исследований обусловлена невозможностью использования классических экспериментальных методов в решении такого рода задач: адсорбция реакционноспособных газов и органических соединений всегда сопровождается параллельным протеканием, как химических реакций, так и побочных процессов, связанных с химическими реакциями в адсорбционном объеме катализатора, а также с условиями и режимами работы всей каталитической системы.

В связи с вышеизложенным, работы, посвященные разработке методов определения констант реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в реакциях жидкофазной гидрогенизации, выявлению взаимосвязи активности катализаторов и состояния адсорбированного водорода, поиску корреляций «структурно-механические –адсорбционные–каталитические» свойств катализаторов на основе переходных металлов, представляются актуальными и имеют как теоретическое, так и прикладное значение – формирование научных основ синтеза гетерогенных каталитических систем с заданными свойствами.

Цели и задачи работы

Цель настоящей работы заключалась в создании научно-обоснованных подходов к синтезу каталитических систем реакций жидкофазной гидрогенизации на основе переходных металлов с заданными параметрами активности и селективности при восстановлении различных классов органических соединений, работа выполнена на примере никелевых катализаторов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие взаимосвязанные задачи:

- рассмотреть особенности формирования структуры и состава поверхности катализатора в зависимости от основных условий синтеза (обобщение экспериментальных и литературных данных);
- поиск корреляций основных каталитических и адсорбционных свойств от состава и структуры поверхности активного металла катализаторов жидкофазной гидрогенизации на основе никеля;
- прямым экспериментальным методом доказать наличие индивидуальных форм адсорбированного водорода;
- разработать экспериментальный метод определения параметров реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода;
- установить влияние свойств растворителей и частичной дезактивации активных центров поверхности никелевых катализаторов на термодинамических характеристик индивидуальных форм адсорбированного водорода;
- провести исследование влияния на адсорбционные и каталитические свойства никеля, по отношению к водороду, частичной контролируемой дезактивации с помощью каталитических ядов;
- исследовать влияние условий эксплуатации катализатора на его структурно-механические, каталитические и адсорбционные свойства;
- предложить способы целенаправленного контроля активности и селективности катализаторов реакций гидрогенизации на основе никеля;
- экспериментально доказать возможность создания никелевых катализаторов с прогнозируемыми каталитическими свойствами в реакциях гидрогенизации отдельных классов органических соединений путем смещения адсорбционных равновесий реагирующих веществ.

Научная новизна, практическая и теоретическая ценность работы

Проведено систематическое обобщение экспериментальных и литературных данных по влиянию условий синтеза никелевых катализаторов гидрогенизации на физико-химические свойства поверхности, выявлены уточненные корреляции «условие синтеза – состав и структура поверхности – каталитические свойства» массивных и нанесенных никелевых катализаторов.

Впервые проведено систематическое исследование по определению активности никелевых катализаторов в реакциях гидрогенизации различных классов органических соединений, а также термохимических характеристик процесса адсорбции водорода в условиях целенаправленной частичной дезактивации катализатора в растворителях различной природы и состава.

Разработан принцип определения констант реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в реакциях жидкофазной гидрогенизации. Рассчитаны константы реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода, связанные поверхностью катализатора из различных растворителей.

Показана возможность измерения прямым экспериментальным методом величин адсорбции реакционно-способного водорода с помощью методов адсорбционной калориметрии, комплекса термического анализа и масс-спектрометрии.

Установлено, что константы реакционной способности и энергетические характеристики индивидуальных форм адсорбированного водорода в первую очередь определяются структурой и составом поверхности катализатора, а также природой растворителя. Показано, что целенаправленная частичная дезактивация никелевого катализатора каталитическими ядами не приводит к существенному изменению характера зависимости теплот адсорбции водорода от степени заполнения поверхности, теплот реакций гидрогенизации газообразным водородом и констант реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в исследуемых реакциях, а лишь изменяет их поверхностные концентрации.

Выявлены основные причины влияния природы и состава растворителя на адсорбционные и каталитические свойства поверхности.

Предложенные в работе подходы к исследованию реакционной способности адсорбированного на поверхности катализатора водорода, выявление причин действия растворителя на кинетические закономерности реакций жидкофазной гидрогенизации позволили сформулировать научные основы предвидения

активности и селективности никеля в реакциях восстановления различных классов органических соединений.

Методология и методы исследования

Методология исследования основывалась на теоретическом положении о связи состава и структуры поверхности металлических катализаторов, а также скорости реакций с их адсорбционными свойствами. Физико-химические методы анализа, используемые в настоящей работе: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, дифференциальный термогравиметрический анализ, ИК-спектроскопия, потенциометрия, растровая электронная микроскопия, ЯМР, лазерный дисперсионный анализ, атомно-абсорбционная спектроскопия, газовая и жидкостная хроматография, низкотемпературная адсорбция азота (БЭТ), масс-спектрометрия.

Исследования кинетики гетерогенно-каталитических реакций жидкофазной гидрогенизации проводили в реакторах периодического действия, рассчитанных на работу при атмосферном давлении, а также в автоклаве типа Вишневого, при гидродинамических режимах перемешивания, исключающих влияние внешнего массопереноса на результаты эксперимента.

Положения, выносимые на защиту

- Формирование структурно-механических свойств и активных центров поверхности при синтезе и использовании катализаторов на основе никеля;
- Экспериментальное доказательство основных причин влияния природы и состава растворителя на адсорбционные и каталитические свойства никеля в реакциях восстановления различных функциональных групп;
- Экспериментальное подтверждение возможности применения контролируемой дезактивации поверхности переходных металлов для регулирования их адсорбционных, и как следствии каталитических, свойств (на примере никеля);
- Величины содержания индивидуальных адсорбционных форм водорода при различной степени дезактивации активных центров поверхности никелевых катализаторов в растворителях различной природы и состава, основанные на

- данных адсорбционной калориметрии, а также комплекса термического анализа и масс-спектрометрии;
- Принцип определения параметров реакционной способности индивидуальных форм водорода, адсорбированного на поверхности металлов и катализаторов на их основе;
 - Сформулированы основные научно-обоснованные подходы к синтезу катализаторов гидрогенизации на основе никеля с заданными параметрами селективности в реакциях восстановления отдельных классов органических соединений.

Степень достоверности и апробация результатов

Степень достоверности обеспечена использованием комплекса независимых методов исследований на прецизионном оборудовании, работоспособность которого проверялась по соответствующим стандартным методикам; воспроизводимостью экспериментальных данных; статистической обработкой результатов эксперимента, их интерпретацией на основе современных теоретических представлений; а также согласованием полученных экспериментальных данных с уже имеющимися в литературе, в тех случаях, где такое сопоставление возможно.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на более чем 40 всероссийских и международных конференциях и симпозиумах, в том числе: Всероссийская конференция по физической химии и нанотехнологиям "НИФХИ-90" (Москва 2008); V Российская конференция «Проблемы дезактивации катализаторов» с участием стран СНГ" (Новосибирск 2008); XIII Всероссийский симпозиум с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теорий адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва 2009, 2018); IV Международная конференция «Современные проблемы физической химии» (Донецк 2009); XII, XIII Всероссийский семинар «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции» (Плес 2008, 2009); IV Научная конференция «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции» (Иваново 2010, 2013); IV Региональная конференция молодых ученых «Теоретическая и

экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2009); XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Самара 2011); II, IV, Всероссийской научной школы-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» (Томск 2012, 2016); I,II, III Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (г. Плес, 2016, 2017, 2018, 2019); III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (г. Нижний Новгород, 2017); Всероссийский симпозиум с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции в нанопористых материалах» (г. Москва, 2018,2019).

Публикации

Основное содержание диссертации опубликовано в 67 печатных работах, в том числе в 27 статей в рецензируемых российских и зарубежных журналах списка ВАК, 4 патентах РФ, 1 монографии, в 35 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

Связь работы с научными планами, темами, программами

Работа выполнена в рамках тематического плана НИР ИГХТУ, раздел «Физико-химические и адсорбционные свойства поверхностных наноструктур, научные методы регулирования их активности и селективности в гетерофазных адсорбционных и каталитических процессах», координационного плана Научного совета по адсорбции и хроматографии РАН 2007-2009, 2017-2019 гг., раздел «Теоретические основы адсорбции», шифр темы П. 2.15.1.Т., и аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы на 2009-2010г», государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (проект 3.1371.2017/ПЧ).

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 – физическая химия (химические науки).

Автор выражает глубокую признательность за неизменное внимание и помощь в процессе выполнения исследований и написания работы своему научному консультанту Князеву Александру Владимировичу, а также к.х.н. Афинеевскому А.В., к.х.н. Лукину М.В. за неоценимую помощь на всех этапах работы; д.х.н. Смирнову Н.Н., д.х.н. Кузнецову В.В., к.т.н. Румянцеву Р.Н., к.т.н. Ильину А.А. за предоставление возможностей для совместной работы – инструментальных методов исследования.

ГЛАВА I

Особенности реакций жидкофазной гидрогенизации

Исследования, посвященные разработке теорий гетерогенно-каталитических реакций, затрагивают целый комплекс проблем в области кинетики и механизмов реакций жидкофазных и газофазных процессов, состояния адсорбированных реакционно-способных газов и органических субстратов, структуры металлических катализаторов и их поверхности, активности и селективности катализаторов в различных условиях проведения реакций. В связи с поставленными целями и задачами работы основное внимание в настоящей работе будет уделено анализу результатов исследований состояний адсорбированного водорода, реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в реакциях гидрогенизации различных классов соединений, структуре и свойствам поверхности катализаторов гидрогенизации, взаимодействию каталитических ядов с поверхностью катализаторов гидрогенизации и обсуждению основных причин влияния дезактивирующего агента на активность и селективность катализатора и термодинамические характеристики адсорбированного водорода, влиянию растворителя и условий протекания процесса на кинетические закономерности восстановления соединений с различными функциональными группами.

1.1. Синтез и свойства катализаторов гидрогенизации на основе переходных металлов: строение и физико-химические свойства никелевых катализаторов

К переходным металлам относят элементы побочных подгрупп периодической системы химических элементов, в атомах которых присутствуют

электроны на d- и f-орбиталях. Гетерогенные катализаторы газо- и жидкофазной гидрогенизации получают на основе металлов Ni, Co, Fe, Cu, Pt, Re, Pd, Ru, Rh, Ir, их оксидов и солей, также хорошо известны катализаторы нанесенные на подложки различной природы. В табл. 1 приведен обзор активных компонентов каталитических систем используемых в промышленной и лабораторной практике в зависимости от природы гидрируемого соединения.

Таблица 1

Наиболее распространенные катализаторы гидрирования на основе переходных металлов

Классы органических соединений	Активный металл	Литература
Этиленовые связи	Нанесенные Ni, Pd, Pt, Co	[1-4]
Ацетиленовые связи	Нанесенные Pd, Ni, Co, Cu, Au	[1,5-7]
Карбонильная группа	Нанесенные Ni, Cu, Co, Cu, Au, Ag	[8-10]
Карбоксильная группа и ее производные	Биметаллические Cu-Cr, металлический Ni	[1,11]
Кратные связи между атомами углерода и азота	Ni-Nb, Ni, нанесенные Ni, Pd, Pt, Cu, биметаллические Ni-Cr	[1,12-15]
Нитрогруппа	Металлические Ni и Cu, Нанесенные Pd, Ni, Cu, Pt	[1,16-18]
Группа диазония	Нанесенные Fe, Ni	[19,20]
Сульфогруппа	Металлический Ni, Cu	[21]
Связи между атомами углерода и галогена	Металлический Ni, Cu, Нанесенные Pd, Ni, Cu	[1,21]
Ароматические соединения и гетероциклические соединения	Металлический Ni, Cu, Нанесенные Pd, Ni, Cu	[1,22-25]

Согласно данным литературы наибольшее распространение получили катализаторы на основе никеля, меди и благородных металлов, при этом наибольшее распространение в крупнотоннажных производствах получили катализаторы на основе различных подложек [1-25]. В лабораторной практике при восстановлении всех без исключения классов соединений используют катализаторы на основе благородных металлов, чаще всего палладия на

различных носителях. Однако, наиболее часто в качестве активного металла используют никель и медь, так как несмотря на ряд недостатков, катализаторы на их основе более дешевые и несравнимо проще в изготовлении [1,19,22,26].

Синтез нанесенных катализаторов на основе переходных металлов, как правило, включает в себя следующие стадии [1,11,13,17,25,27]:

1. Пропитка носителя раствором солей металлов;
2. Носитель отфильтровывают и прокаливают;
3. Стадия активации (восстановления);
4. Пассивация активной поверхности металла.

Перед применением полученных нанесенных и металлических катализаторов их либо восстанавливают в атмосфере водорода при температурах от 300 до 500 °C [1,11,13,17,25,27], либо используют при синтезе защитный слой, чаще всего, представляющий из себя затвердевшее растительное масло, жир, органорастворимые полимеры, парафины. Преимуществом защитного материала, содержащего органические соединений вместо тонкой пленки окиси на катализаторе, заключается в том, что катализатор не нуждается в реактивации водородом перед использованием, а также в более удобном хранении, транспортировке и дозировании. Однако, широкое применение такой технологии нашли лишь катализаторы на основе никеля и меди.

Отдельно можно рассматривать методы получения высокодисперсных порошков переходных металлов путем их восстановления из солей в жидкой фазе и механохимический синтез. В работе [1,19,28], показана возможность получения субмикронных порошков переходных металлов (медь, никель, висмут, серебро и их сплавы) путем восстановления соответствующих карбоксилатов этиленгликолем и бензиловым спиртом. Показана возможность получения порошкообразной меди модифицированной серебром, в результате обработки меди раствором нитрата серебра в этиленгликоле в присутствии карбоновой кислоты, и возможности использования данных порошков в качестве катализаторов гидрогенизации.

Активность и селективность нанесенных катализаторов зависят от ряда факторов: методик синтеза, химического состава и физического состояния активных компонентов, величины удельной поверхности носителя и концентрации нанесенного металла, наличия на поверхности катализатора примесей (каталитических ядов и промоторов), условий протекания процесса восстановления органических соединений, а также от природы восстанавливаемого субстрата. В последние годы достаточно интенсивно велись разработки методик синтеза нанесенных катализаторов, исследования механизма действия и их физико-химических свойств, что позволило выявить ряд присущих им общих свойств, которые в настоящее время составляют основу научно-обоснованного подбора катализаторов реакций гидрогенизации:

1. Считается, что водород и гидрируемое соединение активируются на различных типах активных центров поверхности: водород на металлических, восстановленных в процессе активации, центрах, а гидрируемое соединение на окисленных центрах, по-видимому, представляющих собой ионы активного металла, внедренные в носитель или модификатор поверхности катализатора [19,26,29,30].
2. Водород лабилен [19,31]. Причем транспорт водорода может происходить по механизму спилловера, поэтому для синтеза катализаторов гидрогенизации наиболее часто выбираются носители способные запасать водород.
3. Структура «металл-носитель» (удельная поверхность, пористость, дисперсность) оказывает значительное влияние на подвод водорода к гидрируемому соединению, а также на термостабильность и механическую прочность катализатора [1,19,32].
4. Селективность гетерогенной каталитической системы зависит в первую очередь от условий протекания реакции, и в меньшей степени от структуры катализатора [1-25,19,22,26,33].

В качестве подложек для катализаторов газо- и жидкофазной гидрогенизации, чаще всего, используют различные марки силикагелей, уголь, оксиды металлов, минеральное сырье, органические и неорганические полимеры

различного состава. Требования, предъявляемые к материалам подложки, как правило, сводятся к высокой удельной поверхности, пористости и адсорбционной способности к компонентам каталитической системы и реагирующим веществам, а также высокой термической и химической стойкости.

Каталитические системы на основе никеля и меди имеют гораздо большее значение в промышленных процессах, чем катализаторы на основе благородных металлов (см. табл.1 стр. 15). Подобные катализаторы чаще всего получают осаждением активных компонентов в водной среде или суспензиях, в виде нитратов, сульфатов, реже хлорида [1,4,6,8,11], на специально подготовленный или сформированный носитель.

Удельная поверхность активного металла в нанесенных катализаторах составляет обычно от 100 до 300 м²/г, в зависимости от природы подложки и степени нанесения [1,29,30,34]. Структура поверхности активного металла являлась объектом исследования целого ряда работ [6,8,12,31,32], полученные разными авторскими коллективами экспериментальные данные позволяют утверждать, что поверхность катализаторов на основе переходных металлов энергетически не однородна. Однако, в работах Островского В.Е. [35,36] высказано предположение о биографической и наведенной однородности металлических поверхностей по отношению к реакционноспособным газам, на основании экспериментальных данных о теплотах хемосорбции газов в интервалах средних степеней заполнения поверхности металлов и оксидов металлов. В работах [22,31,34,35,37] показано, что многие результаты исследований кинетики каталитических процессов, адсорбционных равновесий, могут быть удовлетворительно описаны математическими моделями в приближении энергетической однородности поверхности. Однако, на настоящий момент, большинство авторов все же придерживаются мнения о неоднородном характере поверхности.

На основании многочисленных исследований можно утверждать, что, используя один экспериментальный метод невозможно определить структуру и состав поверхности катализаторов на основе металлов. Наиболее широко в

исследованиях структуры и состава поверхности применяются методы электронной микроскопии и электронографии [1,27,38], методы рентгеноструктурного (РСА) и рентгенофазового (РФА) анализа [27,39], потенциометрии [22,40], адсорбционные данные, в том числе – данные адсорбционной-калориметрии [22], термодесорбции [41], ИК-спектров адсорбированных молекул [43] и др. спектрометрические методы.

Методами РСА и РФА анализа достаточно хорошо изучен состав и строение индивидуальных и многокомпонентных металлических катализаторов на основе никеля [43-45] и меди [19,38], а также с различными промотирующими добавками. Так, в авторах [45] на основании данных рентгенографического анализа (в работе использовали $\text{CuK}\alpha$ излучение с длиной волны 1,5418 Å) был исследован процесс формирования активной поверхности катализатора на основе сплава Ni-Cu, представляющего собой тройную систему Ni-Cu-SiO₂, полученную сплавлением солей металлов, силикагель вводился в качестве стабилизирующей добавки в количестве 10 мас.%. Установлены закономерности процесса восстановления сплава оксидов металлов водородом в процессе синтеза катализатора, а также состав и структура активной поверхности: во всех катализаторах содержащих от 15 до 85 мас.% никеля присутствуют два вида расплава Ni_{0,05}Cu_{0,95} и обогащенный никелем сплав (концентрация никеля зависит от содержания никеля в катализаторе).

На структуру и, как следствие, адсорбционные свойства катализаторов на основе никеля влияют два фактора: способ синтеза и условия эксплуатации. Причем, при синтезе достаточно сильное влияние оказывают условия активации катализатора (давление, природа восстановителя, среда, температура, кинетика восстановления). В ряде работ [45,46,47] методами электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, методами термического анализа была показана структурная чувствительность никелевых и палладиевых катализаторов (нанесенных на различные подложки) в зависимости от степени нанесения активного металла и условий восстановления в токе водорода. В работе [48] показано влияние глубины и скорости восстановления никелевых

ванадийсодержащих металлических и нанесенных на глинозем катализаторов на структуру поверхности и активность в реакции дегидрирования этилбензола. Показано, что максимальные значения дегидрирующей активности наблюдались при степенях восстановления катализаторов, соответствующих образованию ионов V^{4+} , при дальнейшем повышении степени восстановления дегидрирующая активность ванадийсодержащих никелевых катализаторов снижалась; также экспериментально доказана зависимость формирования свойств поверхности катализаторов от режима восстановления.

Анализ литературы показал, что важнейшим условием получения активного нанесенного никеля является температура восстановления, и скорость подъема температур [19,27]. Восстановление высших оксидов до NiO начинается уже при температуре 385K, а превращение NiO в металл при 503K. Считается, что чем ниже температура восстановления, тем выше каталитическая активность никеля. Однако, восстановление нанесенного оксида никеля на подложках различной природы газообразным водородом не целесообразно вести при температурах ниже 623K, ввиду слишком низких скоростей восстановления.

Современная теория каталитического действия позволяет утверждать, что адсорбционные и каталитические свойства любых соединений будут определяться всеми свойствами реакционной системы. Активность, устойчивость работы во времени и селективность катализатора зависят не только от химической природы самого каталитически активного компонента, но и механизма ускоряемой реакции. При этом основными физико-химические характеристики каталитической системы определяющие ее конкурентоспособность являются: общая пористость, удельная активная поверхность, распределение пор по радиусу. Именно поэтому большинство методик направлено именно на улучшение данных характеристик катализатора [19,27]. Одним из путей улучшения физико-химической природы катализатора стала разработка скелетных или пористых металлических катализаторов, подготовленных пирометаллургическим или механохимическим сплавлением инертного и структурообразующего металлов с реакционно-способным, с последующим удалением инертных составляющих.

Полученные катализаторы обладает высокой реакционной способностью, а контролируемые условия приготовления позволяют получать системы с воспроизводимыми свойствами.

При синтезе скелетных катализаторов исходный сплав содержит от 35 до 75 мас.% химически активного металла, от 50 до 30 мас.% структурообразующего агента и 1÷10 мас.% вспомогательных добавок, отвечающих за сохранение развитой пористой структуры катализатора [19,27,43,49]. Наиболее часто используемым скелетным катализатором остаётся скелетный никель и медь.

В случае скелетного никеля различные интерметаллические соединения имеют различную сопротивляемость к их растворению в процессе обработки исходных сплавов кислотами и щелочами. Меняя условия обработки исходного сплава можно варьировать и состав получаемого катализатора с различной каталитической активностью [19,27,43,49,50]. Например, экспериментально доказано, что рыхлая фаза NiAl_3 легко реагирует с щёлочью, а фаза Ni_2Al_3 несмотря на то, что так же легко выщелачивается, сохраняет плотную скелетную структуру никеля. В тоже время фаза NiAl лишь слабо растворима даже в 6М NaOH . Именно жесткость фазы NiAl придаёт механическую прочность конечному катализатору. Многочисленные исследования показали, что оптимальным составом с достаточно высокой каталитической активностью в широком круге реакций остаются концентрации близкие к оригиналу сплава Ренея, т.е. 50 мас% никеля и 50 мас% алюминия [19,27,50].

В общем случае при подборе оптимальных по своему химическому составу сплавов, после установления химического состава исходного сплава, вводят специальные структурообразующие агенты, например, известно, что добавка 0,5-1,5 мас. % железа обеспечивает образование наноразмерных пор и обеспечивает высокую устойчивость скелетного катализатора к деформации во время работы [27]. В некоторых случаях предлагается проводить закалку сплава для обеспечения однородности. Кроме того, быстрая закалка создаёт мелкокристаллическую структуру, которая обеспечивает большое количество межфазных границ зёрен, через которые выщелачивающий раствор может

проникать в сплав [43]. Закалённый сплав, как правило, измельчают и просеивают до требуемого размера частиц, т.к. каталитическая активность прежде всего зависит от размера частиц [52]. Следует уточнять и параметры измельчения сплава. Кроме того, иногда может быть выгодно выщелачивать сплав без измельчения для изготовления каталитически активных электродов топливных элементов, хотя современные методы в основном используют порошкообразные катализаторы, связанные фторопластом [27,53].

Скелетный никель на сегодняшний день является самым популярным скелетным катализатором и широко используется в реакторах смешения и в реакторах вытеснения, где важным фактором является прочность гранул [19,27,43,49,50,52,53].

Преимущества скелетных катализаторов определяются металлической основой и заключаются в их механической прочности, улучшенной теплопередаче, относительно невысокой стоимости. Контролируемое удаление инертного составляющего может давать необходимую площадь поверхности и пористость, которые дополнительно могут быть улучшены путём добавления небольшого количества чужеродного металла-промотора, а также подбором условий синтеза. Основные технологические недостатки в использовании скелетных катализаторов сводятся к необходимости переработки отходов синтеза, возможной дезактивации катализатора как во время его работы, так и при загрузке реактора, и его пирофорность [19,27]. Проблема отходов щелочей и кислот исключается последующей их концентрацией и повторным использованием, однако таким образом проблему можно решить лишь от части.

Для исследования структуры скелетных катализатора используют целый набор методов, включающий в себя электронную микроскопию, рентгеновскую дифракцию, электронную дифракцию, Оже-спектроскопию и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (XPS), при этом основной технической проблемой остаётся пирофорность скелетных катализаторов на основе никеля и меди в сухом состоянии, и медленное окисление во влажном [1,22,27,38-41,43-45,51], что затрудняет проведение прецизионных экспериментов. Так в работе [53]

показано, что на поверхности частиц скелетного никелевого катализатора, полученного путем обработки никель-алюминиевого сплава растворами гидроксида натрия, в результате окисления никеля водой и растворенным кислородом в выщелачивающем растворе возникают оксиды или поверхностные гидроксиды никеля. Возможность окисления никеля во время работы, в присутствии такого сильного восстановителя как водород, обусловлена ультрадисперсной природой скелетного никеля типа Ренея.

Авторы [54] также указывают, что скелетный никель типа Ренея получают из сплавов, содержащих фазы интерметаллидов переменного состава, таких как NiAl_3 , Ni_2Al_3 , NiAl , и Ni_3Al , свойства которых различаются по способности взаимодействия с гидроксид-ионами. При этом температура синтеза играет ключевую роль, например, NiAl_3 разлагается с высокими скоростями уже на холоду, Ni_2Al_3 – только при нагревании, а NiAl и Ni_3Al вообще химически инертны к действию гидроксидов. Основными фазовыми составляющими полученных катализаторов являются металлический никель порядка 90÷95 мас. %, алюминий 2÷10 мас. % в виде неразложившихся интералюминидов, гидроксид алюминия, и оксид никеля [27,49,53,54].

Скелетные катализаторы всегда содержат остаточные количества инертных металлов [27,55,56], количества которого может варьироваться от 2 до 10 мас.%. Так количество остаточного алюминия в скелетных никелевых катализаторах полученных путем обработки исходного сплава растворами гидроксида натрия содержит до 10 мас.%, при радиусе частиц исходного сплава 4,5 мкм. Путем подбора различных методик синтеза катализатора количество остаточного алюминия может быть снижено до 0,5 мас.%. Остаточный алюминий не является инертным компонентом скелетных катализаторов и способен химически взаимодействовать с реагирующими веществами, предотвращая окисление активных центров поверхности в ходе эксперимента. Кроме того, необходимо учитывать возможность частичного удаления остаточного алюминия в процессе работы катализатора.

В работе [57] электронно–оптическими методами исследована структура скелетных катализаторов, полученных разложением диспергированных частиц и пленок, состоящих из интерметаллидов NiAl_3 и Ni_2Al_3 , а также смесей алюминия с NiAl_3 , водными растворами гидроксида калия. Установлено, что поверхности частиц и пленок, полученных из NiAl_3 , состоят из никеля и NiO , а в объеме катализатора присутствует только металлический никель. При использовании Ni_2Al_3 поверхностные слои представляют собой смесь никеля и его оксидов, под которыми локализованы оставшиеся NiAl_3 и NiAl . На пленках, полученных из Ni_2Al_3 , идентифицированы поверхностные соединения Ni_3Al , NiAl , NiAl_3 и $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$.

Основной технической проблемой при синтезе никелевых катализаторов остаётся легкая окисляемость никеля кислородом воздуха, [44,58-60], что в значительной степени затрудняет применение скелетных никелевых катализаторов. Поэтому, существующие методы подготовки образцов катализатора для проведения рентгенографического анализа весьма трудоёмки и дорогостоящи. Например, в работе [59], использовалась специальная термовакуумная установка с манипуляторами, с помощью которых пиррофорный никель помещался под золотую плёнку.

Химический состав объема и поверхности катализатора по результатам структурных исследований скелетного никеля различен [1,22,27,44,54-60]. Поверхность скелетного никелевого катализатора содержит низкоиндексные грани монокристаллов Ni (100), (110), (111) [29,30]. Методом РФЭС, доказано наличие на поверхности скелетного никеля оксидов алюминия (30-40 масс. % в зависимости от способа получения) [61]. На поверхности скелетного никеля всегда присутствует значительное количество адсорбированного водорода, выделяющегося при разложении интерметаллидов в результате приготовления катализатора. Водород, связанный активными центрами поверхности уже в процессе их формирования [22,26] предотвращает окисление поверхности никеля и обладает некоторыми особыми физико-химическими свойствами катализатора: пиррофорностью и каталитической активностью в реакциях гидрогенизации.

Доказано [19,22,26,29,30,62], что никель и катализаторы на его основе содержат относительно большое количество водорода. Состояние никеля (компактный, скелетный, никель на носителе) и метод определения содержания в нем водорода, влияет на количество последнего и составляет от 20 до 300 см³/г. Такое расхождение в величинах общего содержания водорода может быть связано с влиянием побочных процессов на результаты эксперимента [63,64]. Однако, вклад побочных процессов в экспериментально измеряемые величины адсорбции водорода в большинстве работ не обсуждается. Расчет [29] показал, что одна молекула водорода приходится примерно на 10 поверхностных атомов никеля. Изменяя условия приготовления катализатора и условия его хранения можно менять количество адсорбированного никелем водорода и каталитическую активность в реакции гидрогенизации [22].

Анализ литературы свидетельствует о том, что поверхность никеля является энергетически неоднородной по отношению к водороду и гидрируемым соединениям, характер ее неоднородности определяется как природой, составом растворителя, так и методом получения катализатора.

1.2. Состояния водорода, адсорбированного на поверхности скелетных никелевых катализаторов в растворах

В большинстве работ, посвященных изучению адсорбционных состояний водорода на поверхности катализаторов на основе дисперсного никеля, в качестве объектов исследования используют поликристаллический никель, никелевую чернь, нанесенные и скелетные никелевые катализаторы.

Скелетные никелевые катализаторы обладают особыми структурными и физико-химическими свойствами [22,29,30]. Авторы [57] показали, что скелетный никель представляет из себя губчатые образования, основным морфологическим элементом которых являются дендритоподобные кристаллы с переплетенными

между собой ветвями. Активный скелетный никель всегда содержит на поверхности и в объеме большое количество молекулярного и атомарного водорода, отличающегося по типу и энергии связи с поверхностью [19,22,29,30,65,66].

В работах [29,30] показано, что полностью химически или физически обезводороженная поверхность металла также, как и металлический никель, не проявляет активности в реакциях гидрогенизации. Исходя из этого, можно обосновано утверждать, что термодинамические характеристики процессов адсорбции водорода непосредственно связаны с концентрацией и энергетикой активных центров поверхности.

Таким образом, скелетные никелевые катализаторы представляют собой дисперсный никель с дефектной гранецентрированной кубической решеткой, который составляет сложные «оксид-металл-водородные» метастабильные каркасы. Адсорбированный водород, как компонент каталитической системы, определяет ее каталитические и физико-химические свойства. Данный факт обуславливает необходимость поиска научно-обоснованных принципов исследования процессов адсорбции водорода поверхностью переходных металлов и катализаторов на их основе. Факт наличия в массе скелетных катализаторов значительных количеств остаточного алюминия не позволяет отождествлять скелетный никель с такими каталитическими системами, как никелевая чернь или нанесенный никель. Так как остаточный алюминий участвует в формировании активной поверхности скелетного никеля, что, несомненно, оказывает существенное влияние на физико-химические и каталитические свойства системы в целом.

Анализ данных литературы свидетельствует о том, что поверхность никеля является энергетически неоднородной по отношению к водороду и характер ее неоднородности определяется как природой и составом растворителя, так и методом получения катализатора [19,29,30,67]. Также известно, что адсорбция водорода на поверхности переходных металлов и катализаторов на их основе протекает с образованием ограниченного числа индивидуальных форм

адсорбированного водорода [19,29,30,67,68]. Образование различных индивидуальных адсорбционных состояний водорода, хорошо определяемых такими методами как термический анализ и адсорбционная калориметрия, определяет специфику механизма адсорбции и ее изучения.

Результаты исследований различных авторов [19,29,30,67-69] свидетельствуют о том, что на никеле существуют следующие индивидуальные формы водорода, отличающиеся типом и энергией связи с активными центрами поверхности: « α » - молекулярная слабосвязанная форма водорода H_2 или $\text{H}_2^{\delta+}$; « β » - атомарная ионизированная прочносвязанная форма водорода $\text{H}^{\sigma-}$; « γ » - атомарная неионизированная форма водорода H или $\text{H}^{\delta+}$ с энергией связи меньше чем у « β ». Поэтому основными направлениями изучения процесса адсорбции водорода является установление адсорбционных равновесий форм водорода, процессов возобновления водорода на поверхности во время реакции, установление влияния конкурентного характера адсорбции между водородом, реагирующим соединением и растворителем, а также определение реакционной способности адсорбированного водорода.

Несмотря на схожую природу индивидуальных адсорбционных форм водорода, их энергии связи с активными центрами поверхности металла значительно различаются и лежат в интервале от 10 до 150 кДж/моль [22,67-69]. Н.Н. Кавтарадзе с сотрудниками экспериментально доказал, что на никеле существуют молекулярные и диссоциативные формы адсорбированного водорода, связанные с поверхностью металла обратимо (силами статического взаимодействия) и необратимо (химосорбция) [69]. В работах [70,71] показано, что энергии активации десорбции водорода с поверхности никелевых катализаторов, определенные методом термопрограммируемой десорбции (ТПД), близки к значениям теплот адсорбции, что свидетельствует о не активированном характере адсорбции части связанного поверхностью водорода. В работах [67-68] показано влияние растворителя на адсорбционные равновесия индивидуальных форм водорода на поверхности никеля, наличие адсорбционных форм водорода

авторы предлагают считать с помощью модели поверхности с дискретной неоднородностью [22].

Авторами работы [73] при изучении процессов превращения ультрадисперсного никелевого порошка методом дифференциальной сканирующей калориметрии обнаружено наличие трех пиков десорбции водорода при разных температурах. В работах [73,74] авторы одни из первых предложили использование метода масс-спектропии вторичных ионов, термодесорбции и калориметрии при исследовании закономерностей адсорбции водорода на никеле, удалось обнаружить три формы адсорбированного водорода, две атомарных и одна молекулярная. Исследования проводили на порошке никеля, адсорбция водорода проводилась из газовой фазы.

В работе [75], изучая адсорбцию водорода на гранях монокристаллов Ni(110) целым рядом физико-химических методов: контактной разности потенциалов, масс-спектропии, дифракции медленных электронов и флеш-десорбции. Установили, что водород адсорбировался в двух формах: α и β с температурами десорбции соответственно 310 и 389 К. Адсорбция α -формы в данном случае зависела от величины адсорбции β -формы, что свидетельствовало о наличии квазихимического равновесия между этими двумя формами и лабильности последнего. При этом о лабильности водорода утверждается целым рядом работ [22,31]. В работе [76] установлено, что на грани Ni(111) при 206÷460 К и давлениях 10^{-9} ÷ 10^{-4} Па водород адсорбируется в двух атомарных формах.

Авторы [77,78] исходя из соображений, что наличие структурных дефектов в образцах никеля, меди, алюминия может оказывать неконтролируемое влияние на механизм и кинетику взаимодействия водорода с ними, проводили исследование взаимодействия водорода с никелем на высокосвершенных образцах монокристаллического никеля (чистота образцов составляла 99,999 мас. %). Образцы получали методом бестигельной зонной плавки электролитического никеля в безмасслянном вакууме 10^{-5} Па. Было проведено исследование кинетики десорбции водорода с поверхности монокристаллов Ni(100) и Ni(110) в интервале температур 373÷1173 К. Результаты [84]

подтвердили наличие двух адсорбированных состояний водорода: β_1 и β_2 с энергиями активации десорбции 81 и 42 кДж/моль. Изучена адсорбция водорода на гранях Ni(100), Ni(110) и Ni(111) показано, что на поверхности никеля адсорбировалось более двух форм адсорбированного водорода. Так, на грани Ni(110) при 170÷400 К найдены три индивидуальных формы водорода: α с температурой десорбции 230 К, β_1 с температурой десорбции 290 К и β_2 с температурой десорбции 350 К [77]. При охлаждении образцов до 170 К в присутствии водорода проявлялась еще одна форма- β_3 с температурой десорбции 460 К. Кристманн [86,87] показал наличие четырех форм адсорбированного водорода, β_2 форма адсорбированного водорода с максимальной температурой десорбции 360÷370 К наблюдалась на всех гранях никеля, тогда как существование β_1 с максимальной температурой десорбции 328 К наиболее характерна на грани Ni (111).

Таким образом, исследования адсорбции водорода на никелевых катализаторах методом термопрограммированной десорбции показали, что на поверхности может быть 3-5 форм водорода [73-78]. По мнению большинства авторов, 1-2 формы отвечали атомарному водороду, а 2-3 - молекулярному водороду и водороду, растворенному в объеме металла. В работе [22,66-68] также отмечено, что возможно перераспределение между формами адсорбированного водорода при протекании процессов дезактивации и структурно-механических изменений свойств поверхности никеля.

В работе [80] исследована адсорбция реакционноспособных газов на грани Ni(110) дифракцией пучков гелия и водорода. Показана возможность существования пяти форм адсорбированного водорода, различающихся по энергиям адсорбционной связи с поверхностью металла. В ходе эксперимента происходила перестройка структуры поверхностного слоя с изменением адсорбционных равновесий индивидуальных форм водорода. Однако, следует сказать, что выводы об энергетической неоднородности поверхности и реакционной способности водорода были сделаны для реакций окисления CO и NO.

Комплексное исследование промышленных массивных никелевых катализаторов гидрогенизации [67,68,80], показало, что их поверхность является энергетически неоднородной по отношению к водороду и гидрируемому соединению. Термодесорбционный спектр водорода для скелетного никеля более сложен, чем для никелевой черни и монокристаллов никеля, так при высокой температуре проявлялся один пик в широком температурном интервале, а при низкой наблюдалось несколько пиков [81]. Термодесорбционные спектры, полученные разными коллективами авторов, позволили выделить две температурные области десорбции водорода. Для области при высоких степенях заполнения поверхности никеля характерно постоянство энергий активации десорбции водорода с величиной $25 \div 33$ кДж/моль, данная область характеризуется относительно не высокими температурами десорбции. Во второй области происходило увеличение энергий активации десорбции до максимального значения 71 кДж/моль, температуры 373-473 К. Таким образом, методом термодесорбции экспериментально доказано наличие нескольких индивидуальных форм адсорбированного водорода на поверхности никелевых катализаторов из газовой фазы, в условиях отсутствия протекания химических реакций с участием водорода.

Адсорбционные равновесия водорода на поверхности скелетного никеля зависят от количества и упорядоченности структуры металлического никеля, его оксида, и гидроксида алюминия, что определяется методиками получения скелетных никелевых катализаторов, растворителя и давления водорода в системе [65,66,82]. Определение работы выхода электронов, термоЭДС и изменения электропроводности на скелетном никеле дают возможность утверждать, что адсорбированный водород может выступать как донор, так и акцептор электронов.

Экспериментальные данные комплекса электрохимических и магнитных измерений, метода термодесорбции и кинетики гидрирования различных классов непредельных соединений позволяют получить наиболее надежные данные о состоянии водорода, адсорбированного на никелевых катализаторах [83]. На основании анализа литературных данных, установлено, что на поверхности

никеля существуют прочно- и слабосвязанные формы адсорбата, что согласуется с результатами исследований адсорбции из газовой фазы методами ТПД, однако надо учитывать различные условия проведения измерений проведенные авторскими коллективами, кроме того все описанные выше измерения величин и термодинамических параметров адсорбции водорода на никеле были проведены без протекания химических реакций в системе «металл-водород».

Исследование электросопротивления никеля в тонкодисперсном состоянии в ходе его химического обезводороживания последних в бензоле, гептане, толуоле, о-ксилоле, мезитиле и диоксане позволили авторам [30] заключить, что электропроводность в растворителях различной природы и состава обусловлена существованием молекулярной, положительно заряженной формой водорода.

Исходя из положения о существовании на переходных металлах и катализаторах на их основе ограниченного числа индивидуальных форм адсорбированного водорода Д.В. Сокольский, основываясь на результатах потенциометрических исследований, предложил схему адсорбционных равновесий (рис. 2) на каталитически активных поверхностях из растворов [26]:

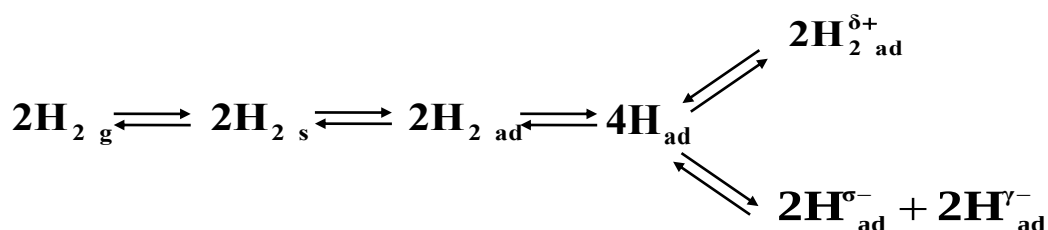


Рис. 2. Нижние индексы **g**, **s**, **ad** соответствуют газообразному, растворенному и адсорбированному состоянию водорода.

В работах [22,67,68,84] с помощью электрохимических и калориметрических методов показано, что количество индивидуальных форм адсорбированного водорода и их характеристики могут зависеть от водородного показателя жидкой фазы. Согласно [26,68], с ростом концентрации гидроксида в растворителе равновесие на поверхности катализатора смещалось в сторону $\text{H}^{\sigma-}$, с увеличением кислотности - в сторону $\text{H}^{\delta+}$ и при дальнейшем росте кислотности -

$\text{H}_2^{\delta+}$. В нейтральных средах, вероятнее всего, образование неионизированной атомарной формы водорода. Анализ результатов также подтверждает положение о том, что на поверхности скелетного никелевого катализатора в растворах существует равновесие между индивидуальными формами водорода. Внешние параметры каталитической системы: природа и состав среды, природа катализатора и методы его получения смещают установившееся обратимое адсорбционное равновесие. Кроме того, авторы при интерпретации данных эксперимента предполагали, что адсорбция водорода на никелевых катализаторах из растворов протекает с образованием ограниченного количества индивидуальных форм адсорбированного водорода.

Анализ данных литературы свидетельствует о том, что основные причины влияния растворителя на закономерности адсорбции водорода практически не обсуждаются, экспериментальное и теоретическое изучение таких закономерностей крайне затруднено протеканием побочных процессов и сложностью строения исследуемых систем. Используя общие теоретические положения, можно предположить, что растворитель может оказывать влияние на адсорбцию водорода через сольватацию молекул адсорбата и поверхностных атомов металла [62,69], а также в результате кислотно-основного взаимодействия индивидуальных форм адсорбированного водорода с ионами, содержащимися в объеме растворителя [22,85]. Авторы [26,30] считают, что адсорбционные свойства металлов в растворах связаны с координационными числами активных центров их поверхности: низкокоординированные центры способны не конкурентно взаимодействовать с водородом, либо и с растворителем, а на высококоординированных центрах, расположенных в плоскостях кристаллов, адсорбция может протекать по конкурентному механизму. По нашему мнению, названные причины не могут оказывать значительного влияния на величины, равновесие и термохимические характеристики адсорбции водорода, так как энергия связи «металл-водород» достаточно велика, теплоты адсорбции водорода лежат в пределах от 30 кДж/моль для молекулярного водорода и до 150 кДж/моль

для атомарных форм водорода, и процессы сольватации сдвинуть адсорбционные равновесия практически не могут.

В литературе достаточно часто предполагают, что индивидуальные формы адсорбированного водорода имеют различную реакционную способность в реакциях жидкофазной гидрогенизации различных классов ненасыщенных соединений [26,86]. Так, на скорость реакции особенно сильно сказывается влияние среды при гидрировании за счет слабосвязанного с поверхностью водорода. Если принять, что активной формой водорода является здесь адсорбированная молекула водорода, связанная с поверхностью одноэлектронной связью и обладающая значительным дипольным моментом, то влияние среды становится объяснить легче. Естественно, что наибольшая скорость реакции наблюдается, когда часть поверхности свободна для соответствующей активации неопределенного соединения [26,87,88].

В работе [67,89] методом термодесорбции исследовалось влияние добавок щелочи в жидкую фазу каталитической системы на адсорбцию водорода. В результате было доказано, что в катализаторах увеличивается количество обратимо адсорбирующегося водорода. Также возрастает общее количество десорбированного водорода методом химического обезводораживания. Однако, в данных работах не учитывалась адсорбция обезводораживающего агента на величины адсорбции реакционно способного водорода, кроме того не учитывался и эффект спilloвера форм активного и неактивного водорода.

Известно, что рН растворителей на водной основе определяет скорость и селективность реакций жидкофазной гидрогенизации различных классов органических соединений [7,14,16,18,19,22,24,26,90,91]. Авторы связывают изменение селективности гидрогенизационных процессов под действием рН, в основном, с изменением состояний адсорбированных форм реагирующих соединений и их растворимости. Таким образом, регулирование адсорбционных свойств катализатора по отношению к водороду можно считать одним из направлений создания теории научно-обоснованного подбора оптимальных каталитических систем.

В ряде работ [92,93] было показано, что рН влияет на кинетику и механизм реакции насыщения двойной углеродной связи «C=C», скорость реакции с ростом рН уменьшалась. При гидрировании соединений с тройной связью «углерод-углерод» или нитрогруппы, показано, что в интервале рН 2,5-13,0 скорость реакции практически не изменяется [2,5-7,16,18]. Авторами высказано предположение, что снижение скорости гидрирования с ростом рН растворителя связано с участием в реакции ионов адсорбированного водорода. В таком случае для соединений, способных сильно адсорбироваться на поверхности катализатора и вытеснить с нее большую часть других адсорбированных частиц (водород, ионы растворителя, продукты реакции), скорость реакции гидрогенизации должна не зависеть от водородного показателя среды. Такими соединениями могут выступать замещенные нитробензолы, однако ожидаемые зависимости соблюдаются далеко не всегда [66]. Для соединений, имеющих различные функциональные группы, зависимость скорости гидрирования от значений рН может отличаться от указанных общих закономерностей. В этом случае необходимо, по-видимому, учитывать влияние рН на состояние молекул в растворе, однако исходя из данных по термодинамическим характеристикам процессов сольватации и адсорбции, в первую очередь кинетические закономерности будут определяться реакционной способностью адсорбированных форм водорода к различным функциональным группам.

Выводы, полученные на основании экспериментальных исследований закономерностей адсорбции водорода на металлах, нашли подтверждение в результатах квантово-химических расчетов.

В работах [95-97] расширенным методом Хюккеля были рассчитаны молекулярные модели адсорбции водорода. Показано, что на поверхности никелевых катализаторов могут существовать одиннадцать видов адсорбционных центров, доступных для водорода, что согласуется с оценками, сделанными выше. Наиболее вероятными центрами адсорбции служат края решетки и поверхностные дефекты, структура граней никеля (110) и (111) оптимальна для хемосорбции реакционноспособного водорода с энергией связи никель-водород от 80 до 100

кДж/моль. Однако, метод Хюккеля не учитывает, что адсорбция водорода связана с участием как d-, так и s-орбиталей поверхностных атомов никеля, что делает расчеты с помощью данного метода весьма приближенными. Стоит также отметить, что в литературе практически отсутствуют работы, посвященные кантово-химическим расчетам гетерогенных поверхностей, а также подходы к расчету процессов на подобных поверхностях. В работах [97-100] были предприняты попытки расчета отдельных адсорбционных комплексов «металл-водород» с помощью различных методов (Слейтера, МО Вольфсберга-Гельмгольца и ССП Хартри-Фока). Представленные результаты расчетов подтверждают существование как слабосвязанных, так и атомарных ионизированных «погруженных» в поверхностный слой металла форм водорода, что также подтверждает предположение о том, что, не смотря на близкую природу индивидуальных форм адсорбированного водорода, их активность в реакциях гидрогенизации, вследствие разной энергии связи с активными центрами поверхности металлов и катализаторов на их основе, существенно различается [26].

Авторы ряда работ, по изучению реакционной способности адсорбированного водорода [22,26] считали, что наиболее активной формой водорода в реакциях гидрогенизации является атомарный водород, а активация молекулы водорода заключается в полном или почти полном разрыве связи между атомами в молекуле.

Экспериментальные данные о наличии протонов водорода в металлах платиновой группы, насыщенных водородом [26], показали, что при адсорбции водорода имеет место не только атомизация, но и образование ионов. Процессы гидрирования в этом случае рассматриваются как ионные реакции, протекающие в металлах. Таким образом, вопрос об активной форме водорода невозможно отделить от вопроса о природе гидрируемых связей и от степени их активации. Например, известно, что ароматические нитросоединения легко восстанавливаются в растворе под действием водорода в момент его выделения (реакции $\text{Fe} + \text{HCl}$, $\text{Zn} + \text{HCl}$ и т.д.). Вместе с тем известно, что бензол и его

гомологи с трудом восстанавливаются при комнатной температуре даже в присутствии различных катализаторов.

Таким образом, вопрос об активной форме водорода в реакциях каталитической гидрогенизации целесообразно ставить, прежде всего, как вопрос о наиболее активном состоянии водорода. Так в простейшем случае гидрирование происходит атомарным водородом в момент его выделения, без дополнительной активации. Однако, уже и в этом случае появляется разница в активности водорода, в зависимости от способа и условий его получения и типа гидрируемой связи [26]. Например, гидрирование двойной углерод-углеродной связи атомарным водородом в отсутствие катализатора возможно только при условии дополнительного активирования атомов водорода, например, высокой температурой, высаживанием водорода под током и т.д.

А.А. Баландин с сотрудниками [86,101] показал, что существуют несколько гидридов никеля: NiH , NiH_2 , NiH_4 , это согласуется с рядом других работ [26,55,56,66]. Известно, что гидриды могут образовывать с водородом твердые растворы. При отравлении никеля, насыщенного водородом, легче всего прекращается каталитическая реакция гидрогенизации бензола, труднее образование гидридов и наиболее трудно - растворение водорода в гидридах никеля [26]. Эти данные ясно показывают, что растворенный атомарный водород не является активной формой, по крайней мере при гидрировании ароматических углеводородов, однако он может переходить в активные формы при протекании каталитического процесса.

Согласно [22,26,66], все индивидуальные формы водорода, адсорбированные на поверхности скелетного никеля, активны в реакциях гидрогенизации. При гидрогенизации соединений с двойной связью ($-\text{CH}=\text{CH}-$) – малеата натрия, стирола – наибольшую активность показала α -форма водорода. Скорости реакции атомарных β и γ -форм адсорбированного водорода с гидрируемым соединением имели значения на порядок ниже. В реакциях гидрирования ацетона наибольшей активностью обладала атомарная форма водорода со средней энергией связи с поверхностью катализатора. При низкой

температуре и при гидрировании двойных связей ($\text{CH}=\text{CH}$) прочно адсорбированные атомы водорода очень редко взаимодействуют с молекулами непредельного соединения. Поэтому в ходе реакции в течение очень длительного времени активность катализатора непрерывно меняется за счет изменения поверхностных концентраций индивидуальных форм адсорбированного водорода. Кроме того, активность адсорбированных индивидуальных форм водорода зависит от природы и состава растворителя [103-103]. Однако, подобные выводы авторами были сделаны на основании лишь кинетических данных и по существу являются приближениями для объяснения кинетических закономерностей.

Несомненно, на традиционных катализаторах гидрогенизации (Ni, Cu, Ag, Au, Pt, Pd, Re, Ru, Rh, Os, Ir и катализаторов на их основе), имеет место как прочная, практически необратимая адсорбция водорода, так и сравнительно слабая, обратимая хемосорбция [22,26,66,104]. В реакциях гидрогенизации могут принимать участие все формы адсорбированного водорода. Однако, степень участия в реакциях прочносвязанного адсорбированного водорода, по-видимому, находится в зависимости от температуры, природы гидрируемой связи, ее предварительной активации и степени заполнения поверхности катализатора водородом. При приготовлении катализатора соотношение между различными формами как адсорбированного, так и растворенного водорода определяется выбранными условиями. Это соотношение не устойчиво и меняется в ходе реакции [67,68,89].

Таким образом, наличие ограниченного числа индивидуальных форм адсорбированного водорода, каждую из которых характеризует определенное значение энергии связи с активными центрами, определяет дискретный характер неоднородности поверхности скелетного никеля по отношению к водороду. Можно предположить, что наличие различных индивидуальных форм адсорбированного водорода определяет различную каталитическую активность скелетного никелевого катализатора в реакциях гидрогенизации, этот вывод подтверждает ряд работ. Изменение величин адсорбции водорода под влиянием внешних условий может являться основной причиной разной активности

катализатора по отношению к различным типам органических соединений. Из анализа данных литературы можно сделать однозначный вывод, что реакционная способность индивидуальных форм адсорбированного водорода в реакциях гидрогенизации различна, однако, надежные данные о реакционной способности адсорбированного водорода отсутствуют.

1.3. Взаимосвязь термодинамических характеристик процессов адсорбции водорода и скорости жидкофазных реакций гидрогенизации

Раскрытие механизмов и предвидение каталитического действия, а также научно-обоснованный подбор оптимальных каталитических систем с заданными параметрами активности и селективности являются одними из приоритетных направлений развития науки о катализе [86,87,101]. Наиболее перспективным направлением в решении данной проблемы считается исследование природы и характера промежуточных взаимодействий, реагирующих веществ с катализатором и выявление корреляции между энергией промежуточных взаимодействий и скоростью гетерогенно-каталитических реакций с участием водорода (гидрогенизация, дейтерообмен, дегидрогенизация и др.), а также изучение зависимости каталитических от структурно-механических свойств системы. Это направление впервые было сформулировано А.А.Баландиным в виде принципа геометрического и энергетического соответствия мультиплетной теории [86], до настоящего времени данные подходы в общем виде остаются справедливыми для всех каталитических процессов [26,105].

Согласно принципу энергетического соответствия, максимальной скорости каждой каталитической реакции соответствует определенная энергия промежуточных взаимодействий реагирующих веществ и катализатора [26,105]. Можно утверждать, что максимальная каталитическая активность достигается для молекул со средними энергиями связи с поверхностью катализатора. Так, по

данным [26,105,107], зависимости скоростей реакций каталитической гидрогенизации органических соединений от энергий связи «металл-водород» имеют вид вулканобразных кривых, на вершине которых находится металл с оптимальной для данного процесса энергией связи «металл-водород», что дает возможность предполагать существование оптимальных энергетических соотношений между реагирующими веществами и катализатором. Следует учитывать, что при получении подобных зависимостей, авторы данных работ рассчитывали энергии связи «металл-водород» по эмпирическим уравнениям, которые можно применять только для изолированных атомов металла и молекул адсорбатов, без учета физико-химических свойств и структуры реальных катализаторов. Данный факт был теоретически исследован М.И. Темкиным [108], при изучении кинетики реакций на неоднородных поверхностях. Установлено, что скорость каталитического процесса определяли только те участки активной поверхности, стационарная степень заполнения которых в ходе реакции была близка к половине, что соответствует принципу энергетического соответствия мультиплетной теории А.А. Баландина. Таким образом, энергия связи реагирующих веществ с катализатором при среднем заполнении поверхности была оптимальной для максимальной скорости реакции. Однако, авторы рассматриваемых работ рассчитывали теплоты промежуточных взаимодействий на поверхности катализаторов по термодинамическим теплотам образования участников реакции, что не является полностью корректным.

В работах [108,109] обоснована возможность применения принципа энергетического соответствия при подборе оптимальных катализаторов окисления с использованием корреляционных зависимостей скорости реакции от тепловых эффектов промежуточных стадий каталитического процесса. Авторы данных работ рассчитывали теплоты промежуточных взаимодействий на поверхности катализаторов по термодинамическим теплотам образования продуктов реакции и промежуточных соединений.

Анализ результатов ряда исследований [26,66,86-88,101,105,106,108,109] позволяет сделать некоторые выводы и обобщения. Если каталитические реакции

протекают через промежуточную стадию образования поверхностного активированного комплекса, тогда скорость процесса определяют теплота и энтропия переходного состояния, таким образом, корреляцию скорости с энергией образования активированного комплекса можно считать физически обоснованной. Однако, расчет энергетических параметров поверхностных активированных комплексов невозможен без учета электронных конфигураций молекул реагирующих веществ, атомно-молекулярной структуры активных центров поверхности катализатора. К сожалению, надежные методы расчетов энергий промежуточных взаимодействий в реальных каталитических системах к настоящему времени не разработаны. Поэтому для решения проблемы подбора оптимальных каталитических систем следует считать наиболее обоснованным локальный подход Доудена [88]. Согласно данному подходу оценка энергий образования активированных комплексов может проводиться через энергетические параметры некоторых связей, образующихся или разрывающихся при протекании элементарного химического акта. Так энергии переменных связей чаще всего могут быть рассчитаны приближенно, как это сделано, например, в работах [108,109], или определены экспериментально с применением различных физико-химических методов исследования, результаты которых приведены в работах [110].

Локальный подход дает возможность проводить корреляции каталитических свойств с разнообразными объемными и поверхностными свойствами гетерогенных катализаторов. Для решения данного вопроса был предпринят ряд попыток установить связь между удельной активностью катализаторов и теплотами образования предполагаемых промежуточных соединений или теплотами промежуточных стадий, через которые возможно протекания процесса [22,66,26].

Таким образом, можно утверждать, что для реакций жидкофазной гидрогенизации выводы об энергетическом соответствии сделаны лишь косвенно, тем не менее, они достаточно часто использовались для подбора оптимальных

каталитических систем, объяснений каталитических свойств и кинетических закономерностей.

Анализ результатов экспериментальных исследований показал, что при проведении исследований гетерогенно-каталитических реакций особое внимание необходимо уделять подбору параметров, наиболее точно определяющих энергию промежуточных взаимодействий. Применение термодинамических характеристик катализатора и реагирующих веществ в оценке энергий промежуточных взаимодействий не вполне корректно, так как тепловые эффекты поверхностных реакций существенно отличаются от объемных [109,112]. Использование с этой целью эмпирических методик расчета, на наш взгляд, может привести даже к ошибочным выводам о характере изменения энергетических параметров промежуточных взаимодействий при варьировании свойств гетерогенно-каталитической системы.

В работе [112] с использованием методов теплопроводящей микрокалориметрии Тиана-Кальве и волюметрических измерений проведено исследование первых циклов абсорбции-десорбции водорода в системах $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ и $\text{CeNi}_5\text{-H}_2$. Построены изотермы давление-состав, определены величины равновесных давлений абсорбции и десорбции водорода и гистерезиса на разных стадиях активации, рассчитаны энтальпии фазовых переходов $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \alpha$. Проведен анализ профилей кривых тепловыделения, сделан вывод об изменении механизма изученных реакций в процессе активации.

Все гетерогенно-каталитические реакции протекают через стадии хемосорбции веществ-участников реакции на каталитически активных поверхностях [87,88,101]. Энергии хемосорбционных связей и теплоты хемосорбции реагентов наиболее точно характеризуют промежуточное взаимодействие и являются, по нашему мнению, достаточно надежной термодинамической характеристикой для корреляции со скоростями каталитических реакций. Более того, существующая техника и методики эксперимента позволяют проводить прецизионные калориметрические измерения теплот адсорбции реагентов непосредственно в условиях протекания химических

реакций, и таким образом, объективно характеризовать промежуточные взаимодействия в каталитических процессах [68,113].

Подход, использованный авторами работ [114-117], представляется весьма интересным и перспективными, так как позволяет установить корреляцию кинетических и термодинамических характеристик каталитических реакций. В данных работах исследованы процессы каталитической дегидратации и крекинга на слоистых алюмосиликатах комплексом кинетических и физико-химических методов. Показано, что скорости реакций линейно коррелировали с теплотами адсорбции реагирующих веществ, а эффективные энергии активации связаны с теплотами адсорбции уравнением, аналогичным известному соотношению Бренстеда-Поляни [116]. Выводы, сделанные в представленных работах, имеют достаточно надежное экспериментальное и теоретическое обоснование, однако, при применении такого подхода к другим процессам необходима детальная экспериментальная проверка. Кроме того, при несомненных достоинствах применяемых подходов к исследованиям гетерогенно-каталитических реакций, изложенным в работах [114-117], необходимо отметить ряд серьезных недостатков. Использование при расчетах энергий активации элементарных стадий эмпирического соотношения Бренстеда - Поляни существенно ограничивает область применения обсуждаемых методов оптимизации. Нельзя согласиться и с используемым приближением, что общая скорость процессов и скорости отдельных стадий определяется только энергией активации элементарных стадий каталитической реакции.

Рассмотрим результаты экспериментальных исследований зависимости скоростей реакций от энергий связи реагирующих веществ с поверхностью катализатора для реакций каталитической гидрогенизации.

Исследовано селективное гидрирование фенилацетилена (ФА) в стирол (СТ) в присутствии палладиевого нанокатализатора [118,119]. Выявлены основные закономерности этой реакции: независимость скорости гидрирования ФА и СТ (после исчерпывания ФА) от их концентрации, близкая к первому порядку зависимость от давления водорода и первый порядок по загрузке катализатора.

Полученные по специальному плану результаты экспериментов были обработаны с помощью компьютерных программ для различных механизмов реакции. Установлено, что адекватное описание достигается лишь для схемы, включающей адсорбцию на активном центре одной природы до 2 молекул ФА и/или СТ и до 2 молекул водорода. Наличие в активном центре одной молекулы водорода приводит к гидрированию ФА до СТ или СТ до этилбензола (ЭБ). В присутствии 2 молекул адсорбированного водорода ФА селективно гидрируется до СТ, а также неселективно - непосредственно до ЭБ. Показано, что природа селективности палладиевого катализатора связана с термодинамикой конкурентной адсорбции ФА и СТ. Определены энергии активации отдельных стадий процесса.

Результаты ряда исследований процессов каталитического окисления свидетельствуют о существовании количественной зависимости скорости реакций с энергией связи и теплотами адсорбции реагирующих веществ [120-122]. Это позволяет предложить метод научно-обоснованного подбора оптимальных каталитических систем с заданными параметрами активности и селективности для проведения конкретных реакций. Подтверждением такой гипотезы служит метод подбора катализаторов жидкофазной гидрогенизации, основанный на экспериментальных данных о термодинамических характеристиках адсорбции водорода. Предложенный метод синтеза оптимальных каталитических систем промотированием катализаторов на основе металлов VIII группы основывается на применении присадок металлов с резко различающимися значениями теплот адсорбции водорода. Приведенные в литературе данные позволяют качественно подтвердить наличие подобной корреляции [123,124]. Однако, дальнейшее развитие данного подхода требует измерения величин и термодинамических характеристик реагирующих веществ в условиях протекания каталитического процесса, что сопряжено рядом технических трудностей.

В работах [22,66,125-127] утверждается, что изменение селективности реакций жидкофазной гидрогенизации под влиянием растворителя обусловлено, в основном, изменением количественного соотношения форм адсорбированного водорода на поверхности катализатора. Так, уменьшение доли

прочносвязанного водорода на поверхности катализаторов в реакциях жидкофазной гидрогенизации приводит к уменьшению степени дегалоидирования хлораминов и увеличивает выход целевых продуктов [127-129]. В частности, в оптимальных условиях на скелетных никелевых катализаторах практический выход целевых хлораминов приближается к выходу последних на иридиевых катализаторах, которые считаются наиболее эффективными в данных процессах. Варьированием растворителя при синтезе гидразоанизола достигается резкое увеличение селективности реакции по целевому продукту [130], добавление в растворитель спирт-вода гидроксидов щелочных металлов резко увеличивает селективность исследуемых реакций.

Аналогичные выводы сделаны на основании анализа результатов исследования кинетики и механизмов реакций жидкофазной гидрогенизации замещенных 2-нитроазобензолов в [66]. По мнению авторов, основная причина изменения селективности исследованных процессов по целевым продуктам реакций – замещенным бензотриазолам, связана с изменением состояния адсорбированного водорода под действием растворителя. Однако причины такого влияния природы растворителя на адсорбционные равновесия реагирующих веществ остаются во многом не выясненными.

Тем не менее, в ряде работ [22,26,66], приведено лишь описание качественной взаимосвязи скорости реакций гидрогенизации и теплот адсорбции водорода на металлах и катализаторах на их основе. Количественная корреляция скорости реакций с энергией промежуточного взаимодействия в литературе отсутствует. Следует подчеркнуть, что для реакций жидкофазной каталитической гидрогенизации непредельных органических соединений не существует четкой теории, объясняющей связь между скоростью и селективностью реакций и энергией промежуточных взаимодействий. По мнению Г.Д.Закумбаевой [106], скорость гидрогенизационных процессов определяют целый ряд факторов, которые сложно одновременно и достаточно объективно контролировать в ходе протекания реакции. Это затрудняет установление количественной зависимости скорости реакции от энергии промежуточных взаимодействий.

Проведенный выше анализ результатов исследований свидетельствует о том, что основной задачей при решении проблемы предвидения каталитического действия является описание корреляций между кинетическими и термодинамическими параметрами адсорбции реагирующих веществ каталитических реакций.

Принимая во внимание, что каталитические реакции с участием водорода осуществляются через стадии образования связи между поверхностью катализатора и водородом [131], вполне оправданным является поиск корреляции каталитической активности металлов с такой энергетической характеристикой их поверхности, как прочность адсорбционной связи «металл-водород». В целом можно утверждать, что принцип энергетического соответствия мультиплетной теории А.А. Баландина хоть и показал достаточно не плохие результаты при описании экспериментальных зависимостей активности металлических катализаторов от структуры поверхности, но в современных работах практически не упоминается.

1.4. Влияние каталитических ядов на реакционную способность индивидуальных форм адсорбированного водорода и кинетические характеристики реакций гидрогенизации

В большинстве работ, посвященных изучению влияния каталитических ядов на активность металлов в различных процессах основное внимание уделено изучению процесса дезактивации при протекании химической реакции, за счет примесей в исходных компонентах, и методам борьбы с этим явлением. В тоже время, согласно известным теоретическим представлениям, оценить реакционную способность форм адсорбированного водорода возможно лишь в случае целенаправленного изменения адсорбционных свойств поверхности катализатора по отношению к определенным индивидуальным формам адсорбированного

водорода. В работах [26,132,133], для независимой оценки энергетической неоднородности поверхности и реакционной способности адсорбированного водорода применялся метод термодесорбции и селективного целенаправленного отравления катализатора различными каталитическими ядами.

Отравление катализатора является преимущественно избирательным адсорбционным эффектом, зависящим от образования необычно сильных адсорбционных связей между катализатором и некоторыми типами адсорбированных веществ [26,104,134]. Для большинства катализаторов их активность, при отравлении, вначале снижается резко, а затем сохраняет стационарное значение, при котором падение активности происходит гораздо медленнее. Селективность образования целевого продукта при этом может увеличиваться, уменьшаться или оставаться неизменной [26,66,87,104,135].

Особенно чувствительны к отравлению катализаторы реакций гидрогенизации, содержащие восстановленные металлы или ионы металлов в низких степенях окисления [26,87,104,135,136]. Например, гетерогенные Ni-, Pt- и Pd-катализаторы теряют активность под действием следов соединений серы (H_2S , RSH , RSR), а также органических соединений Р или As, имеющих свободную электронную пару, или их гидридов. Установлено, что соединения неметалла, являющегося каталитическим ядом, накапливаются на поверхности гетерогенного катализатора, активность которого уменьшается почти линейно с увеличением количества яда.

Первые эмпирические попытки количественного описания процесса дезактивации катализаторов были связаны с явлением отравления металлов серой, мышьяком, оксидом углерода и другими каталитическими ядами. Обзор данных работ по модификации поверхности катализаторов ядами был сделан Е. Макстедом [137], также им дана первая классификация наблюдаемых корреляций. Предложенная им теоретическая модель отравления катализаторов основывается на свойствах электронных структур металла катализатора и яда, поступающего из газовой фазы. Механизм отравления, согласно Е. Макстеду, включает адсорбцию яда на активных центрах метала, что приводит к образованию хемосорбционного

комплекса. Предполагается, что это взаимодействие химически специфично и что малые концентрации яда могут сильно дезактивировать катализатор. Наиболее чувствительны к отравлению, металлы, и катализаторы на их основе, VIII группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева.

Как уже было сказано ранее, яды обычно являются сильно адсорбируемыми веществами, которые, если они даже присутствуют только в виде следов, имеют склонность накапливаться в адсорбированной фазе на поверхности катализатора в процессе адсорбционно-десорбционного равновесия [26,31,87,88,104,134,138,139]. Вследствие адсорбции яда часть активной поверхности катализатора выводится из зоны каталитического процесса. Каталитические яды, согласно данным работ [26,31,87,88,104,134,138,139], можно разделить на следующие основные классы:

- молекулы, содержащие элементы второй подгруппы V и VI групп периодической системы, включая свободные элементы, за исключением азота. Особенно следовало бы отметить, что не все соединения этих элементов токсичны. Наличие или отсутствие токсичных свойств зависит от электронной конфигурации потенциально ядовитого элемента в молекуле;

- соединения, содержащие каталитически токсичные металлы: Hg, Pd, Zn, Bi, Sn, Cd.. В работах [87,140] показано, что наличие токсичных свойств по отношению, например, к платиновому катализатору, определяется структурой d-слоя адсорбированного металла. Этот тип яда обычно не допускает детоксикации;

- молекулы, соединения которых содержат кратные связи, например, CO, CN, NO, а также органические соединения с высоким адсорбционным потенциалом.

Наибольшую известность получили яды, содержащие элементы второй подгруппы V и VI групп периодической системы, рассмотрению действия которых посвящено наибольшее число работ [104,134,136,137,140].

К числу наиболее распространенных каталитических ядов для катализаторов реакций гидрогенизации принадлежат S, O₂, CO, CO₂, H₂S, P, As, Sb, Hg и др. В работах установлено [104,134,141], что каталитические яды, содержащие серу, мышьяк, сурьму, способны накапливаться в адсорбционном

слое катализатора вследствие их необратимой адсорбции. Каталитические яды, содержащие в своем составе металлы, были подробно изучены в работах [26,104,134,137,140], главным образом, с точки зрения их влияния на каталитическую активность платиновых и палладиевых катализаторов. Установлено, что большинство тяжелых металлов, включая ртуть, свинец, висмут, олово, цинк, кадмий, медь, могут снижать активность катализаторов. В работе [142] высказана точка зрения, что токсичность перечисленных выше металлов связана с тем, что их $5d$ -электронные оболочки полностью заполнены или содержат по крайней мере один d -электрон. Таим образом элементы, у которых d -орбитали не заполнены или отсутствуют, не токсичны. Следовательно, именно d -электроны ответственны за химическую связь между металлом, входящим в состав катализатора, и металлом яда, именно данный тип взаимодействия и приводит к дезактивации катализатора.

Яды, действие которых определяется наличием в молекуле кратных связей, очевидно должны представлять особый интерес. Известно, что ненасыщенные молекулы относятся к классу веществ, которые способны восстанавливаться на переходных металлах [26,140,143-145]. Для различных ненасыщенных соединений наблюдаются очень большие различия в отравляющей способности. Так, если в процессе гидрирования присутствуют два ненасыщенных соединения, то механизм влияния одного из этих веществ на скорость гидрирования второго может меняться от их простой конкуренции за активные центры катализатора вплоть до почти полного подавления реакции. Это обстоятельство предлагается использовать для повышения избирательности при гидрировании.

Наиболее хорошо изучено отравляющее влияние монооксида углерода [26,104,146,147]. Следует подчеркнуть, что это влияние уменьшается по мере понижения степени ненасыщенности углерода. Так, диоксид углерода в отличие от монооксида уже не обладает способностью к отравлению металлических катализаторов [26,104,140].

Для атомов S и Hg взаимодействие с активными центрами поверхности катализатора носит существенный ковалентный характер [104]. Кислород в

определенных условиях, как установлено авторами работ [104,148,150], может заряжаться отрицательно. Адсорбция таких каталитических ядов как кислород и оксид углерода на переходных металлах представляет собой весьма сложный процесс, поскольку в ходе адсорбции образуется несколько связанных форм каталитического яда с поверхностью.

Для независимой оценки энергетической неоднородности поверхности скелетного никеля применялся метод селективного отравления. Авторами работы [133,149] установлено, что при отравлении никеля H_2S сера равномерно блокирует поверхность катализатора, ионы CO , S^{2-} адсорбируются на тех же активных центрах, что и водород. Имея более высокий адсорбционный потенциал ионы CO , S^{2-} способны вытеснять с поверхности даже прочносвязанные формы адсорбированного водорода. В работе [64] методом термодесорбции установлено, что при обработке сероводородом скелетного никелевого катализатора, полученного выщелачиванием сплава NiAl_3 , общее содержание адсорбированного водорода на активной поверхности уменьшается в три раза. Отравление окисью углерода, данного катализатора, также уменьшает содержание водорода в катализаторе, но резко изменяет вид термодесорбционной кривой. Хроматографическим анализом установлено, что в продуктах термической десорбции из скелетного никелевого катализатора, отравленного CO , содержится метан. Появление метана указывает на сложное взаимодействие CO с адсорбированным водородом при нагревании [64].

Авторы работы [64,149] показали, что отравление никелевых катализаторов H_2S не изменяет энергетических характеристик адсорбированного водорода, что согласуется с данными о равномерном блокировании активных центров поверхности.

Изучение влияния часто применяемых каталитических ядов HgCl_2 , NaCN , As_2O_3 и бензилмеркаптана на активность никелевого катализатора показало, что скелетный никель относительно устойчив по отношению к перечисленным ядам [26,29]. Яды вносились в систему в спиртовых растворах. Установлено, что зависимость активности от количества внесенного в систему яда носит различный

характер. Так, при гидрировании коричной кислоты скорость гидрирования падает прямо пропорционально количеству бензилмеркаптана и NaCN. Иные закономерности наблюдаются при внесении HgCl_2 . Скорость реакции гидрогенизации коричневой кислоты падает до 50% при внесении $4 \cdot 10^{19}$ молекул HgCl_2 на единицу массы катализатора, затем значительно растет и достигает 70% первоначальной.

Отравление поверхности бензилмеркаптаном и NaCN носит временный характер. Эффект отравления снижается при предварительном насыщении катализатора водородом или введении яда после гидрируемого вещества. Механизм действия этих ядов заключается, в основном, в блокировании активных центров поверхности. Известно так же, что NaCN снижает адсорбционный потенциал водорода и уменьшает прочность связи водорода с поверхностью. Активность 0,56 г скелетного никеля полностью подавляется введением $2 \cdot 10^{20}$ молекул бензилмеркаптана. Это дает основание предположить, что число активных центров единицу площади поверхности скелетного никелевого катализатора составляет $3-4 \cdot 10^{20}$, причем они очень однородны. Принимая поверхность катализатора равной $50 \text{ м}^2/\text{г}$, легко рассчитать, что на 1 см^3 поверхности катализатора имеется $6-8 \cdot 10^{14}$ активных центров. Такое количество активных центров соответствует 10-15% покрытия активной поверхности катализатора и может удерживать до 6 мл водорода [26].

Высокая специфичность бензолмеркаптана, как блокирующего яда, позволяет применять его не только для оценки числа активных центров на поверхности никелевого катализатора, но и для определения энергетических характеристик активных центров при гидрировании различных связей. Известно, что гидрирование коричневого альдегида на скелетном никелевом катализаторе протекает селективно. При этом реакции гидрирования связей $-\text{C}=\text{C}-$ подчиняются уравнению первого порядка, а гидрирование группы $-\text{C}=\text{O}$ - нулевого. Промотирование никеля палладием ускоряло первую реакцию и несколько угнетает вторую. При отравлении промотированного палладием никелевого катализатора бензилмеркаптаном скорость гидрирования этиленовой связи резко

уменьшается, а скорость гидрирования альдегидной группы остается прежней [26]. Данное положение иллюстрируют соответствующие кривые, приведенные на рис.3.

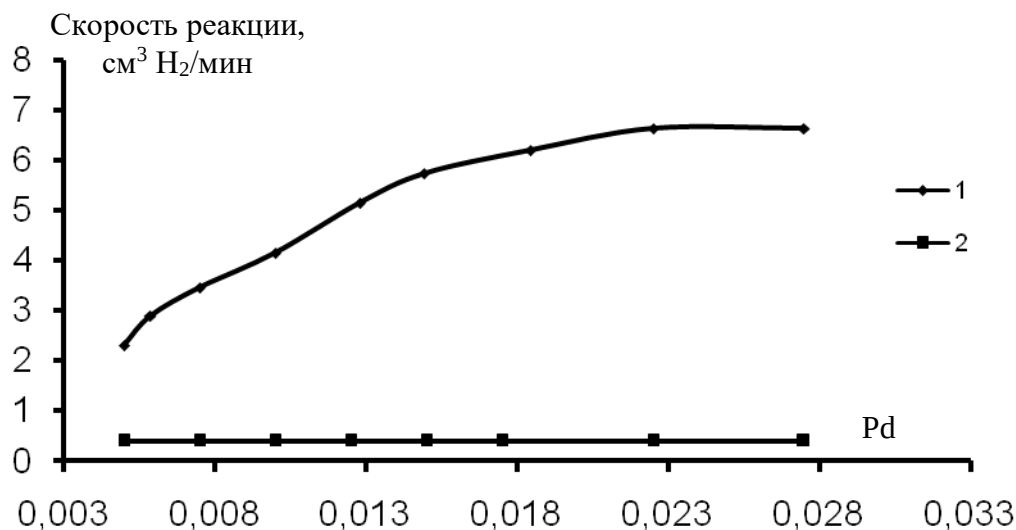


Рис. 3. Зависимость скорости гидрирования этиленовой и альдегидной связей коричневого альдегида от количества Pd, нанесенного на 0,56 г скелетного никелевого катализатора. 1-гидрирование этиленовой связи, 2- гидрирование альдегидной группы.

Данное различие в скоростях гидрогенизации различных групп связано, очевидно, с тем, что гидрирование различных связей проходит на центрах с разными адсорбционными потенциалами. Активные центры, возникающие при промотировании никеля палладием и платиной, обладают высоким адсорбционным потенциалом, и, следовательно, альдегидная группа гидрируется на центрах с низким адсорбционным потенциалом [26].

При гидрировании диметилэтинилкарбоната в аналогичных условиях удалось показать, что группа $-C\equiv C-$ гидрируется на центрах со средним адсорбционным потенциалом. Промотированный катализатор отравляется бензилмеркаптаном в очень сильной степени и одна молекула бензилмеркаптана снимает эффект соответствующей осаждению 5-6 атомов палладия. Такой эффект от травления при гидрировании тройной связи вызван тем, что активация водорода и углерода происходит на близких по строению активных центрах. Необходимо также учитывать, помимо эффектов блокировки центров и

модификации поверхности катализаторов, существует возможность влияния некоторых веществ на общую величину адсорбции на поверхности и значение адсорбционного потенциала. В случае каталитического гидрирования каждый из этих эффектов может сказаться как на центрах, активирующих водород, так и на центрах, активирующих непредельное соединение. Результаты этих работ [26] свидетельствуют о необходимости структурного и энергетического соответствия между гидрируемым соединением и катализатором.

В работе [150] рассмотрено формирование приповерхностного слоя необратимо адсорбированных частиц. Исследованный катализатор - Pb-Pt/CaCO_3 , в ходе проведенного исследования показана возможность проведения реакций гидрогенизации различных замещенных ароматических нитросоединений в полярных растворителях с высокой селективностью. Слой свинца, по мнению авторов тонкий и дискретный, предотвращает адсорбцию нитро- и других восстанавливаемых групп на активных центрах палладия и платины. При этом воспроизводство водорода на поверхности активного металла проходит относительно легко [151]. 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.

Если строить зависимость активности металлического катализатора от количества контактного яда, содержащегося в системе, то обычно оказывается, что при увеличении содержания яда активность снижается линейно или почти линейно [104,140]. Такая зависимость сохраняется вплоть до степеней отравления, при которых катализатор практически полностью теряет свою активность. При этом на зависимостях наблюдается перелом, и при дальнейшем увеличении содержания яда активность понижается уже более медленно. Подобного рода кривые приводятся также в работах [152] для процессов отравления платиновых и некоторых никелевых катализаторов. Общий вид зависимости активности катализатора в реакциях гидрогенизации от концентрации яда в системе показан на рис.4.

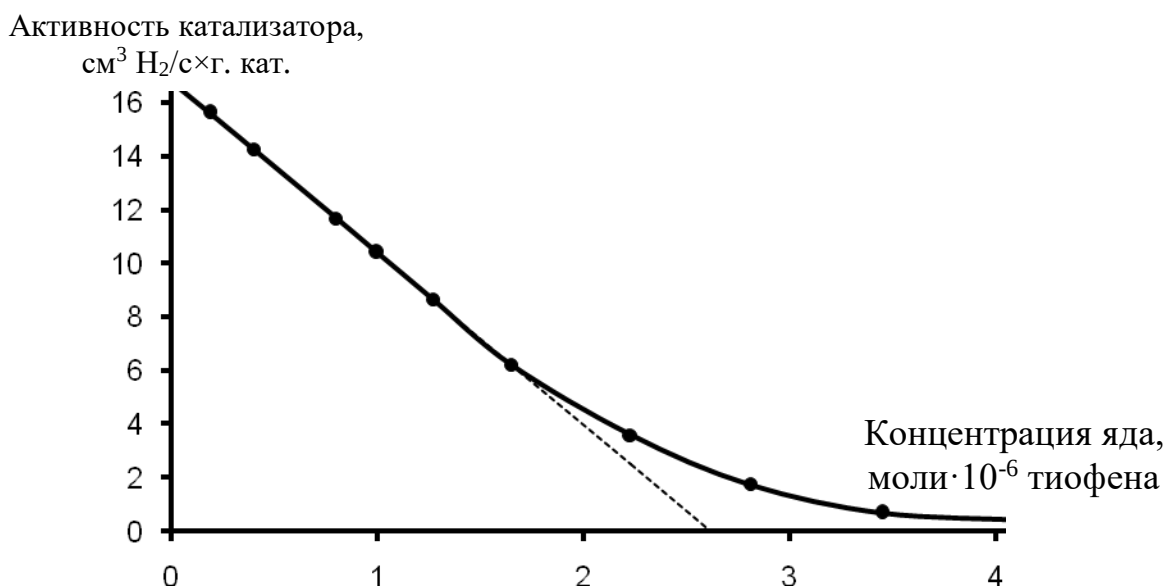


Рис. 4. Зависимость активности реакций гидрогенизации кротоновой кислоты на платиновом катализаторе от концентрации тиофена [104,140].

Мэкстед и Эванс [153] более систематично исследовали вопрос о том, в какой степени нормальные нетоксичные структуры, соединенные с атомом серы, могут влиять на молекулярную токсичность соединения молекулы в целом. Для этого они измерили относительную токсичность гомологического ряда алкилтиолов и алкилсульфидов, у которых с серой образуются простые углеводородные цепи различной длины — по одной у тиолов и по две у сульфидов. Серосодержащие яды можно рассматривать как яды, токсичность которых обусловлена атомом серы, способным к сильной адсорбционной связи с поверхностью катализатора. Поэтому, даже если остальная часть молекулы не содержит ни атомов, ни групп, являющихся каталитическими ядами, эта нетоксичная часть соединения благодаря длительному пребыванию вблизи поверхности катализатора, вследствие якорного эффекта, будет экранировать каталитически активную поверхность. Таким образом, нетоксичная часть молекулы будет вести себя как каталитический яд. При измерении токсичности алкилтиолов и алкилсульфидов вплоть до гексадецильных производных было найдено, что токсичность, отнесенная к 1 молю ингибитора или 1 атому серы, непрерывно возрастает при увеличении длины цепи [154]. Однако, инкремент

токсичности, приходящийся на каждую новую группу — CH_2 , убывает по мере удлинения цепи. Относительные молярные токсичности различных соединений по отношению к платиновому катализатору приведены на рис. 5.

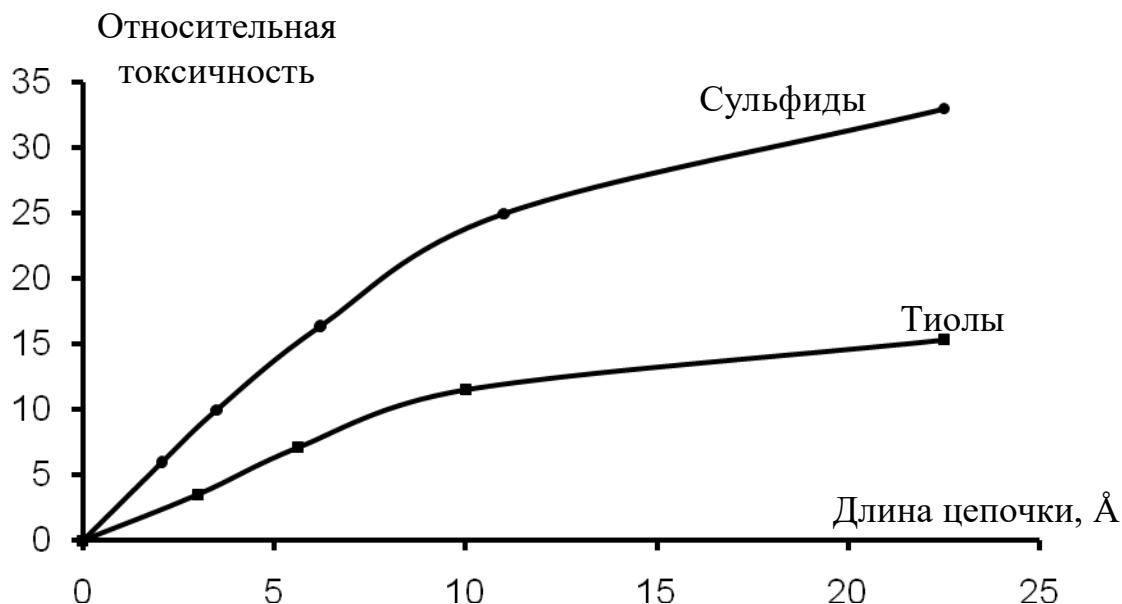


Рис 5. Влияние размеров молекул на токсичность [30,104]

Особый интерес представляет тот случай, когда на концах углеводородной цепочки находятся не один, а два атома серы. При наличии одного атома серы вся цепь свободна и только одним концом длительно связана с поверхностью катализатора. В этом случае максимальный участок поверхности, на котором вероятна адсорбция углеводородной цепи, представляет собой круг с радиусом, равным длине органической части молекулы. Возможно, ограничить подвижность цепочки и, следовательно, уменьшить зону её влияния, снабдив второй ее конец «серным якорем». Если вышеизложенная концепция индуцированной токсичности заякоренной углеводородной цепи справедлива, то молярная токсичность соединений с двумя токсичными атомами или группами по концам углеводородной цепочки должна быть ниже, чем токсичность аналогичных цепей, содержащих только один концевой атом серы, несмотря на удвоенное по сравнению с последними содержание серы или других токсичных элементов.

Как правило, дезактивирующее действие молекулы яда зависит от двух факторов: от величины индивидуального фактора покрытия поверхности,

определяемого числом активных центров поверхности, занимаемых или подпадающих под влияние каждой адсорбированной молекулы каталитического яда и от средней продолжительности пребывания адсорбированной молекулы на поверхности [104,134,140].

У всех каталитических ядов средняя продолжительность жизни адсорбированной молекулы сравнительно велика по сравнению с соединениями, не обладающими токсичными свойствами. Именно благодаря большой продолжительности жизни, которая выражается в слишком малой величине отношения десорбции к адсорбции, молекулы яда закрывают поверхность, постепенно накапливаясь в поверхностном адсорбционном слое, в предельном случае, при бесконечно большой продолжительности жизни адсорбированных частиц, любой яд присутствующий в количестве, недостаточном для насыщения поверхности, будет накапливаться на ней, так как скорость десорбции равна нулю [104,140].

Зависимости отравления катализаторов, полученные путём откладывания наблюдаемой активности катализатора при определенных количествах яда, находящихся в адсорбированном состоянии на активной поверхности при известной общей концентрации яда, называют истинными кривыми отравления, в отличие от так называемых эффективных кривых отравления, связывающих эффект ингибирования не с адсорбированным количеством яда, а с его общей концентрацией в системе. Примеры подобных зависимостей представлены на рис.6.

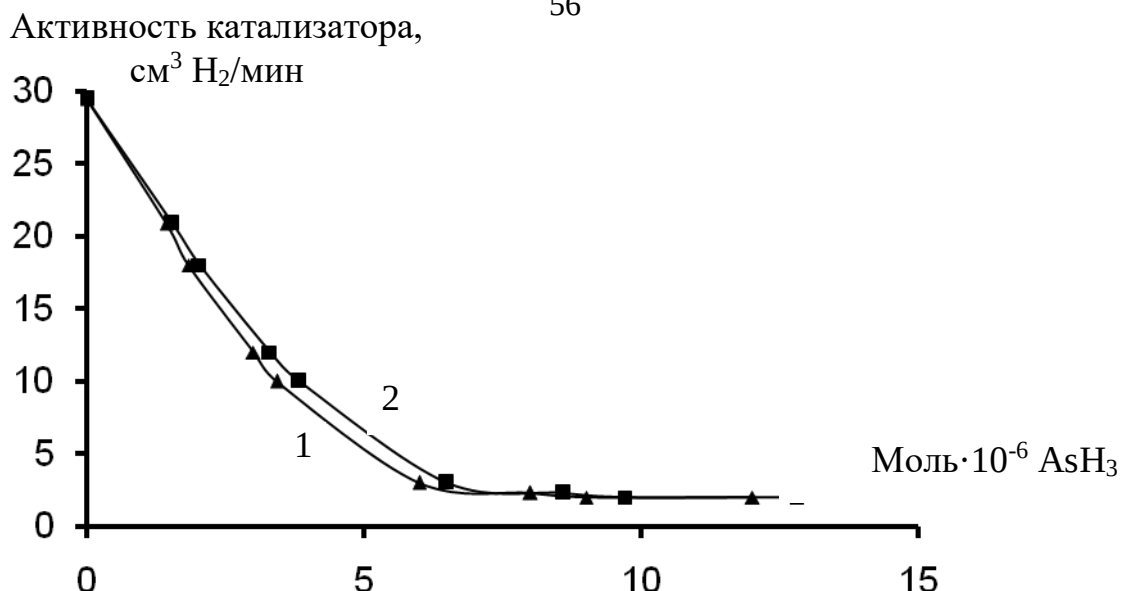


Рис. 6. Эффективная и истинная кривые отравления 0,05 г платинового катализатора, отравленного AsH_3 . Кривая 1 (эффективная токсичность) относится к общему содержанию яда в системе; кривая 2 (истинная токсичность) — к количеству яда, действительно адсорбированному катализатором [137].

Для сильных ядов истинная токсичность не очень сильно отличаются от эффективной кривой отравления и, во всяком случае, общая форма кривых не изменяется при переходе от одного способа построения к другому. На рис.6 приведены зависимости для случая эффективной и истинной токсичности мышьяка по отношению к платиновой черни в реакции гидрирования кротоновой кислоты. 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, при умеренных температурах этот эффект мало заметен [104,134,137,140].

Распределение яда между свободной газовой или жидкой и адсорбционной фазой является функцией средней продолжительности жизни адсорбированных частиц. При условиях, существующих в жидких каталитических системах, а именно при относительно малых количествах свободно перемещающихся частиц катализатора, даже сильные яды не адсорбируются полностью; определение изотерм адсорбции в таких условиях, особенно для отравления металлических

катализаторах, представляет значительный интерес для перехода от эффективной к истинным зависимостям дезактивации, требующим для своего построения знания не только количества адсорбированного яда, но и природы и количества других участников процесса адсорбции [136,155-157].

Потеря активности никелевых катализаторов, вызываемая малыми количествами серы, мышьяка и галогенов в наибольшей степени проявляется при использовании промотированных катализаторов. Для таких катализаторов достаточно наличия следов серы для резкой потери активности [104,136,140,157]. Авторы [104] установили, что отравляющее влияние серы на никелевый катализатор паровой конверсии метана обратимо, активность полностью восстанавливается, если снизить содержание серы в сырье ниже определенного критического уровня. Чувствительность к отравлению серой увеличивается при понижении температуры конверсии.

В ряде работ [26,104,136,140,155-157] говорится, что потеря активности катализаторов реакций гидрогенизации происходит в результате реакции между ним и каталитическим ядом. Количества катализатора и яда, которые должны вступить в реакцию между собой для заметной дезактивации катализаторов, очень мало. Так, никелевый катализатор паровой конверсии метана, содержащий 15% (масс.) Ni, после отравления при 775 °C содержал 0,005% серы, что соответствует сульфированию 0,06% никеля.

В работах [104,140] проведено исследование дезактивации медно-магниевого катализаторов гидрирования этилена водяным паром. Было установлено, что нанесенный никелевый катализатор гидрирования этилена обратимо отравляется малыми количествами кислорода. Предполагается, что часть кристаллов восстановленной меди или никеля окисляется кислородом или водяным паром, отравление связано с окислением той относительно малой доли поверхности катализатора, которая имеет высокую активность. Это позволяет предположить, что поверхность катализаторов гидрогенизации очень неоднородна по своей энергии и отравление происходит путем окисления той

части поверхности, которая характеризуется наибольшей величиной свободной энергии.

По мнению З.С. Рогинского [158] механизм дезактивирующего действия ионов ртути по отношению к катализаторам гидрогенизации состоит, прежде всего, в модифицировании поверхности катализатора по отношению к водороду. Падение скорости при нанесении ртути связано с сильным понижением общей адсорбции водорода на поверхности. Однако, десорбция молекул водорода, слабосвязанных с поверхностью, существенно не влияет на скорость гидрирования. Эффект снижения скорости, вызванный ртутью, не исчезает несколько суток, вследствие медленной диффузии атомов ртути в глубь катализатора.

Работа [159] посвящена поискам эффективных пассиваторов поверхности никеля на основе соединений сурьмы, олова и висмута с целью изменения выхода продуктов крекинга, изомеризации и алкилирования. Исследование состава продуктов крекинга с использованием данных пассиваторов проведено также в работе [160]. Образование продуктов дегидрирования (тетралин+нафталин) после пассивации никеля соединениями сурьмы и олова уменьшается, но незначительно. Обращает на себя внимание резкое увеличение (с 8,6 до 17,2 мол.%) образование метилциклопентана, что еще раз подтверждает высокую энергетическую неоднородность поверхности никелевых катализаторов и сложный характер адсорбции яда на его поверхности.

В работе [161] авторы исследовали влияние степени чистоты водорода и наличие каталитических ядов в водороде на гидрогенизацию α -метилстирола в кумол. Результаты исследования показали, что изменение адсорбционных свойств поверхности никеля, вследствие частичной дезактивации поверхности, по отношению к водороду является основной причиной резкого роста селективности реакций гидрогенизации α -метилстирола. Опасно не само по себе отравление катализатора каталитическими ядами, что влияет только на некоторое снижение активности катализатора, а понижение конверсии α -метилстирола и, как следствие, попадание последнего на стадию окисления кумола.

1.4.1. Гидрирование на сульфидированных катализаторах

Большое число работ посвящены процессам гидрирования с применением сульфидированных катализаторов на основе переходных металлов [162-170]. В основном сульфидированные катализаторы применяются для восстановления газообразным водородом соединений серы, деструктивная гидрогенизация до сероводорода и насыщенный углеводородов, и ароматических углеводородов. Данные процессы идут при жестких условиях (температуры до 723К и давление водорода в системе до 5 МПа), реакции проводят в основном в жидкой фазе, но встречаются упоминания и о газофазных процессах [162,171,172].

В работе [162] показано, что активность массивных сульфидных и нанесенных различными методами на поверхность носителей монометаллических катализаторов в реакции гидрирования бензола очень мала, хотя энергия активации достаточно низкая. Активность биметаллических сульфидированных катализаторов существенно выше и превышает каталитические свойства монометаллических на 3 порядка. Экспериментальные данные, полученные автором представлены в табл. 2-8.

Таблица 2

Гидрирование бензола на сульфидированных катализаторах [162]

Катализатор	Активность* при 300 °С		Энергия активации (ккал/моль) в интервале температур (°С)	
	УКА*10 ¹¹	АКА *10 ⁶	200-300	300-400
WS ₂	4	-	18	18
0.6Ni/WS ₂	56	124	24	13
5.7W/SiO ₂	-	0.4	19	19
2.3Ni/SiO ₂	-	0.5	-	17
(0.6Ni, 4.3W)/SiO ₂	-	110	14	9.5

* УКА - удельная каталитическая активность, моль C₆H₆/м²·с; АКА – атомная каталитическая активность, моль C₆H₆/г.Ni·с.

Таблица 3

Химический состав и активность W- содержащих катализаторов в гидрировании бензола и гидрогенолизе тиофена при 300 °С [162]

Катализатор и метод его приготовления	Хим. состав, мас. %			Атомное отношение		Активность*·10 ⁴	
	W	Ni	S	Ni:(Ni+W)	S:W	Гидрирован. бензоата	Гидрогенолиз тиофена
(Ni,W)/Al ₂ O ₃	15	1.2	4.6	0.2	1.8	0.7	28
(Ni,W)/Al ₂ O ₃	27	2.4	-	0.22	-	0.8	19
(Ni,W)/Al ₂ O ₃	16.5	1.6	5.5	0.23	1.9	1.0	-
(Ni,W)/Al ₂ O ₃	9.1	1.2	-	0.33	-	0.5	50
(Ni,W)/SiO ₂	16	2.3	4.9	0.31	1.8	3.4	90
(Ni,W)/SiO ₂ **	16	2.7	5.8	0.35	2.1	2.5	61
(Ni,W)/SiO ₂	5.7	0.4	-	0.18	-	1.0	170
(Ni,W)/SiO ₂	6.4	1.0	-	0.33	-	0.8	50
W/SiO ₂	20	-	6.2	-	1.8	0.0007	2.5
W/SiO ₂	7.1	-	1.6	-	1.6	0.0001	-
W/Al ₂ O ₃	18	-	5.3	-	1.7	0.0009	-

*Активность выражена соответственно в моль C₆H₆/моль (ΣM)·с.

** Содержание серы после реакции 5.7 %

Таблица 4

Химический состав и активность Mo-содержащих катализаторов в гидрировании бензола и гидрогенолизе тиофена при 300 °С [162]

Катализатор и метод его приготовления	Хим.состав, мас.%		Атомное отношение Ni: (Ni+Mo)	Активность*·10 ⁴	
	Mo	Ni		Гидрирование бензоата	Гидрогенолиз тиофена
(Ni,Mo)/Al ₂ O ₃	4.2	0.7	0.21	0.24	-
(Ni,Mo)/Al ₂ O ₃	5.5	1.5	0.31	0.25	100
(Ni,Mo)/Al ₂ O ₃	5.0	1.2	0.30	0.59	-
(Ni,Mo)/Al ₂ O ₃	6.9	1.5	0.26	1.6	56
(Ni,Mo)/Al ₂ O ₃	7.4	1.8	0.28	2.2	-
(Ni,Mo)/Al ₂ O ₃	3.1	1.0	0.33	0.13	44
(Ni,Mo)/Al ₂ O ₃	12.8	3.1	0.26	-	36
(Ni,Mo)/Al ₂ O ₃	3.3	0.7	0.26	1.8	50

*Активность выражена соответственно в моль C₆H₆/моль (сумма M)·с и моль C₄H₄S/моль (ΣM)·с.

Таблица 5

Химический состав и активность в гидрировании бензола и гидрогенолизе тиафена сульфидных катализаторов [162]

Катализатор*	Осернен	Восста- новление	Активность · 10 ⁴ (моль/моль (сумма М)·с) при 300 °С					
			Гидрирование			Гидрогенолиз		
	Атомное отношение S:Mo(W)	бенз олат	бенз ола	k/k т	тиофе на	тиофена б	k/k _б	
6.1Mo/Al2O3	1.8	-	0.00 5	-	-	10	-	-
(1.2Ni,5.0Mo)/Al ₂ O ₃	-	-	0.6	4.0	6.7	100	2.4	42
(1.6Ni,6.1Mo)/Al ₂ O ₃	2.1	1.8	0.18	1.3	7.2	49	-	-
18.5W/Al2O3	1.4	-	0.00 07	-	-	-	-	-
(1.5Ni,16W)/ Al ₂ O ₃	-	-	0.6	18	30	44	1.5	29
(2.7Ni,20W)/ Al ₂ O ₃	2.2	2.0	0.9	20	22	42	-	-
(2.8Ni,19W)/ Al ₂ O ₃	-	-	0.9	14	16	42	-	-
(0.4Ni,5.7W)/ SiO ₂	-	-	2.4	20	8.3	170	2.4	71
(2.3Ni,16W)/ SiO ₂	2.1	2.0	1.7	19	11	92	-	-

Таблица 6

Химический состав и активность сульфидных катализаторов при 300°С [162]

Катализа- тор	Химический состав, мас.%			λ*	Активность·10 ⁴ ,моль/моль(суммаМ) ·с					
	Mo	Ni (Co)	S		Гидрирование			Гидрогенолиз		
					бенз олат	бенз ола	к/кт	тио фен	тиофе наб	к/кб
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Ni/Al ₂ O ₃	-	2,2	1,2	1	-	-	-	6,1	0.3	20
Mo/Al ₂ O ₃	7.4	-	4.9	0	-	-	-	21	0.6	35
(Ni,Mo)/ Al ₂ O ₃	7.7	0.6	5.1	0.1	0.7	2.8	4	86	3.1	28
	7.8	1.5	5.2	0.2	0.7	3.9	5.6	175	7.8	22
	7.9	1.6	5.2	0.3	0.5	2.0	4	107	5.9	18
	7.8	2.4	5.1	0.35	-	-	-	178	8.3	21
	7.9	2.6	5.3	0.35	-	-	-	109	3.6	30
	7.5	5.5	6.0	0.57	0.3	0.9	3	67	3.8	18
	9.4	-	-	0	0.09	0.5	56	19	1.7	11

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
(Ni,Mo)/ Al ₂ O ₃	10.8	0.5	-	0.08	0.1	0.4	4	51	2.3	22
	10.6	1.7	-	0.21	0.15	0.8	5.3	56	1.9	29
	11.0	1.9	-	0.22	0.3	0.8	2.7	71	2.1	34
	10.3	2.2	-	0.26	0.15	0.7	4.7	55	1.4	39
	11.2	3.1	-	0.31	0.2	1.0	5.0	65	2.6	25
	10.9	6.4	-	0.49	0.02	0.2	10	34	1.3	26
Co/Al ₂ O ₃	-	5.7	-	1	-	-	-	5.9	0.2	30
(Co,Mo)/Al 2O ₃	13.0	1.6	-	-	-	-	-	56	3.8	15
	11.0	7.0	-	-	-	-	-	46	4.3	11

$$* \lambda = \frac{Ni(Co)}{Ni(Co) + Mo} - \text{атомное отношение}$$

Таблица 7

Химический состав сульфидных (Ni,Nb/SiO₂) катализаторов и их активность в реакции гидрогенолиза тиофена при 350 °С [162]

Катализатор	Химический состав, мас. %			Атомное отношение Ni:Nb:S	УКА* x10 ⁴	АКА* x10 ⁴	E _a ***
	Ni	Nb	S				
Nb	-	2.4	-	-	7	-	23
Ni,Nb	0.22	2.4	1.79	0.15:1:2.16	24	28	9
Ni,Nb	0.44	2.4	2.01	0.30:1:2.43	30	39	9
Ni,Nb	0.52	2.4	1.68	0.34:1:2.03	24	32	12
Ni,Nb	0.88	2.4	2.46	0.60:1:3.00	19	30	10
Ni,Nb	3.66	2.4	3.83	2.40:1:4.60	11	40	14
Ni	2.40	-	1.30	1:0:1	6	6	13

$$* \text{Удельная каталитическая активность, } \frac{\text{моль } C_4H_4S}{\text{моль } (Ni + Nb) * c}$$

$$** \text{Атомная каталитическая активность, } \frac{\text{моль } C_4H_4S}{\text{моль } Ni * c}$$

*** Энергия активации (ккал/моль) при 300-400 °С

Таблица 8

Химический состав сульфидных (Ni,Re/SiO₂) катализаторов и их активность в реакции гидрогенолиза тиофена при 300 °С [162]

Катализатор	Химический состав, мас. %			Атомное отношение Ni:Re:S	УКА* x10 ⁴	АКА* x10 ⁴	E _a ***
	Ni	Re	S				
1	2	3	4	5	6	7	8
Re	-	2.9	1.56	0:1:3	5.8	-	27
Ni,Re	0.20	2.9	1.57	0.22:1:3.1	3.3	4.0	15

1	2	3	4	5	6	7	8
Ni,Re	0.67	2.9	1.89	0.7:1:3.7	2.4	4.2	15
Ni,Re	1.52	2.9	2.00	1.62:1:4.00	2.4	6.42	20
Ni,Re	2.76	2.9	2.93	3.00:1:5.8	1.45	5.8	20
Ni	2.40	-	1.30	1:0:1	1.9	1.9	13
ReS ₂	-	-	-	-	0.15****	-	25
Ni/ReS ₂	0.17	-	12.3	-	0.12****	-	27

*Удельная каталитическая активность, $\frac{\text{моль}C_4H_4S}{\text{моль}(Ni + Re) * c}$

**Атомная каталитическая активность, $\frac{\text{моль}C_4H_4S}{\text{моль}Ni * c}$

***Энергия активации (ккал/моль) при 300-400 °C

*****Активность, $\frac{\text{моль}C_4H_4S}{m^2 * c}$

Каталитические свойства сульфидированных металлов (закрепленных на подложках различной природы и состава) в значительной мере определяются способом синтеза. Данные представленные в табл. 3. позволяют утверждать, что наибольшую активность проявляют никель-ванадиевые катализаторы, закрепленные на поверхности силикагеля методом пропитки с использованием металлоорганических предшественников. Старцев А.Н. высказывает предположение, что при данном способе синтеза реализуется наиболее дисперсное и однородное состояние активных компонентов [162]. Также отмечается, что отсутствует корреляция в активностях гидрирования бензола и тиюфена на сульфидированных катализаторов, синтезированных методом пропитки из растворов.

В работе [173] сообщается, что активность биметаллических никельсодержащих сульфидированных катализаторов в гидрировании бензола существенно возрастает при насыщении катализатора водородом при повышенных давлениях водорода в системе. Кинетические закономерности восстановления бензола сульфидированным катализатором моно и биметаллическим никельсодержащим катализатором, методика синтеза которых описана в работе [162], представлены на рис. 7.

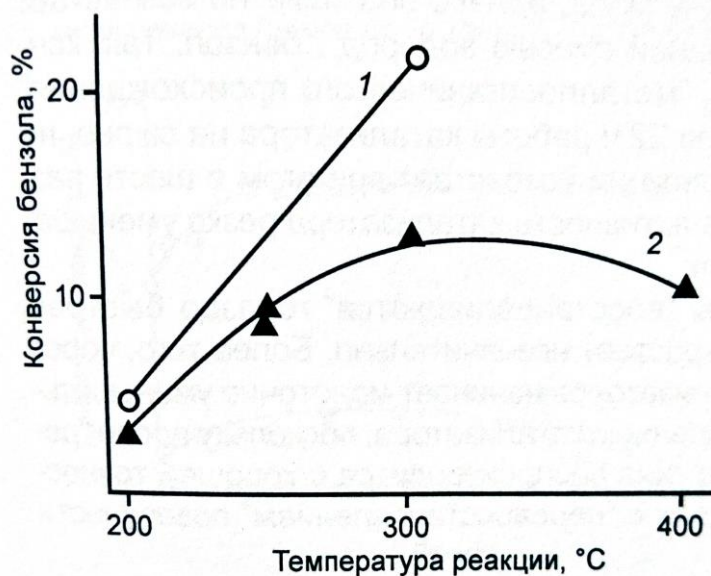


Рис. 7. Зависимость активности сульфидированного катализатора состава $(\text{Ni}^{1,2}, \text{W}^{15})/\text{SiO}_2$ от температуры реакции гидрирования бензола, катализатор был восстановлен в токе водорода при: 1 – 573 К; 2 – 673 К.

В работе [174] показана возможность применения палладиевых катализаторов на различных подложках в процессах гидроочистки скипидаров. Проведена глубокая гидродесульфуризация α -пинена с исходным содержанием серы свыше 50 ppm до ее остаточной концентрации менее 5 ppm на блочных палладиевых катализаторах сетчато-ячеистой структуры на сверхкислой подложке на основе сульфатированного диоксида циркония. Изучалось влияние условий синтеза и проведения реакции на скорость гидроочистки природы поверхности носителя. Гидроочистка при этом проводилась в достаточно мягких условиях (0.9 МПа 353К).

Авторы всех работ, направленных на изучение процессов гидроочистки и восстановления ненасыщенных органических соединений, различные функциональные группы газообразным водородом в присутствии металлических катализаторов, обработанных соединениями серы, высказывают предположение о протекании реакции гидроочистки и восстановления углеродных связей на одних и тех же активных центрах поверхности, а также отмечают, по-видимому, конкурентный характер адсорбции сероводорода и водорода на атомах никеля.

Кроме того, в целом ряде работ отмечается существование индивидуальных форм адсорбированного водорода с различной реакционной способностью в реакциях деструктивной гидрогенизации серосодержащих соединений [162,175-180].

1.4.2. Селективность дезактивации активных центров поверхности металлических катализаторов

Эффективность воздействия каталитического яда на катализатор будет определяться количеством активных центров и предпочтительной адсорбцией частиц дезактивирующего агента на данных атомных ансамблях поверхности с определенной энергией. В [136] для установления характера селективности травления был предложен метод, основанный на анализе кинетических кривых исследуемой реакции. При этом под «селективной» дезактивацией предложено понимать преимущественную адсорбцию яда при его низких концентрациях на наиболее активных центрах поверхности. При первоочередной блокировке участков с меньшей активностью, отравление называется «антиселективным». Если снижение активности находится в линейной зависимости от концентрации адсорбированного яда – отравление «неселективное». Схема, иллюстрирующая такой анализ селективности отравления приведена на рис. 8, где активность катализатора A и удельное количество C нормированы по уравнения [136]:

$$A = \frac{r_{0,C}}{r_{0,C=0}} \quad 1$$

$$C = \frac{n_i}{n_{\max}} \quad 2$$

где $r_{0,C}$ и $r_{0,C=0}$ – 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 введённого каталитического яда на один грамм катализатора, при котором катализатор полностью теряет активность.

График зависимости активности от концентрации яда, показанный на рис. 8, основан на предположении однородного отравления общей и активной поверхности катализатора регулирующей скоростью, т.е. при незначительном диффузионном сопротивлении пор.

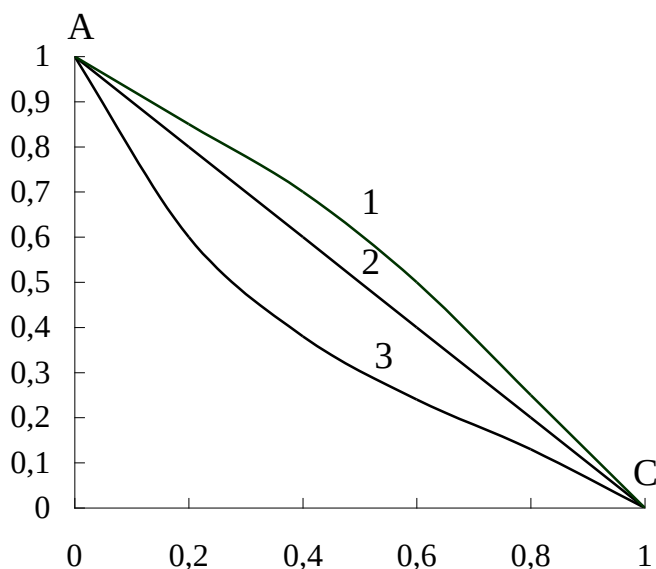


Рис. 8. Три вида отравление катализатора [136]:

- 1) антиселективное,
- 2) неселективное,
- 3) селективное.

1.5. Кинетические закономерности процессов жидкофазного восстановления кратных связей «углерод-углерод» и нитрогруппы на переходных металлах и катализаторах на их основе

В органическом синтезе любые взаимодействия ненасыщенных функциональных групп с молекулярным водородом принято называть гидрогенизацией, в случае если процесс идет в жидкой фазе, то применяют термин гидрирование. Реакции гидрирования (или гидрогенизации, в дальнейшем эти два понятия будем считать синонимами) по уменьшению наблюдаемых скоростей можно разделить на три класса [19,181]:

- присоединение водорода по ненасыщенным связям;
- действие водорода, сопровождающееся отщеплением воды или других веществ, не содержащих углерода;
- реакции с водородом, сопровождающиеся расщеплением углерод-углеродных связей (деструктивное гидрирование).

Кинетические закономерности реакций жидкофазной гидрогенизации достаточно хорошо изучены [2,15,16,18,24-26,29,33,66,90,91,94,125-127,130,182-185]. Скорость и селективности процесса восстановления газообразным водородом на металлических катализаторах зависят от условий проведения процесса: природы растворителя, катализатора и акцептора водорода, температуры, давления, гидродинамических режимов, типа реакторов и т.д. По способности к гидрированию разные классы соединений располагаются в следующий ряд:

*олефины > ацетилен и его производные > ароматические углеводороды >
>альдегиды > кетоны > нитрилы > карбоновые кислоты*

Продукты гидрирования соединений различных классов приведены в табл.9.

Таблица 9

Соединения (функциональная группа), восстанавливаемые газообразным водородом в присутствии катализаторов на основе переходных металлов

Восстанавливаемое соединение (функциональная группа)	Продукт восстановления
RCOCl	$\text{RCHO}, \text{RCH}_2\text{OH}$
RNO_2	RNH_2
$\text{CR}\equiv\text{RC}$	$\text{RCH=CHR}, \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{R}$
RCHO	RCH_2OH
RCH=CHR	$\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{R}$
RCOR	$\text{RCH(OH)R}, \text{RCH}_2\text{R}$
RCN	RCH_2NH_2
RCOOR	$\text{RCH}_2\text{OH (ROH)}$
RCONHR	RCH_2NHR
C_6H_6	C_6H_{12}
ROH	RH
RCOOH	RCH_2OH

Принято различать характерные типы кинетических кривых реакций жидкофазной гидрогенизации различных функциональных групп, рис. 9 [26,186].

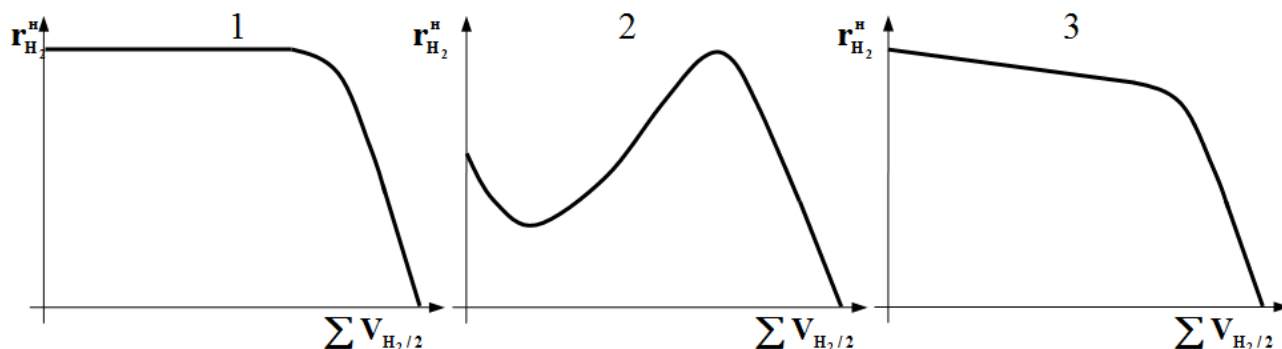


Рис. 9. Характерные зависимости наблюдаемых скоростей поглощения от количества прореагировавшего водорода в реакциях жидкофазной гидрогенизации: 1 – гидрогенизационный механизм; 2 – конденсационный механизм; 3 – гидрогенизационный механизм с дезактивацией катализатора.

Характер возможных кинетических зависимостей реакций гидрогенизации, представленные на рис. 9, объясняется различным механизмом протекания реакции. Результаты кинетических исследований многостадийных реакций восстановления опубликованных в ряде работ [26,187-189] позволяют утверждать, что в результате изменения соотношения скоростей отдельных стадий стехиометрического механизма, под влиянием природы катализатора и растворителя, при гидрогенизации реализуются два основных направления протекания реакции, получившее условное название «гидрогенизационное» и «конденсационное».

В случае высокой реакционной способности полупродуктов реакции реализуется гидрогенизационный механизм, в этом случае при степенях конверсии субстрата порядка 0.5 наблюдаемая константа скорости лежит в области нулевого порядка по гидрируемому соединению и первого – по водороду [26,87,189,190], а на кинетических кривых присутствуют ярко выраженные области нулевого и первого порядка по акцептору водорода, рис. 9 (1).

При высоких скоростях образования полупродуктов реакции, которые в свою очередь обладают относительно низкой реакционной способностью по

сравнению с исходным соединением, скорость реакции определяют стадии конденсации полупродуктов с последующей их гидрогенизацией [26,87,189,190]. Такой механизм протекания процесса гидрогенизации принято называть конденсационным. Протекания данного механизма характеризуется экстремальными зависимостями наблюдаемых кинетических параметров при высоких концентрациях исходных веществ, и скорости реакции не описываются определенным кинетическим уравнением известного порядка, рис. 9 (2).

Характер кинетической кривой, изображенной на рис. 9 (3), соответствует протеканию процесса восстановления по гидрогенизационному механизму, сопровождающемуся частичным окислением поверхности катализатора. Подобные зависимости характерны для соединений, обладающих окислительными свойствами, например, подобные кинетические кривые наблюдаются при восстановлении многих нитросоединений [26,189,191-194].

Характер наблюдаемых кинетических закономерностей реакций гидрогенизации в значительной степени определяется выбором катализатора и среды протекания процесса. Исследованию влияния природы и состава растворителя на закономерности протекания реакции посвящено множество работ [22,26,66,182,185,189,193], экспериментально доказано, что сольватационные взаимодействия в растворе и поверхностном слое изменяют реакционную и адсорбционную способность гидрируемых соединений оказывая влияние растворителя на скорость реакций гидрогенизации.

1.5.1. Закономерности жидкофазной гидрогенизации органических соединений, содержащих кратные связи «углерод-углерод»

Гидрирование двойной связи «углерод-углерод» представляет собой наиболее важный с практической и теоретической точек зрения случай гидрирования кратных связей. Присоединение водорода по изолированной двойной «углерод-углеродной» связи в присутствии катализаторов на основе благородных и переходных металлов обычно происходит легко при температуре от 283 К и давлении водорода $1 \div 4$ атм. Так согласно правилу Лебедева скорость реакции зависит от строения соединения и в ряду алкенов и циклоалкенов снижается при увеличении степени замещения этиленового фрагмента [181]. Скорость гидрирования большинства алифатических углеводородов падает в зависимости от степени экранирования двойных связей заместителями, диеновые углеводороды восстанавливаются легче углеводородов с одной кратной связью [195]. Гидрогенизация ароматических соединений с кратными связями —C=C— восстанавливаются в более жестких условиях (температуры порядка 473-573К, избыточные давления водорода до 15 МПа) и с относительно низкими скоростями [196-198].

В работах [199,200] показано, что присоединение атома водорода происходит только с одной стороны кратной связи. При этом молекула акцептора водорода обращена к поверхности катализатора, как правило, своей пространственно менее затруднённой стороной. Если алкен связывается с катализатором достаточно прочно, то в результате гидрирования преимущественно образуется продукт син-присоединения (син-присоединение — два фрагмента реагента присоединяются с одной стороны кратной связи; в тех случаях, когда атомы или группы атомов присоединяются с разных сторон кратной связи, имеет место анти-присоединение; термины син- и анти-, в данном случае, по смыслу эквивалентны терминам цис- и транс-изомеров.). Однако при менее прочном связывании алкена с поверхностью катализатора присоединение

водорода происходит ступенчато, с образованием промежуточных продуктов, строение которых изменяет положение молекулы субстрата на поверхности катализатора, позволяя получать в результате различные изомеры.

Авторами [201,202] изучалась возможность гидрирования олифинов в мягких условиях (избыточное давление водорода 0.1 МПа, температура 308 К) на катализаторах, содержащих никель, кобальт, хром и их смеси, кинетические эксперименты проводили в среде тетрагидрофурана. Важно отметить, что в этих условиях реакции происходят хемоселективно, например, при наличии нескольких кратных связей удастся осуществить избирательное гидрирование только одной из них.

Большое количество работ посвящено гидрогенизации растительных масел и их компонентов [1-7,19,26,203-205]. Глубокие теоретические исследования закономерностей процесса гидрогенизации жиров, приготовлению активных катализаторов и выделению продуктов гидрогенизации проведены С. Ю. Еловичем, Б. Н. Тютюнниковым, А. Л. Маркманом, А. А. Зиновьевым, Г. Б. Равичем, А. Г. Сергеевым, Д. В. Сокольским и др. Экспериментально установлено, что скорость гидрирования природных ненасыщенных жиров, селективность процесса и вероятность образования транс-изомеров в значительной степени зависят от концентрации водорода на поверхности катализатора, а лимитирующей стадией является активация водорода, причем кажущаяся энергия активации реакции без растворителя достаточно велика (около 20 ккал/моль). В присутствии растворителей (абсолютизированные спирты, диэтилкетон) кажущаяся энергия активации снижается до 5-8 ккал/моль. Кинетические кривые каталитического гидрирования растительных масел в растворителях, как правило, имеют явно выраженные участки с различной скоростью процесса, отвечающие восстановлению различных карбоновых кислот.

Наблюдаемые кинетические закономерности гидрогенизации кратных $C=C$ связей зависят от выбора каталитической системы, для восстановления двойных связей чаще всего, как в лабораторной, так и в промышленной практике, используют катализаторы на основе никеля. Например, хромит меди особенно

активен при восстановлении функциональных кислородсодержащих групп, тогда как никелевые катализаторы, в общем, наиболее удобны для гидрирования углерод-углеродных кратных связей, при гидрогенизации ненасыщенных кетонов в присутствии хромита меди преимущественно восстанавливается карбонильная группа, в то время как в присутствии никеля сначала гидрируется двойная связь [1-7,19,26].

Соотношение между скоростями, установленное для чистых углеводородов не сохраняется при гидрировании их смесей [206-209]. В работе [209] показано, что несмотря на то, что скорость гидрирования чистого бутадиена в бутен и чистого бутена в бутан практически являются теми же, в смеси этих соединений (бутадиен – бутен - бутан) гидрирование бутадиена в бутен протекает намного быстрее. Возможно, это объясняется большей величиной коэффициента хемосорбции бутадиена, возможно, каким-либо возникающим в данной системе эффектом синергизма.

Кроме того, на одном и том же катализаторе селективность процесса зависит от ряда факторов, в том числе от относительной реакционной способности органических веществ или отдельных функциональных групп и от их способности адсорбироваться поверхностью катализатора (например, двойные связи арилолефинов гидрируются быстрее ароматического ядра; альдегидные группы быстрее кетонных) [1-11,19,26,203-209]. Но иногда хемосорбция и реакционная способность изменяются в противоположных направлениях. Тогда вещество, лучше сорбируемое, вытесняет с поверхности катализатора другой реагент или промежуточный продукт и гидрируется в первую очередь. Этим объясняется то, что ацетилен и его гомологи можно селективно гидрировать, несмотря на более высокую реакционную способность образующихся олефинов.

Кинетические закономерности жидкофазного восстановления $\text{C}=\text{C}$ связи в различных растворителях, при различных условиях проведения процесса (температура 283-323К, давлении водорода до 1 МПа, различные гидродинамические режимы) протекающие в присутствии скелетного и нанесенного никелевого катализаторов, а также палладийсодержащих

катализаторов достаточно хорошо изучены в работах [1-9,19,26,210-212]. При этом вид кинетических кривых однотипен, их характер отвечает рис. 9 (1) на стр. 68, таким образом, анализ литературных и экспериментальных данных позволяет утверждать, что реакции восстановления кратных связей «углерод-углерод» протекают по гидрогенизационному механизму.

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

1.5.2. Закономерности жидкофазной гидрогенизации нитрогруппы

Процессы восстановления нитросоединений газообразным водородом хорошо изучены, и в последние 50 лет практически полностью вытеснили практически все остальные методы получения аминов в крупнотоннажных производствах. Гидрирование нитросоединений проводится как в газовой [26, 213], так и жидкой фазе [26,66,139,182,198,214]. Преимущества и недостатки применяемых в промышленности катализаторов газофазного гидрирования рассмотрены в работах [215,216]. Недостатком перечисленных методов, по мнению авторов, являются относительно невысокая нагрузка катализатора, использование большого избытка водорода, непродолжительный межрегенерационный период работы катализатора. Выполнение операции высокотемпературной регенерации приводит к частичному разрушению катализатора и частичной потере его активности, в результате чего снижается выход продуктов – ароматических аминов. Кроме того, к недостатку проведения процессов гидрирования в газовой фазе относится высокая температура проведения реакции, способствующая образованию значительного количества побочных продуктов, ухудшение качества получаемого гидрогенизата и

уменьшение выхода целевых продуктов, высокое давление, сложность аппаратного оформления процесса протекающего при высоких температурах, что приводит к удорожанию процесса, усложнению конструкции реакторов и технологических схем. В виду перечисленных недостатков, в настоящее время, большинство производств используют жидкофазное гидрирование для получения аминов.

Достаточно часто на зависимостях, наблюдаемых скоростей гидрогенизации от количества прореагировавшего органического субстрата в области его высоких концентраций возникают максимумы и минимумы, при этом кинетические кривые подобных реакций не всегда могут быть описаны определенным кинетическим уравнением известного порядка. В этом случае считается, что гидрогенизация протекает по конденсационному направлению [26,189,190], а характерные кинетические кривые отвечают зависимостям типа 2 рис. 9 на стр 70.

При гидрогенизации органических соединений с ярко выраженными окислительными свойствами или высокой адсорбционной способностью, отчасти такими соединениями являются замещенные нитробензолы, и при недостатке водорода на поверхности катализатора, возможна дезактивация активных центров поверхности катализатора [26,66,214,217-220]. В отдельных случаях возможно торможение реакции образующимися продуктами гидрогенизации [66,221,222]. Дезактивация и окисление поверхности катализатора вызывают падение скоростей поглощения водорода в области высоких концентраций гидрируемого соединения и приводят к переменному значению порядков реакции. Характерная кинетическая кривая реакции, осложненная дезактивацией, изображена на рис.9. (3) на стр. 68.

Экспериментальные данные представленные в работах [22,66,190,223], свидетельствуют о том, что для реакций жидкофазной гидрогенизации замещен-

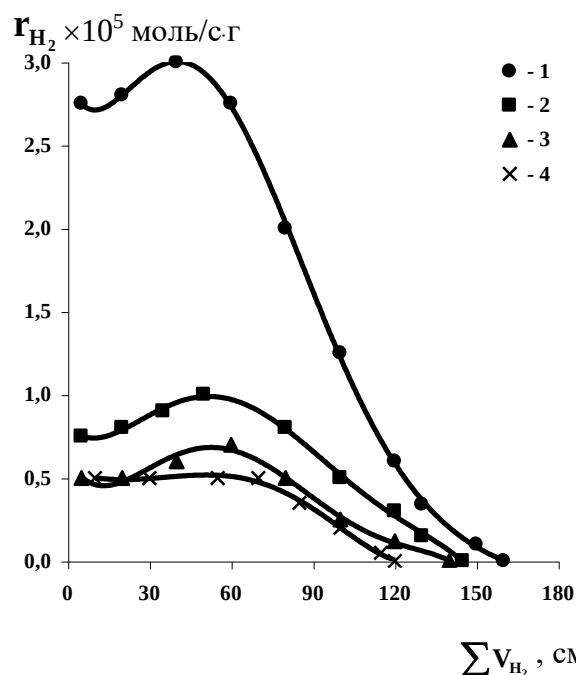


Рис.10. Зависимости наблюдаемых скоростей реакции r_{H_2} от количеств поглощенного водорода $\sum V_{H_2}$ в реакции гидрогенизации 2-нитроанизола на скелетном никеле в метаноле с добавкой 0,5 – 1, 1,0 – 2, 3,0 – 3 и 5,0 М – 4 гидроксида натрия при 303 К.

$m_{кат}/V_p = 0,025 \text{ г/см}^3$; $c_{НАН}^0 = 0,032 \pm 0,001 \text{ М}$ [223].

ных нитробензолов на никелевых катализаторах наиболее характерны зависимости типов 1, 2 рис. 9 на стр. 68, изменении вида кинетических кривых возможно под влиянием природы катализатора и растворителя, а также давления водорода. Этот вывод подтверждают зависимости рис. 10, которые иллюстрируют особенности кинетики гидрогенизации 2-нитро-

анизола на скелетном никеле в метаноле с добавками гидроксида натрия. Из данных авторов [223] следует, что в спирте превращение нитрогруппы 2-нитроанизола протекает по гидрогенизационному направлению, а повышение концентрации гидроксида натрия

вызывает рост вклада стадий конденсации в общую скорость реакции. При высоких концентрациях гидроксидов конденсационное направление становится преобладающим. Такое изменение формы кинетических кривых характерно для замещенных нитробензолов различного строения и непосредственно связано со стадийностью превращения нитрогруппы [22,26,66,182,189,217-223].

Основные стадии превращения нитрогруппы в ароматических соединениях описывает схема Габера, и дальнейшее ее развитие - схема Габера-Лукашевича, которая была разработана на основании результатов исследований

электрохимического процесса получения анилина [224-226]. Стехиометрический механизм Габера–Лукашевича отвечает схеме рис.11.

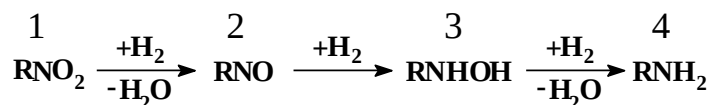


Рис.11. Схема превращений нитрогруппы нитробензола: 1 – замещенный нитробензол; 2 – нитрозопроизводное; 3 – фенилгидроксиламин; 4 – замещенный аминбензол.

В механизме Габера–Лукашевича основными промежуточными продуктами превращения нитрогруппы являются нитрозобензол и фенилгидроксиламин. Схема рис. 11 достаточно широко использовалась при интерпретации результатов исследований реакций гидрогенизации и замещенных нитробензолов,

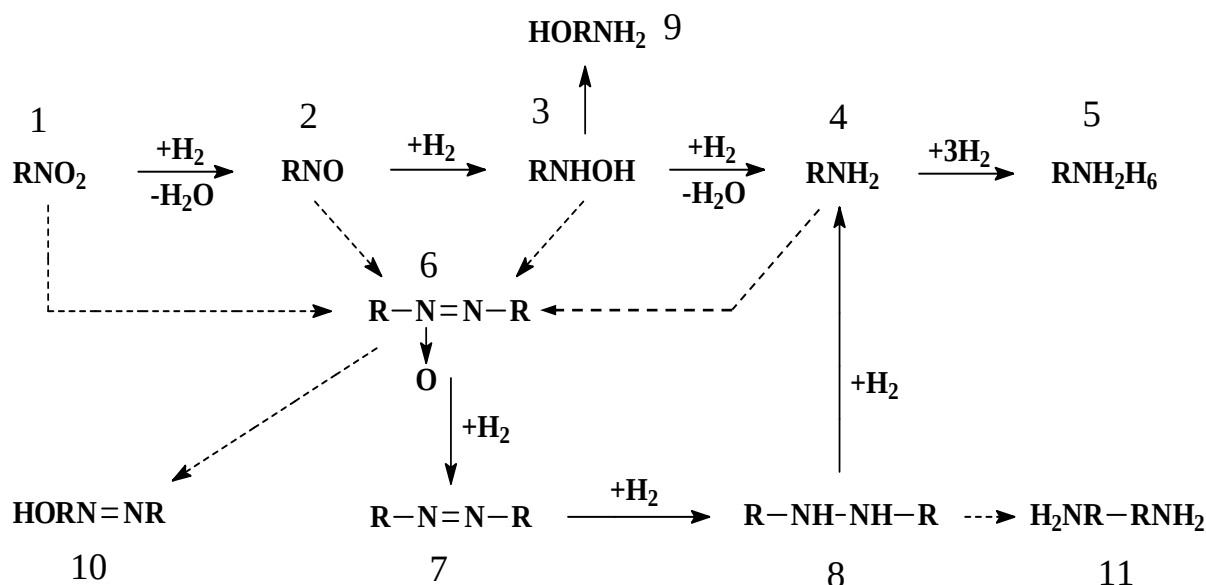


Рис.12. Основные стадии химических превращений и промежуточные продукты жидкофазной гидрогенизации нитробензола. 1 – нитробензол; 2 – нитрозобензол; 3 – фенилгидроксиламин; 4 – анилин; 5 – циклогексиламин; 6 – азоксибензол; 7 – азобензол; 8 – гидразобензол; 9 – 4-аминофенол; 10 – 4-гидроксиазобензол; 11 – бензидин.

промежуточные продукты, указанные в схеме, образуются в достаточно большом количестве и могут быть легко выделены, а реакция соответственно может быть остановлена на определенном этапе подбором условий проведения реакции.

Развитием механизма превращения нитрогруппы в условиях катализа стала схема В.П. Шмониной [228], которая представлена на рис.12. Из схемы рис. 12

следует, что гидрогенизация нитробензола 1 протекает через ряд последовательных и параллельных стадий, согласно данным литературы реакции протекают по конденсационному механизму [186,225,228]. 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). В жестких условиях возможна дальнейшая гидрогенизация анилина до циклогексиламина (5). Кроме того, могут протекать гомогенные реакции нитробензола с анилином и нитрозобензола с фенилгидроксиламином образуя азоксибензол, который далее каталитически превращается в анилин через азо- и гидразобензол.

Выводы В.П. Шмониной о механизме протекания процесса восстановления нитросоединений хорошо согласуются с результатами исследований, проведенных Е.А. Гэлдером [229], последним экспериментально доказано, что нитрозобензол не является основным промежуточным продуктом каталитических превращений нитрогруппы. Автор предполагает, что при гидрогенизации нитрогруппы образуется промежуточный продукт $RN(OH)$, который принимает участие во всех последующих стадиях. Схема Е.А. Гэлдера представлена на рис. 13.

Основное отличие механизмов предложенных Е.А. Гэлдером и В.П. Шмониной состоит в том, что на начальной стадии реакции образуется промежуточное соединение $RN(OH)$, а не соответствующий нитрозобензол. Промежуточное соединение, взаимодействуя с адсорбированным водородом, образует нитрозобензол или фенилгидроксиламин, или же, реагируя с другой молекулой ФГА – азоксибензол, который далее превращается в анилин.

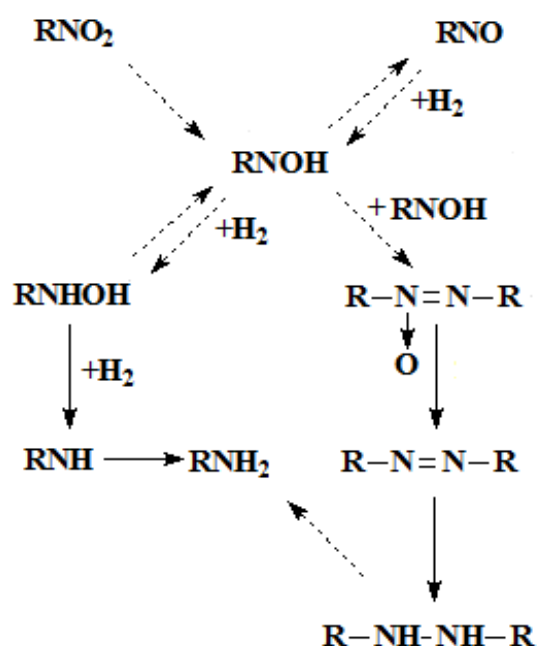


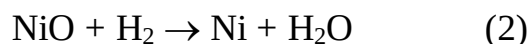
Рис. 13. Стехиометрический механизм превращений нитрогруппы замещенных нитробензолов, предложенный Е.А. Гэлдером [229].

Значительные скорости образования продуктов гомогенной конденсации восстановления замещенных нитробензолов протекает по механизму, при котором закономерности превращений определяют соотношения скоростей стадий конденсации и их каталитических взаимодействий с водородом [7-10,71-74]. В таком режиме наблюдаемую скорость реакции определяет реакционная способность промежуточных нитрозо-, азокси-, азо- и гидразосоединений, а на кинетических кривых появляются минимум и максимум при отсутствии ярко выраженных областей нулевого порядка по гидрируемому соединению [3,8-10,71].

Гидрогенизация замещенных нитробензолов в спиртовых растворах и нейтральных средах изучена в целом ряде работ [230,231], экспериментально показано протекание процесса преимущественно по гидрогенизационному направлению селективно до конечных аминов, а гомогенные взаимодействия промежуточных продуктов вносят незначительный вклад в общую скорость реакции. Рост скоростей стадий конденсации при повышении донорной способности и pH среды, а также при увеличении содержания воды в бинарных растворителях

спирт–вода способствует увеличению селективности реакции по промежуточным продуктам [230,231].

Особенностью протекания реакций жидкофазной гидрогенизации производных нитробензолов на никелевых катализаторах является протекание реакций химических взаимодействий нитрогруппы с поверхностью металла, в частности в случае со скелетным никелевым катализатором, - с остаточным алюминием и поверхностными атомами никеля [22,66,221]. Следствием подобных взаимодействий является резкое снижение наблюдаемой скорости реакции гидрогенизации в начальные моменты времени и падение селективности процесса по отношению к соответствующим продуктам [127]. Так, например, 4-нитротолуол обладает высокой адсорбционной способностью, благодаря чему, адсорбированный водород может вытесняться нитросоединением с поверхности катализатора [214,218]. При недостатке водорода на катализаторе в результате взаимодействия гидрируемого соединения и компонентов растворителя с поверхностными атомами никеля наблюдается окисление катализатора с образованием нитрозосоединений и оксидов никеля, которые при избытке водорода и при соответствующих условиях проведения реакций могут быть восстановлены [66,214,219-221,225]:



Анализ данных литературы показывает противоречие в данных о влиянии природы растворителя на кинетические закономерности восстановления нитрогруппы, в работе [214] показано, что скорость процесса при использовании конкретного растворителя и катализатора слабо зависит от природы нитросоединения, однако в работах [16,18,22,66,126,127,182,189,227,232] показано, подбором соответствующих растворителей возможно управлять кинетикой и селективностью каталитической системы при восстановлении ароматических нитросоединений. Подобные закономерности можно объяснить различной реакционной способностью активных центров поверхности по

отношению к органическому субстрату [26,190,231,233], так гидрогенизация замещенных нитробензолов протекает при полном удалении молекулярных форм водорода с поверхности катализатора. Прочносвязанные атомарные формы обладают низкой реакционной способностью по отношению к непредельным соединениям, но активны в реакциях гидрогенизации нитрогруппы [26,190]. Стационарные заполнения поверхности водородом в ходе реакции повышаются с ростом растворимости гидрируемых соединений, в частности, в алифатических спиртах и их смесях с диоксаном и анилином.

Таким образом, проведенный выше анализ результатов исследований, посвященных изучению жидкофазных каталитических систем реакций восстановления газообразным водородом различных функциональных групп, опубликованных в литературе за последние десятилетия, позволяет сделать следующие выводы и обобщения:

1. Водород адсорбируется на поверхности переходных металлов и катализаторов на их основе в индивидуальных адсорбционных состояниях, в зависимости от типа связи комплекса «металл-водород» энтальпия адсорбции меняется от 10 до 150 кДж/моль. Поверхностные концентрации индивидуальных форм адсорбированного водорода зависят от температуры, давления, структуры поверхности катализатора, его дисперсности (которые определяются методом синтеза катализатора), природы и состава растворителя.

2. Индивидуальные формы адсорбированного водорода имеют различную реакционную способность в процессах жидкофазной гидрогенизации. Реакционная способность зависит от типа гидрируемой связи, термодинамических характеристик адсорбированного водорода, и условий проведения реакции. Кинетические закономерности реакций жидкофазной гидрогенизации соединений с различными реакционноспособными группами связаны с существованием индивидуальных форм адсорбированного водорода, тем не менее, данные о

реакционной способности форм адсорбированного водорода в литературе полностью отсутствуют.

3. Различные 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. Атомы серы равномерно блокируют все активные центры поверхности катализатора, меняя, таким образом, адсорбционные свойства поверхности как по отношению к водороду, так и к гидрируемому соединению. Кроме того, известны методики целенаправленного перевода поверхности катализаторов гидрогенизации в сульфидированную форму для восстановления ароматических соединений.

Глава II

Методики синтеза никелевых катализаторов, методы исследования и аппаратное оформление проведения реакций гидрогенизации

2.1. Используемые вещества и реактивы

При проведении экспериментальной части работы использовали следующие вещества и реактивы:

1. Никель–алюминиевый сплав состава 50 масс. % Ni 49.9, масс. % Al и 0.1 масс. % Fe производства Кандалакшского металлургического комбината, ТУ 48–5–76–85. Для опытов использовали сплав со средним радиусом частиц $4,5 \pm 0,1$ мкм.
2. Водород электролитический марки Б ГОСТ 3022-80.
3. Аргон марки Б с содержанием основного компонента 99,99%.
4. Гидроксид натрия марки «х.ч.». Бескарбонатные водные растворы гидроксида натрия готовили по стандартной методике [234], концентрацию полученных растворов определяли стандартным титриметрическим методом.
5. Малеиновая кислота, марки «х.ч.». Для опытов растворы малеата натрия готовили нейтрализацией водных растворов малеиновой кислоты гидроксидом натрия до pH равного $12,0 \div 14,0$.
6. Диэтиловый эфир малеиновой кислоты, марки «х.ч.». ТУ 6-09-4026-75.
7. Нитротолуол, смесь изомеров (пара-, орто-, мета-). Содержание основных компонентов 99,98%.
8. 4–нитротолуол технический. Перед проведением исследований технический продукт очищали двукратной перекристаллизацией из 2–пропанола в присутствии активированного угля.
9. 2-пропанол, абсолютизированный ГОСТ 9805-84.

10. Сульфид натрия, 9-водный $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ марки «ч.д.а.» ГОСТ 2053-77. Используемые растворы сульфида натрия готовили растворением сухого сульфида натрия в различных растворителях. Концентрацию полученных растворов определяли потенциометрическим методом.
11. Никель (II) азотнокислый, 6-водный, марки «х.ч.». ГОСТ 4055-78.
12. Сплав Деварда, марки «ч.». Состав сплава медь, алюминий и цинк (50 %, 45 % и 5 % соответственно). Производство «Уральский завод химреактивов». ТУ 6-09-3671-74.
13. Оксид кремния (IV), марки «о.ч.». Зернение 5/40. ГОСТ 9428-73.
14. 4-нитрофенолят натрия получали растворением 4-нитрофенола марки «х.ч.» в щелочи и дважды перекристаллизовывали из воды. Растворы 4-нитрофенолята натрия для проведения кинетических опытов готовили растворением сухого 4-нитрофенолята натрия в исследуемых растворителях.
15. Вода дистиллированная.
16. Метанол марки «ч.». Для опытов использовали перегнанный реактив. Количество воды в спирте контролировали по методу Фишера [235]. Содержание влаги не превышало 0,3-0,4 масс%.
17. Пропен-2-ол-1 марки «хч». Содержание влаги не превышало 0,1 масс%.

Физико-химические характеристики использованных соединений соответствуют данным, приведённым в справочной литературе [236].

2.2. Синтез катализаторов реакций гидрогенизации на основе никеля

2.2.1. Методы получения и физико-химические свойства скелетного и пористого никеля и меди

На практике катализаторы в виде стабилизированных пористых порошков достаточно широко применяют в промышленности и лабораторной практике, в реакциях восстановления главным образом, среди массивных катализаторов,

используют никель и медь. Методы их получения, физико-химические, адсорбционные и каталитические свойства, а также опыты их применения в реакциях восстановления различных классов органических соединений описаны в целом ряде работ [2,11,22,27,51-57,237-239]. Катализаторы в виде пористых порошков никеля и меди можно получать несколькими способами. В большинстве методик используют стабилизатор, который препятствует агрегации металлических частиц, обычно его вводят в относительно небольшом количестве (до 0,5% мас.). В качестве стабилизатора могут служить оксиды железа, алюминия, магния, кремния [27].

Основными методами получения пористых металлических катализаторов являются [19,27,43-45,50-61]:

1. Сплавление соответствующих оксидов, с последующим их помолом и восстановлением в токе водорода;
2. Соосаждение из растворов. Данный метод применим к катализаторам на основе никеля, кобальта. Гидроксиды каталитически активных металлов и стабилизаторов осаждают из водных растворов, осадок промывают, фильтруют, сушат и восстанавливают под водородом;
3. Обработка сплава «активный металл-алюминий-металл стабилизатор» концентрированными растворами кислот и щелочей. С последующей отмывкой катализатора;
4. Получение гранулированного пористого катализатора путем прессования тонкодисперстных порошков оксидов металлов с последующим их восстановлением;
5. Непосредственное спекание порошкообразного металла, с использованием добавок для сохранения пористости образца, например, буры.

Наиболее распространенным способом получения массивных пористых дисперсных катализаторов является выщелачивание сплава каталитически активного металла с алюминием.

При исследовании свойств массивных пористых никелевых катализаторов в настоящей работе выбрана методика получения активного скелетного никеля

обработкой никель-алюминиевого сплава со средним радиусом частиц 4,5 мкм водным раствором гидроксида натрия, предложенная в работе [240]. Исходный сплав обрабатывали 7,5М водным раствором гидроксида натрия в течении часа при 273÷278 К и четырех часов при 373 К. Щелочной раствор, насыщенный алюминатами, заменяли новой порцией исходного раствора гидроксида натрия через каждые два часа. Активный катализатор отмывали от избытков гидроксида и алюминатов натрия дистиллированной водой и хранили под слоем воды не более двух суток.

Удельная поверхность и пористость скелетного никеля, полученного по данной методике, найденная из изотерм низкотемпературной адсорбции аргона, составляла $170 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}(\text{Ni})$ и $0,45 \div 0,5 \text{ см}^3/\text{см}^3(\text{Ni})$ соответственно [241,242]. Результаты исследований скелетного никеля показали, что, не зависимо от способа его получения, основными фазовыми составляющими катализатора являются металлический никель, оксид никеля, гидроксид алюминия и металлический алюминий в виде неразложившегося интералюминида Ni_2Al_3 [55,56,61]. Содержание остаточного алюминия в активном катализаторе не превышало 12÷15 масс.%. Основные физико-химические характеристики катализатора совпадали с данными литературы [43-45,50-61,66,243].

Остаточный алюминий обладает высокой реакционной способностью, что обуславливает возможность его растворения или окисления в ходе кинетических и калориметрических экспериментов. Данный факт оказывает значительное влияние на результаты эксперимента при проведении физико-химических исследований скелетных никелевых катализаторов. Учет таких процессов весьма сложен [244,245], поэтому для экспериментов с использованием скелетного никелевого катализатора необходимо удалить остаточный алюминий из массы катализатора.

Для удаления остаточного алюминия использовали метод циклической обработки активного скелетного никеля пероксидом водорода в 7,5 М водном растворе гидроксида натрия. Сущность метода 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 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 [64,246]. Остаточный алюминий растворяется необратимо и удаляется, таким образом, из массы катализатора.

Полученный в результате такой обработки скелетный катализатор получил условное название «пористый никелевый катализатор».

Удаление остаточного алюминия из скелетного никеля проводили по следующей методике. В реактор гидрогенизации [246] загружали 10-15 г скелетного никеля и 7.5М водный раствор гидроксида натрия, принципиальная схема установки приведена на рис. 12 стр. 99. Реактор герметизировали, продували водородом и термостатировали при 343К. Далее катализатор насыщали водородом при интенсивном перемешивании в течении 30 минут. Систему продували аргоном и обрабатывали катализатор пероксидом водорода в количестве 2 ммоль H_2O_2 /г катализатора. В работах [238,246] показано, что данное количество пероксида водорода не приводит к фазовому окислению никеля, а образовавшиеся поверхностные оксиды могут быть восстановлены химическим взаимодействием с газообразным водородом. После окончания окисления поверхности катализатора систему продували водородом и восстанавливали окисленный катализатор до полного прекращения поглощения водорода из газовой фазы. Цикл повторяли 3-5 раз, согласно [237,246] этого достаточно для удаления из катализатора всего остаточного алюминия способного взаимодействовать с участвующими в реакции гидрогенизации веществами.

В ходе проведения исследований показана возможность получения пористого никеля путем циклической обработки никеля Ренея различными органическими соединениями, содержащими в своем составе кратные углеродные

связи. Удаления остаточного алюминия из скелетного никелевого катализатора, во всех случаях заключается в циклической обработке гидрируемым соединением в водном растворе гидроксида натрия 25%, в среде водорода при температуре 55-65 °С. Скелетный никелевый катализатор помещают в реактор гидрогенизации в растворе гидроксида натрия, при соотношении объёма катализатора (см³) при $\rho=4,5\text{г/см}^3$, объёма щёлочи (см³) при $\omega=25\%$, объёма реактора (см³) – (1,1-3,3):(50-150):(300-400); герметизируют реактор; насыщают атмосферу водородом; вводят в избытке гидрируемое соединение (в качестве которого используют, например, малеат натрия, пропен-2-ол-1), в количестве, достаточном для присоединения водорода на каждом грамме катализатора – $V_{\text{H}_2}/m_{\text{кт}} - 20\text{-}60\text{ см}^3/\text{г}$; перемешивают при частоте вращения 1500-3500 об/мин; при этом количество повторов таких циклов: для малеата натрия – 2, для пропен-2-ол-1 – 4, для пероксида водорода – 3.

Структурные характеристики скелетного и пористого никелевого катализаторов, такие как кажущаяся плотность, удельная поверхность, объем и средний радиус пор не различаются между собой в пределах погрешностей современных экспериментальных методов исследований и поэтому являются аналогами по структуре поверхности, адсорбционным и кинетическим свойствам [247]. Таким образом, использование пористого никеля при проведении адсорбционных и кинетических измерений позволяет полностью устранить влияние остаточного алюминия на результаты эксперимента.

Получение скелетного медного катализатора проводили двумя способами. Первый способ получения скелетной меди был аналогичен методике получения скелетного никелевого катализатора, описанной выше. Однако, полученный таким образом катализатор практически не проявлял каталитической активности, что по-видимому объясняется изменением структурных характеристик поверхности [19,27]. Вторая методика приготовления скелетного медного катализатора заключалась в следующем.

Сплав Дебарда с размером частиц менее 0,1 мм подвергали помолу в мельнице планетарного типа. Далее сплав со средним радиусом частиц 7 мкм обрабатывали 7,5М водным раствором гидроксида натрия, на 1 г. сплава брали 10

мл раствора щелочи. Синтез катализатора проводили при температуре системы не более 313K. После прекращения выделения водорода систему выдерживали при температуре 273K в течении часа, затем поднимали температуру до 318K и выдерживали катализатор в течении еще 60 минут. Затем катализатор переносили в литровый стакан и отмывали дистиллированной водой до нейтральной среды. Полученный катализатор хранили под слоем воды и водорода не более 7 суток. Такой катализатор обладал каталитической активностью в 10 раз уступающей скелетному никелю при гидрировании связи C=C.

2.2.2. Методы получения и физико-химические свойства нанесенных катализаторов на основе никеля

Метод синтеза нанесенных никелевых катализаторов, используемых в работе, заключался в следующем: пропитка носителя водным раствором нитрата никеля, его сушке, последующем прокаливании и восстановлении, при необходимости проводили пассивацию поверхности катализатора путём внесения его в атмосфере водорода в жирные одноатомные спирты C₁₆₋₁₈, одноатомные спирты C₁₋₃, при 80-100 °C, с дальнейшим охлаждением полученного катализатора до комнатной температуры. Пассивацию катализатора также возможно проводить кислородом воздуха, в этом случае возможно хранить катализатор на воздухе без потери активности в течении 7 суток.

Выбор спиртов в качестве пассивирующего агента обусловлен следующими моментами:

1. Жирные спирты C₁₆₋₁₈ безвредны для человека;
2. Инертны к активной поверхности катализатора;
3. Относительно легко, по сравнению с маслами, полимерами и парафинами, поддаются выделению из массы гидрогенизата и могут быть возвращены в производство;

4. Обладают большим сродством к катализатору, позволяя получать стойкую эмульсию катализатора, одновременно полностью блокируя доступ окислителя к металлическому никелю;
5. Относительно доступны;
6. Не препятствуют изучению поверхности катализатора различными физико-химическими методами.

Важнейшей характеристикой процесса восстановления нанесенного оксида до металлического никеля является скорость подъема температуры [1,5,11,17,18,27,162,248]. В работе режим подъема температуры при восстановлении нанесённого оксида никеля подбирался таким образом, чтобы размер кристаллитов полученного катализатора был минимальным. На рис. 13 показан выбранный режим подъема температуры, который использовался для всех систем.

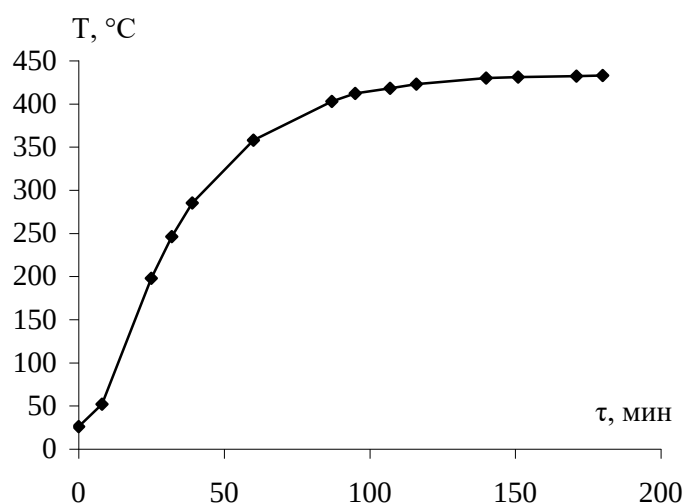


Рис. 13. Скорость подъема температуры при восстановлении нанесённых никелевых катализаторов.

Нанесённые никелевые катализаторы, используемые в работе, готовили путём осаждения нитрата никеля на подложке с последующим его разложением и стадией газофазного восстановления по следующим методикам [249].

Пример 1. Катализатор состава $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с $w(\text{Ni})=7\%$ получают следующим образом. Готовят водный раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 2,3М. Отмеряют 15

мл раствора на 1 грамм Al_2O_3 (Алюминий оксид ТУ 6-09-3428-73). Далее проводят насыщение катализатора. Насыщение идёт путём выдерживания носителя в растворе соли в течение 4 часов, при температуре 30°C и перемешивании с частотой 1 Гц.

Отделяют пропитанный нитратом никеля носитель от раствора следующим образом. Используют фильтр Шотта с величиной пор менее чем средний размер частиц носителя. Так же возможно отстаивание с последующей декантацией. Далее проводят сушку. Подложку (носитель) с нанесённым на неё $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ сушат при $t=80^\circ\text{C}$ до получения нанесённых кристаллогидратов. Затем осуществляют температурное разложение кристаллогидратов, т.е. прокаливание, которое производят следующим способом. Полупродукт, помещают в печь и выдерживают в атмосфере азота при $t=350^\circ\text{C}$ до прекращения выделения NO_2 (2 ч. $\pm$ 30 мин.). Активацию (восстановление) катализатора проводят следующим образом. Помещают в трубчатую печь носитель (подложку) с нанесённым никелем и восстанавливают в токе водорода при $t=350^\circ\text{C}$ до прекращения выделения H_2O (1 ч. $\pm$ 30 мин.). На этой стадии полученный катализатор $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ уже обладает значительной активностью, однако для длительного хранения используют его пассивацию. Активированный катализатор вносят в атмосфере водорода в жирные одноатомные спирты C_{16-18} при температуре 80°C , в соотношении спирт: катализатор – 3:1 по массе. Полученную массу размешивают и затем охлаждают до комнатной температуры.

Пример 2. Катализатор состава Ni/SiO_2 с $w(\text{Ni})=9\%$ получают следующим образом. Готовят водный раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 2,3М. Отмеряют 15 мл раствора на 1 грамм SiO_2 (Л 5/40м). Далее проводят насыщение катализатора. Насыщение идёт путём выдерживания носителя в растворе соли в течение 4 часов, при температуре 30°C и перемешивании с частотой 1 Гц.

Отделяют пропитанный нитратом никеля носитель от раствора следующим образом. Используют фильтр Шотта с величиной пор менее чем средний размер частиц носителя. Так же возможно отстаивание с последующей декантацией. Далее проводят сушку. Подложку (носитель) с нанесённым на неё $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ сушат

при $t=80^{\circ}\text{C}$ до получения нанесённых кристаллогидратов. Затем осуществляют температурное разложение кристаллогидратов, т.е. прокаливание, которое производят следующим способом. Полупродукт, помещают в печь и выдерживают в атмосфере азота при $t=350^{\circ}\text{C}$ до прекращения выделения NO_2 (2 ч. $\pm$ 30 мин.). Активацию (восстановление) катализатора проводят следующим образом. Помещают в трубчатую печь носитель (подложку) с нанесённым никелем и восстанавливают в токе водорода при $t=350^{\circ}\text{C}$ до прекращения выделения H_2O (1 ч. $\pm$ 30 мин.). На этой стадии полученный катализатор $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ уже обладает значительной активностью, однако для длительного хранения используют его пассивацию. Активированный катализатор вносят в атмосфере водорода в жирные одноатомные спирты C_{16-18} при температуре 80°C , в соотношении спирт: катализатор – 3:1 по массе. Полученную массу размешивают и затем охлаждают до комнатной температуры.

Пример 3. Катализатор состава Ni/SiO_2 с $w(\text{Ni})=9\%$ получают следующим образом. Готовят водный раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 2,3М. Отмеряют 15 мл раствора на 1 грамм SiO_2 (Л 5/40м). Далее проводят насыщение катализатора. Насыщение идёт путём выдерживания носителя в растворе соли в течение 4 часов, при температуре 30°C и перемешивании с частотой 1 Гц.

Отделяют пропитанный нитратом никеля носитель от раствора следующим образом. Используют фильтр Шотта с величиной пор менее чем средний размер частиц носителя. Так же возможно отстаивание с последующей декантацией. Далее проводят сушку. Подложку (носитель) с нанесённым на неё $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ сушат при $t=80^{\circ}\text{C}$ до получения нанесённых кристаллогидратов. Затем осуществляют температурное разложение кристаллогидратов, т.е. прокаливание, которое производят следующим способом. Полупродукт, помещают в печь и выдерживают в атмосфере азота при $t=350^{\circ}\text{C}$ до прекращения выделения NO_2 (2 ч. $\pm$ 30 мин.). Активацию (восстановление) катализатора проводят следующим образом. Помещают в трубчатую печь носитель (подложку) с нанесённым никелем и восстанавливают в токе водорода при $t=450^{\circ}\text{C}$ до прекращения выделения H_2O (2 ч. $\pm$ 30 мин.). На этой стадии полученный катализатор Ni/SiO_2

уже обладает значительной активностью, однако для длительного хранения используют его пассивацию. Активированный катализатор вносят в атмосфере водорода в жирные одноатомные спирты C_{16-18} при температуре 80°C , в соотношении спирт: катализатор – 3:1 по массе. Полученную массу размешивают и затем охлаждают до комнатной температуры.

В табл. 10 сведены условия приготовления никелевых катализаторов на различных носителях.

Таблица 10

Условия синтеза нанесенных никелевых катализаторов жидкофазной гидрогенизации

Носитель	Время насыщения ч	Время восстановления, ч	Температура восстановления, $^{\circ}\text{C}$	Восстановительная среда	Средний радиус, мкм	Содержание активного никеля, %
Силикагель Л 5/40м	2-8	2	350-450	H_2	7.8	0,8-16
Алюминий оксид ТУ 6-09-3428-73	2-8	2	350-450	H_2	29.4	1-10
Уголь АРД окисленный	24	2	350-450	H_2	2.8	0,5-5

Концентрация металлического никеля в полученном катализаторе составляет от 7 до 17%, в зависимости от природы подложки. Более низкие концентрации металла приводят к резкому сокращению срока службы катализатора, более высокие экономически не целесообразны.

Полученные по описанным выше способам нанесенные никелевые катализаторы обладают активностью, отнесённой к массе активного металла превышающей в 5-6 раз скелетные металлические катализаторы на основе переходных металлов и в 2-3 раза нанесённые палладиевые катализаторы, используемые в промышленности.

В работе был синтезирован ряд нанесённых на силикагель никелевых катализаторов, с различным содержанием металла. На рис. 14, 15 представлены

зависимости концентраций количества нанесённого и активного металла, образовавшегося при восстановлении катализатора в выбранном режиме.

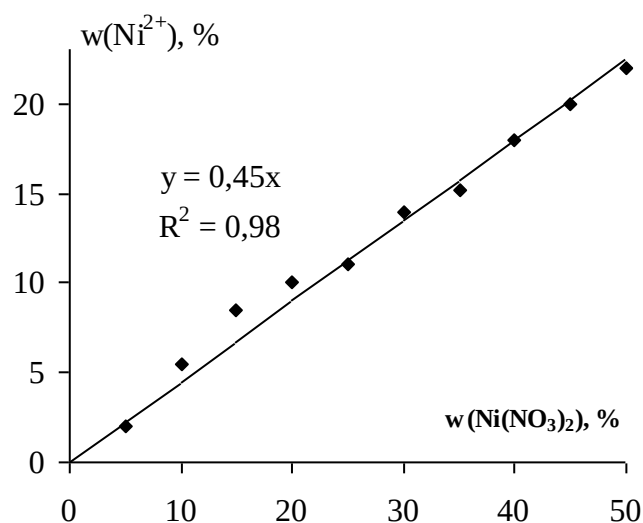


Рис. 14. Зависимость концентрации нанесённого оксида никеля от концентрации водного раствора нитрата никеля. Время насыщения 4 часа.

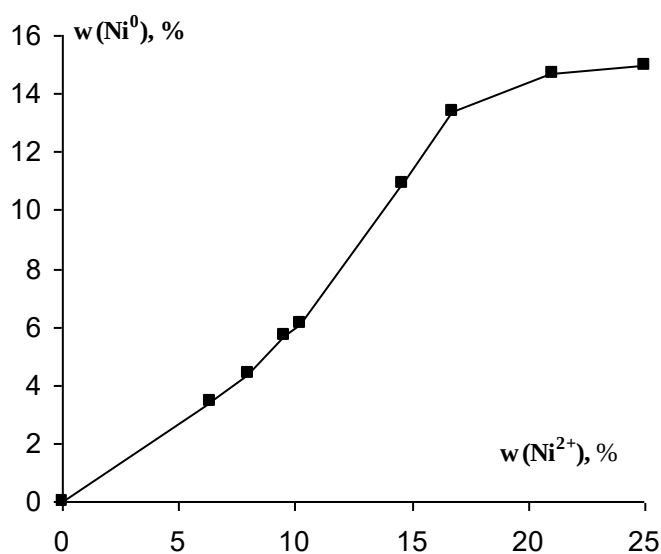


Рис. 15. Зависимость концентрации активного никеля от общего количества нанесённого оксида на силикагеле при восстановлении катализатора в токе водорода. Условия восстановления: $298 \div 723\text{K}$, скорость подъёма температуры 4 K/мин.

В работе получены нанесенные никелевые катализаторы на различных подложках, однако данные РСА и РФА позволяют утверждать, что структура нанесенного оксида и активного металла практически полностью совпадает и не зависит от природы подложек, поэтому в настоящей работе в качестве нанесенного катализатора в основном будем рассматривать никель на силикагеле и глиноземе.

2.3. Физико-химические методы анализа структуры и состава металлических катализаторов

В ходе выполнения экспериментальной части работы были использованы следующие физико-химические методы анализа:

- Лазерный анализ распределения частиц по размерам проводился на приборе Analysette 22 Compact, который является универсальным инструментом для экспериментального построения функций распределения твердых частиц по радиусу в жидкостях, эмульсиях и газах.
- Анализ состава поверхности катализатора, гидрогенизата, полупродуктов и продуктов реакций проводили с помощью ИК-спектроскопии на приборе Avatar 360 FT-IR ESP в области $350\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.
- Атомно-адсорбционный метод, основанный на измерении атомной абсорбции металла в воздушно-ацетиленовом пламени. Навеску катализатора предварительно растворяли в смеси кислот.
- Рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный (РСА) анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием $\text{CuK}\alpha$ –излучения ($\lambda = 0,15406\text{ нм}$, напряжение 40 кВ, 20 мА, углы снятия $2\Theta = 10^\circ\div 100^\circ$, скорость сканирования $4^\circ/\text{мин}$, дискретность – $0,01^\circ$). Для идентификации данных рентгенофазового анализа использовали база данных PDF-4 и кристаллографическая база данных МИНКРИСТ.

- Удельная поверхность определялась с помощью аппаратного комплекса «Sorbi MS», с помощью низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ.
- Комплекс синхронного термического анализа и масс-спектрометрии включает в себя: прибор синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter® NETZSCH и масс-спектрометр QMS 403 C Aeolos®, системы дозирования реакционных газов PulseTA®, системы вакуумирования, а также высокотемпературная печь и сенсор для STA 449 F3 Jupiter®.
- Элементный анализ поверхности катализатора и гидрогенизата определяли на приборе CHNS-O Analyzer FlashEA 1112 Series фирмы ThermoQuest Italy 20090.
- Потенциометрический метод определения концентрации отдельных ионов в пробах гидрогенизата, использовался в качестве экспресс методики.
- Микрофотографии получены с помощью растрового электронного микроскопа VEGA 3 TESCAN. По микрофотографиям с помощью режима SE определена морфология частиц катализатора, с помощью режима BSE – дисперсия агломератов никеля по размеру. Для определения среднего размера агломерата никеля делалось 200 замеров диаметра частицы.
- ЯМР спектрометр AVANCE-500 со сверхпроводящим магнитом, работающий в импульсном режиме, позволяет производить съемку спектров в жидком, твердом и сверхкритическом состоянии вещества на ядрах ^1H (500.0 МГц), ^{13}C (125.2 МГц), ^{14}N , ^{15}N , ^{19}F , ^{27}Al , ^{31}P и далее (приставка CP/MAS; мощность подавления по протонам 300 кВт).

2.4. Аппаратное оформление и методы проведения реакций жидкофазной гидрогенизации

Гидрогенизация различных классов органических соединений водородом в присутствии металлических катализаторов может быть осуществлена в нескольких вариантах, различающихся по составу реакционных масс, агрегатному состоянию фаз, природе и типу катализатора гидрирования, аппаратному оформлению реакции, условиям его проведения и т. д. [1,17,19,66,162]. Выбор способа и условий проведения процесса восстановления конкретного соединения определяется в первую очередь природой самого акцептора водорода, его физическими и химическими свойствами. Так восстановление легколетучих соединений, с температурами кипения до 623 К и термически устойчивых при температурах до 473 К, как правило ведут газофазно, например, гидроочистка бензиновых фракций [162,250,251]. Высококипящие соединения, а также соединения, легко подвергающиеся термической деструкции и полимеризации, гидрируют в жидкофазных реакторах [7,17-19,26,66,162,252], гидрогенизация в жидкой фазе в большинстве случаев протекает при температурах до 373 К и избыточных давлениях водорода до 5 МПа. Преимущества и недостатки применяемых в промышленности катализаторов парофазного гидрирования рассмотрены в работах [215,216].

Постоянный рост производства многотоннажных продуктов и полупродуктов реакций гидрогенизации заставляет вести поиск новых и совершенствование существующих технологий проведения восстановления в как можно более мягких условиях, создания новых жидкофазных каталитических систем. Кроме того, реализация жидкофазного каталитического синтеза значительно проще в аппаратном оформлении. В основном используются два типа реакторов: колонны с неподвижным и псевдоожиженным слоем катализатора [66,253] и реактора с механическим перемешиванием [1,19,66,215,216]. Принципиальная технологическая схема жидкофазной

гидрогенизации с использованием гетерогенных катализаторов представлена на рис. 16.

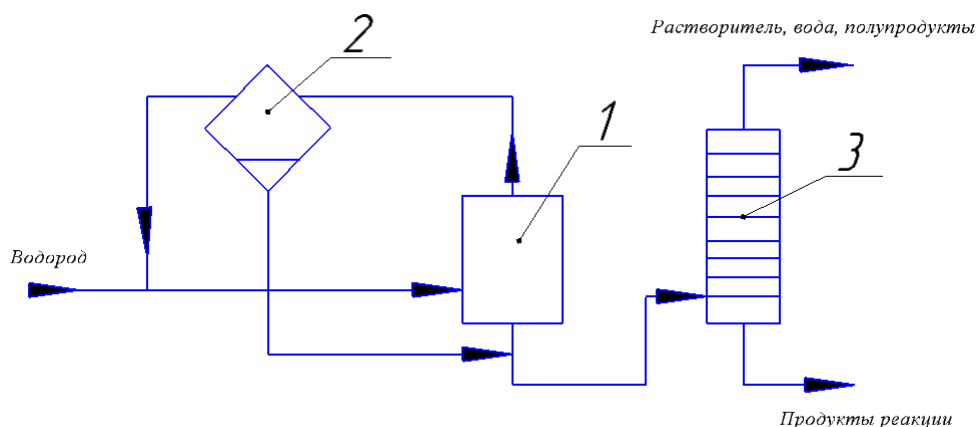


Рис. 16. Принципиальная технологическая схема жидкофазного гидрирования органических веществ на металлических катализаторах: 1 – реактор; 2 – сепаратор; 3 – ректификационная колонна.

Технологические схемы процесса жидкофазной гидрогенизации, реализованные на практике, принципиально отличаются, кроме выбора режимов и условий проведения реакции индивидуальных для каждой функциональной группы подлежащей восстановлению, природой, составом и структурно-механическими свойствами катализатора. При этом основными недостатками жидкофазного метода гидрогенизации с использованием катализаторов на основе переходных металлов являются: практически полное отсутствие селективности в большинстве случаев, относительно невысокие скорости процесса, трудоемкий процесс отделения мелкодисперсного катализатора от продуктов реакции. Количество катализатора не должно превышать 5 мас.% от количества акцептора водорода, для реакторов периодического действия, особенно при повышенных температурах и давлении, так как возможно бурное протекание реакции, что приведет к резкому увеличению давления – взрыву [254].

Реактора с неподвижным и псевдоожиженным слоем обладают рядом недостатков: не обеспечивают высокой скорости внешнедиффузионных процессов на границах раздела фаз, степень использования активной поверхности

катализатора не превышает 1% [66,253]; необходимость создания довольно жестких условий протекания реакции (относительно высокие температура и давление водорода); достаточно сложные в аппаратном оформлении. Подобные реактора, ввиду перечисленных недостатков, достаточно редко используются в промышленной и лабораторной практике. Кроме того, использования реакторов неподвижного или псевдосжиженного слоя требует для проведения реакции относительно крупных сформованных гранул катализатора, что с учетом низкой степени использования активной поверхности, не позволяет использовать подобные реактора в лабораторной практике при исследовании активности, селективности, времени жизни и адсорбционной способности катализаторов на основе переходных металлов.

В данной работе кинетические исследования реакции жидкофазной гидрогенизации проводили статическим методом в нестационарных условиях в герметичном жидкостном реакторе, обеспечивающим интенсивное перемешивание реакционной массы, при атмосферном давлении водорода. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 17.

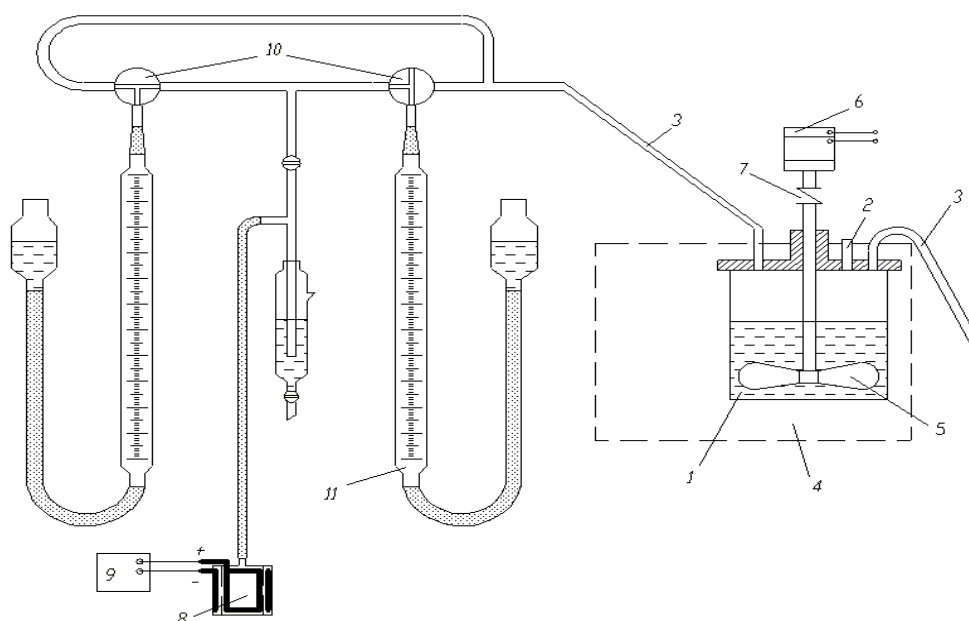


Рис. 17. Установка для исследования кинетических закономерностей реакций жидкофазной гидрогенизации. 1 – реактор гидрогенизации; 2 – штуцер ввода гидрируемого соединения; 3 – штуцера для ввода и вывода водорода; 4 – жидкостной термостат; 5 – лопастная мешалка; 6 – асинхронный двигатель; 7 –

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.

Выбранная схема проведения кинетического эксперимента позволяет определять наблюдаемые скорости реакции с высокой степенью надежности, а также представляет собой наиболее точную модель работы реальных реакторов периодического действия [66]. Установка представляет собой герметично закрытый реактор (1), оборудованный штуцерами для ввода восстанавливаемого соединения (2) и отдельными штуцерами для ввода и вывода водорода (3). Термостат (4) поддерживал необходимую температуру в реакторе в ходе эксперимента с точностью $\pm 0,2$ К. Перемешивание жидкой фазы осуществлялась лопастной мешалкой (5), соединенной с приводом, состоящим из электродвигателя (6) и муфты (7). Газоснабжение реактора осуществлялось за счет системы включающей в себя источник питания (9), электролизеры (8) и газовые бюретки (11). Газовые бюретки позволяли непрерывно измерять количество поглощенного в реакции водорода с абсолютной погрешностью, не превышающей $0,2 \text{ см}^3$ на 100 см^3 поглощенного газа.

Недостатком предложенной схемы является то, что в таких условиях процесс всегда протекает нестационарно при переменных концентрациях акцептора водорода, а стадии внешнего и внутреннего массопереноса способны оказывать существенное влияние на наблюдаемые скорости химических превращений [66,252,255,256]. Кроме того, природа растворителя и гидродинамический режим перемешивания оказывают значительные воздействия на структурно-механические свойства катализатора [32,257]. Данные особенности протекания реакции в реакторах с механическим перемешиванием необходимо учитывать при математической обработке полученных результатов.

Исследования кинетики жидкофазной гидрогенизации при повышенных давлениях водорода проводили в автоклаве типа Вишневого, блок–схема которого представлена на рис. 18.

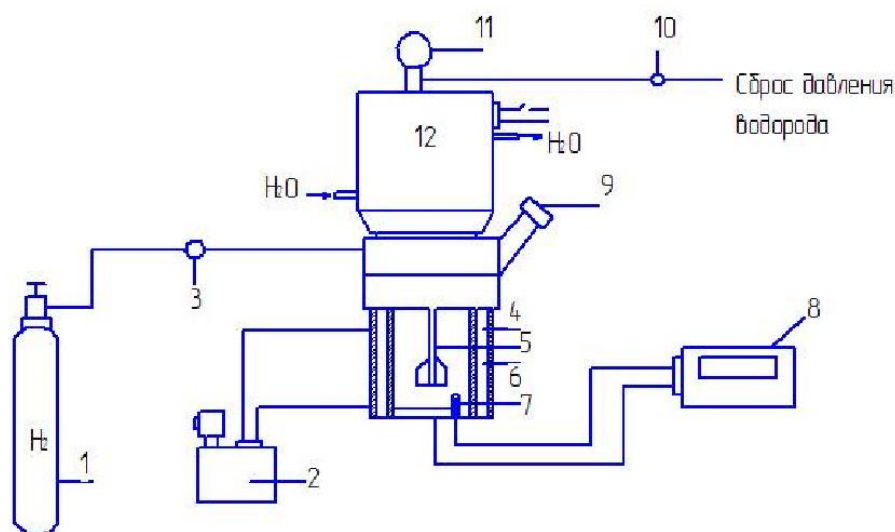


Рис. 18. Блок-схема установки для исследования кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации при повышенных давлениях водорода: 1-баллон водорода с редуктором; 2-термостат; 3,10-игольчатые регулировочные вентили; 4-реактор типа автоклава Вишневого; 5-пропеллерная мешалка; 6-термостатирующая рубашка; 7-термопара; 8-регулирующий потенциометр; 9-загрузочный штуцер; 11-образцовый манометр; 12-электродвигатель.

Установка представляет собой герметично закрытый реактор типа автоклава Вишневого (4), оборудованный штуцером для ввода восстанавливаемого соединения (9) и игольчатыми регулировочными вентилями (3,10) для ввода и вывода водорода под давлением из баллона с редуктором (1). Контроль давления в реакторе осуществляется при помощи образцового манометра (11), который позволяет непрерывно измерять количество поглощённого в реакции водорода. Установка и регулировка температуры в реакторе происходят за счёт потенциометра (8). Термостат (2) с термопарой (7), находящейся в реакционном объёме, поддерживает необходимую температуру в реакторе в ходе эксперимента с точностью до 0,2 К, за счёт теплообмена стенок реактора с термостатирующей рубашкой (6). Перемешивание жидкой фазы осуществляется пропеллерной

мешалкой (5), которая приводится во вращение взрывобезопасным, экранированным электродвигателем (12).

Конструкция реакторов предусматривала возможность отбора пробы гидрогенизата во время проведения реакции, что давало возможность анализа полупродуктов реакции и уточнения схемы превращения отдельных органических соединений. Привод перемешивающих устройств, состоящий из электродвигателя с регулируемым числом оборотов, позволял проводить кинетические опыты при скоростях перемешивания реакционной среды $10 \div 60 \text{ с}^{-1}$, что обеспечивало устранение влияния эффектов внешнего массопереноса на результаты эксперимента, кроме того такой гидродинамический режим позволял проводить реакции при соотношении растворитель:катализатор 1:1000, такое соотношение позволяло корректно исследовать адсорбционные свойства катализатора по отношению водороду и его акцептору.

2.4.1. Методика проведения кинетических экспериментов

Методика проведения эксперимента заключалась в следующем. Необходимое количество катализатора отмывали дистиллированной водой и взвешивали гидростатическим методом на аналитических весах. В реактор загружали необходимое количество растворителя и катализатора в виде суспензии в исследуемом растворителе. Общий объем жидкой фазы составлял 100 см³. Систему герметизировали, термостатировали и продували водородом в течение 15 минут. Затем катализатор насыщали водородом при интенсивном перемешивании: 25 об/сек. После прекращения перемешивания прекращали подачу водорода в реактор и вводили в систему необходимое количество дезактивирующего агента, затем вновь включали перемешивание на 15 минут. По истечении указанного времени реактор вновь продували газообразным водородом для удаления возможной примеси сернистого водорода и проводили насыщение скелетного никеля водородом в течении 30 минут при интенсивном перемешивании жидкой фазы. 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 4-5 раз. Высокая скорость перемешивания в ходе проведения кинетического опыта позволяла исключить влияние внешней диффузии реагентов и продуктов реакции, а также скорости растворения водорода на основные кинетические закономерности.

Концентрации реагирующих веществ определяли по количеству водорода (поглощенного в ходе реакции) относительно начальной концентрации реагента и определяли в отдельных опытах. При выбранных концентрациях реакции подчиняются нулевому порядку по гидрируемому соединению и первому по водороду при низких степенях превращения.

2.4.2. Методы расчета наблюдаемых кинетических характеристик реакции жидкофазной гидрогенизации

Обработку экспериментальных результатов для определения основных характеристик активности исследованных в работе катализаторов проводили следующим образом.

Основным кинетическим параметром, характеризующим активность катализатора, была выбрана скорость реакции гидрогенизации при степенях завершённости процесса не более 5%. Скорость реакции гидрогенизации, при таких степенях конверсии субстрата, непосредственно связана с реакционной способностью каталитически активных центров. В этом случае побочные продукты ещё не оказывают своего влияния на общую скорость процесса, давление и концентрацию водорода в растворе можно считать постоянными, а начальная скорость реакции не будет зависеть от начальной концентрации гидрируемого соединения, которая во всех опытах выбиралась одинаковой.

Таким образом, в этих условиях начальные скорости реакции гидрогенизации можно считать объективными параметрами активности каталитических систем [258-261]. Кроме того, активность катализатора в реакциях можно характеризовать наблюдаемой константой скорости реакции k_H (с^{-1}).

Наблюдаемая скорость реакции определяется по уравнению 3.

$$r_H = \frac{\Delta V}{\Delta \tau} \cdot m_{\text{кат}} \quad (3)$$

где ΔV - количество поглощенного водорода, $\Delta \tau$ - время поглощения водорода, $m_{\text{кат}}$ - масса катализатора.

Наблюдаемую константу скорости рассчитывали по уравнению 4.

$$k_H = \frac{r_H \cdot \rho \cdot 760}{\alpha \cdot P_{H_2} \cdot 60} \quad (4)$$

где ρ – кажущаяся плотность катализатора, для используемого катализатора равная $4,5 \text{ г/см}^3$, γ_{H} – наблюдаемая скорость реакции в $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{мин} \cdot \text{г}(\text{Ni})$, α – коэффициент Бунзена для водорода при 303 К в $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{см}^3(\text{жидкой фазы})$, P_{H_2} – парциальное давление H_2 .

2.5. Адсорбционно-калориметрический метод определения теплот реакций гидрогенизации и адсорбции водорода на металлах и катализаторах на их основе

2.5.1. Теоретические основы адсорбционно-калориметрического метода определения теплот адсорбции водорода на катализаторе из растворов

Для исследования процессов адсорбции водорода из растворов был использован специально разработанный адсорбционно-калориметрический метод, основанный на экспериментальном определении теплот гидрогенизации органических реагентов водородом из газовой фазы или водородом, адсорбированным на поверхности катализатора в режиме калориметрического титрования [262,263].

Изменение количества адсорбированного на поверхности катализатора водорода в ходе протекания реакции можно представить в виде:

$$a_{\text{H}_2}(P) = a_{\text{H}_2}^m - \Delta a_{\text{H}_2} \quad (5)$$

Уравнения для расчетов изменения величины адсорбции водорода Δa_{H_2} и дифференциальных теплот адсорбции водорода $\Delta_a \text{H}(\text{H}_2)$ согласно данному методу имеют вид:

$$\Delta a_{\text{H}_2}^m = \frac{1}{m_k} \left[\nu_R \cdot q_R - \left(\frac{V_g}{RT} + V_s \cdot c_{\text{H}_2}^0 \right) \cdot (P_{\text{H}_2}^1 - P_{\text{H}_2}^2) \right] \quad (6)$$

$$\Delta_a H(H_2) = \frac{\nu_R \cdot Q_R}{\Delta a_{H_2} \cdot m_k} \cdot [\Delta_h H(R) - \Delta_{ha} H(R)] + \Delta_R \quad (7)$$

где: $\Delta_h H(R)$, $\Delta_{ha} H(R)$ - теплоты гидрогенизации реагента водородом из газовой фазы и водородом, адсорбированным на поверхности металла; Δ_R – поправка на побочные тепловые процессы в реакции гидрогенизации, устанавливается экспериментально для каждого растворителя.

Величина $\Delta_{ha} H(R)$ непосредственно связана с теплотой Q_{ha} , а теплоты гидрирования $\Delta_h H(R)$ можно определить экспериментально по методикам, изложенным в [23]. Уравнение (7) справедливо при проведении реакции гидрогенизации в режиме титрования, то есть при соблюдении условия, что $q_R \ll m_k \cdot a_{H_2}^m$, где $a_{H_2}^m$ - "содержание" водорода в катализаторе [22,191]. В результате титрования можно получить зависимость теплот адсорбции водорода от степени заполнения поверхности катализатора.

Если растворитель являлся химически инертным, т.е. не участвовал в химических реакциях с участием дисперсного металла или катализатора, то поправку на побочные тепловые процессы Δ_R можно рассчитать из выражения:

$$\Delta_R = \frac{1}{\Delta a_{H_2} \cdot m_k} \cdot [m_k \cdot \Delta_a H(RH_2) \cdot \Delta a_{RH_2} - \Delta_{sol} H(H_2) \cdot \Delta q_{H_2}] \quad (8)$$

где: $\Delta_a H(RH_2)$, Δa_{RH_2} - теплота и изменение величины адсорбции продукта

реакции в ходе опыта; $\Delta_{sol} H(RH_2)$, Δq_{H_2} - теплота растворения и изменение количества водорода в объёме растворителя:

$$\Delta q_{H_2} = V_s \cdot c_{H_2}^0 \cdot (P_{H_2}^1 - P_{H_2}^2) \quad (9)$$

Величины, необходимые для расчета Δ_R могут быть определены экспериментально [264] или взяты из литературы [236].

Таким образом, экспериментальная задача в определении теплот адсорбции водорода из растворов на металлах и катализаторах гидрогенизации предлагаемым методом сводится к измерению тепловых эффектов реакций

гидрогенизации органических реагентов водородом, адсорбированным на поверхности катализатора.

Результаты работ [264-267] показали, что наиболее оптимально вести обезводороживание катализатора maleиновой кислотой и ее производными. Данные вещества взаимодействуют с водородом в стехиометрии 1:1 без собственной деструкции и не способны окислять поверхность никеля в ходе удаления адсорбированного водорода.

2.5.2. Калориметр для измерения теплот адсорбции водорода

Для экспериментального измерения теплот адсорбции водорода на поверхности катализаторов, а также тепловых эффектов реакций гидрогенизации органических соединений водородом из газовой фазы в работе применялся жидкостной калориметр с изотермической оболочкой. Схема рабочего блока калориметра представлена на рис. 19.

Калориметр состоит из тонкостенного титанового стакана 1 полезной емкостью 100 см³ с титановой крышкой 2, закрепленного внутри хромированной бронзовой оболочки 3 с крышкой оболочки 4. Калориметрическая система соединяется с оболочкой калориметра эбонитовыми теплоизолирующими муфтами. Калориметр монтируется на термостатирующей крышке 5 и помещается в термостат 6.

В качестве термочувствительного элемента для измерения температуры калориметрической системы используется термистор 7, сопротивление которого измеряется с помощью мостовой схемы с усилением сигнала по току и автоматической записью показаний. Калориметр градуируется постоянным электрическим током с помощью малоинерционного нагревателя 8, расположенного в калориметрической системе.

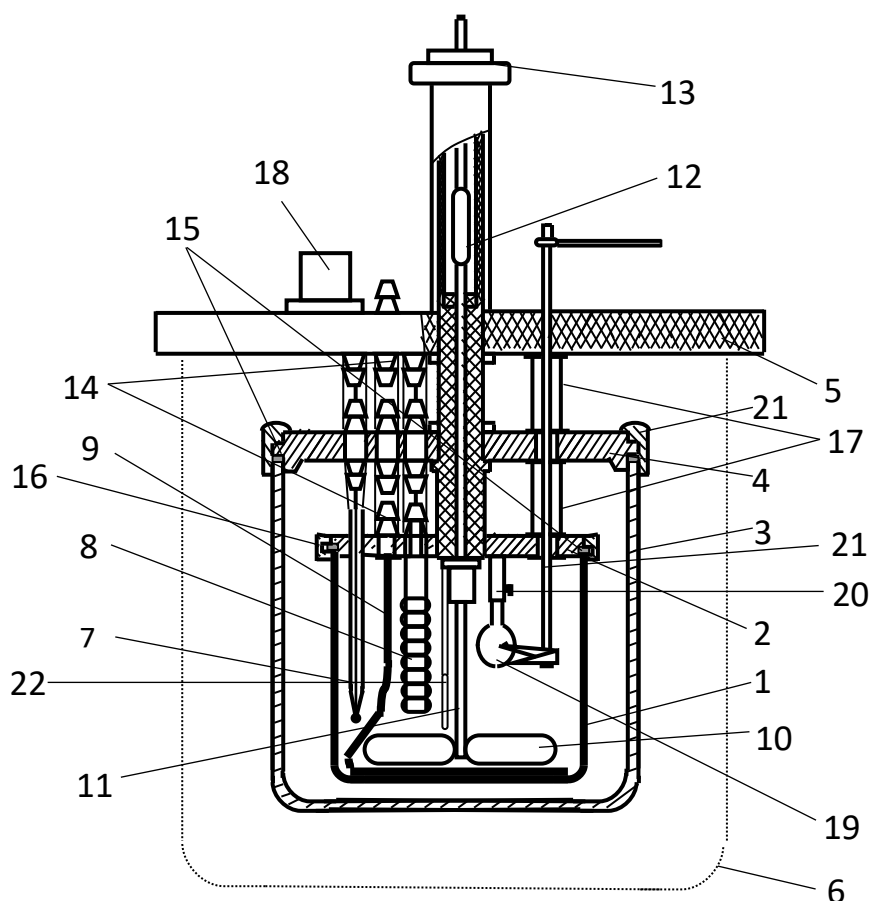


Рис. 19. Герметичный калориметр с изотермической оболочкой, предназначенный для измерения тепловых эффектов различных физико-химических процессов: 1—калориметрический стакан; 2—крышка калориметрического стакана; 3—калориметрическая оболочка; 4—крышка оболочки; 5—термостатирующая крышка; 6—термостат; 7—термистор; 8—нагреватель калориметра; 9—холодильник; 10—лопастная мешалка; 11—вал привода; 12—теплоизоляционная муфта; 13—магнитножидкостное уплотнение вала привода; 14—рабочие штуцера калориметрической системы; 15—герметизирующие прокладки; 16—накидные гайки калориметрического стакана и оболочки калориметра; 17—термоизолирующая оболочка; 18—соединительный электрический разъем; 19—ампула с веществом; 20—ампулодержатель; 21—нож для разрушения ампулы; 22—игла для ввода жидких веществ при проведении опыта в режиме титрования.

Нагреватель соединяется с электрической схемой питания, состоящей из высокостабилизированного источника постоянного тока, эталонной катушки, высокоомного вольтметра для измерения тока и частотомера для измерения времени градуировки. Регулировка температурного режима калориметрической системы производится с помощью нагревателя и холодильника 9. Перемешивание калориметрической жидкости осуществляется четырехлопастной мешалкой 10, соединенной через вал 11 с мощным электродвигателем. Тепловой поток по валу отсекается теплоизоляционной муфтой 12.

Конструкция привода позволяет проводить опыты при интенсивности перемешивания $8 \div 68$ оборотов мешалки в секунду. Вал привода герметизируется с помощью магнитного уплотнения 13 специальной конструкции, которое обеспечивает надежную герметичность калориметрической системы при любом числе оборотов. Рабочие штуцера калориметра 14 позволяют производить измерения как тепловых эффектов реакций с участием реакционно-способных газов – водорода, кислорода, монооксида углерода, так и процессов в инертной газовой атмосфере. Все вводы и соединения калориметра герметизируются с помощью прокладок 15 из химически стойкой эластичной резины. Накидная гайка 16 с прокладкой обеспечивает надежную герметизацию калориметрической системы, а накидная гайка 17 – изоляцию воздушного зазора от жидкости термостата. Соединительный разъем 18 служит для присоединения электрических элементов калориметрической системы к рабочим схемам [268].

Тепловая и динамическая чувствительности калориметра данной конструкции в рабочих диапазонах усиления выходного сигнала составили $(6 \div 9) \cdot 10^{-3}$ Дж/мм шкалы выходного прибора и $(0.8 \div 1.5) \cdot 10^{-2}$ мкВ/мкВт поданной мощности, соответственно, и зависели от природы, состава и количества жидкой фазы и катализатора. Колебание температуры изотермической оболочки калориметра не превышало $0.04 \div 0.07$ К.

Важной особенностью данной калориметрической установки является выделение значительного количества теплоты за счет интенсивного перемешивания, в результате чего начальный температурный ход калориметра

был сравним с изменением температуры в рабочем периоде опытов. Данный эффект устранялся проведением опытов вблизи конвергенционной температуры за счет создания разности температур в 15–20 К между калориметрической системой и оболочкой. В таком режиме проведения эксперимента поправки на теплообмен необходимо рассчитывать аналитически в каждом опыте. Погрешность в поправке на теплообмен рассчитывается путем логарифмирования и дифференцирования уравнения для расчета поправки на теплообмен в ходе калориметрического опыта, которое в отличие от аналогичного уравнения Реньо-Пфаундлера [263], позволяет рассчитать поправку на теплообмен в любой точке рабочего периода калориметрического опыта. Данное уравнение имеет следующий вид:

$$\delta = \frac{V_n - V_0}{\theta_n - \theta_0} \left[\frac{T_n - T_0}{2} + \sum_{i=1}^{n-1} T_i - n\theta_0 \right] \Delta\tau' + nV_0\Delta\tau' \quad (10)$$

где: $\Delta\tau_i$ – интервал разбития рабочего периода опыта, T_i – текущее значение температуры в ходе калориметрического опыта. Изменение температуры в ходе эксперимента или при градуировке калориметра током рассчитывалась с учетом поправки на теплообмен δ :

$$\Delta t = T_n - T_o + \delta \quad (11)$$

Все расчеты теплот, определенных в калориметрических опытах проводили с помощью специальных программ по методике, изложенной в [269].

Подробное описание использованного аппаратно-программного комплекса приведено в работе [269]. Погрешность применяемого калориметра в определения тепловых эффектов реакций жидкофазной гидрогенизации не превышала 0,05 % от измеряемой величины и была обусловлена, в основном, погрешностями в расчете изменения температуры калориметра в ходе опыта, а также погрешностями в определении количества гидрируемого реагента, обусловленной точностью взвешивания.

2.5.3. Методика калориметрических измерений теплот реакций жидкофазной гидрогенизации газообразным водородом

Определение теплот жидкофазной гидрогенизации малеата натрия газообразным водородом проводили по следующей методике.

Для проведения опытов необходимое количество катализатора вместе с известным объемом растворителя переносили в калориметр. Систему герметизировали, продували водородом, термостатировали при температуре опыта и насыщали катализатор водородом при перемешивании. При необходимости проводили процесс контролируемой дезактивации по методике, описанной для кинетических экспериментов. После чего начинали калориметрический опыт.

Установив стационарный тепловой режим, проводили определение постоянной калориметра градуировкой током. По окончании градуировки калориметр охлаждали до рабочей температуры и вновь выводили на стационарный тепловой режим, после чего в начале рабочего периода в калориметрическую систему вводили калиброванное количество термостатированного раствора малеата натрия с заданным рН в ходе реакции. Фиксировали изменение температуры и количество поглощенного водорода волюмометрическим методом. После окончания эксперимента вновь проводили градуировку калориметра электрическим током. Далее в отдельном опыте определяли поправку на температурную неоднородность раствора путем ввода в калориметр используемого растворителя, термостатированного при той же температуре, что и раствор малеата натрия.

Массу раствора малеата натрия, вводимого в калориметрическую систему, определяли гравиметрическим методом. Количество вступившего в реакцию малеата натрия в каждом отдельном опыте контролировали исходя из концентраций раствора, которые определяли в отдельных опытах по количеству вступившего в реакцию гидрогенизации водорода при гидрировании

калиброванного количества раствора малеата натрия. Таким образом, данная методика подачи малеата натрия в калориметр обеспечивала погрешность в измерении количеств прореагировавшего вещества не выше 0,05% от измеряемой величины.

2.5.4. Методика калориметрических измерений теплот адсорбции водорода в условиях протекания реакции жидкофазной гидрогенизации

Экспериментальное определение теплот адсорбции водорода никелевом катализаторе из растворов проводили следующим образом.

Готовый катализатор отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину. Необходимое количество катализатора, взятое методом гидростатического взвешивания, отмывали от воды используемым растворителем и переносили, вместе со 100 см³ растворителя, в калориметрическую ячейку. Систему герметизировали, продували водородом, термостатировали при температуре опыта, и насыщали катализатор водородом при интенсивном перемешивании не менее 30 минут. Затем проводили частичную дезактивацию катализатора добавлением в реакционную массу, в режиме титрования, дозированных количеств раствора сульфида натрия, рН которого соответствовал водородному показателю реакционной среды.

Далее выключали перемешивание, и продували калориметр аргоном в количестве, соответствующем двадцатикратному объему калориметрической ячейки. После чего включали перемешивание, выводили калориметр на стационарный тепловой режим и начинали калориметрическое титрование.

В начале каждого этапа титрования, после установления стационарного теплового режима, проводили определение постоянной калориметра градуировкой током по известной методике. По окончании градуировки, охлаждения калориметра до рабочей температуры и повторного вывода на

стационарный режим, в начале рабочего периода в калориметрическую систему вводили калиброванное количество термостатированного раствора малеата натрия, рН которого соответствовал водородному показателю реакционной среды. В рабочем периоде измеряли изменение температуры в ходе реакции гидрогенизации водородом, адсорбированным на поверхности катализатора. После окончания реакции проводили измерение температуры в заключительном периоде опыта и повторяли градуировку калориметра электрическим током. Далее калориметр охлаждали до рабочей температуры и выполняли следующий этап титрования. Титрование заканчивали, когда изменение температуры калориметрической системы при вводе раствора малеата натрия было близко к изменению температуры смешения раствора органического соединения с используемым растворителем с учетом поправки на температурную неоднородность. Последнее значение определяли отдельно в специальных опытах.

По завершению титрования измеряли поправку на температурную неоднородность, перемешивание выключали, выдерживали систему 15 минут для седиментации катализатора и отбирали 2 пробы по 40 см³ калориметрического раствора. Количество не прореагировавшего вещества определяли волнометрическим методом, путем гидрогенизации пробы в жидкостном реакторе гидрогенизации. Эти данные необходимы для определения общего количества адсорбированного водорода, прореагировавшего с малеатом натрия. Всего в ходе титрования проводили 8-12 отдельных этапов.

По физическому смыслу адсорбция водорода на катализаторе представляет собой сумму величин адсорбции при данном парциальном давлении адсорбата в системе, количество водорода в газовой фазе системы и количество водорода, растворенного в объеме растворителя. Таким образом, зная каждое из слагаемых, учитывающих общее количество водорода в системе, можно определить величины адсорбции при начальных парциальных давлениях адсорбата в системе.

Каждая серия опытов повторялась не менее 2-3 раз на новых порциях пористого никеля.

Обработку результатов измерений проводили следующим образом. Рассчитывали поправки на теплообмен аналитическим методом и изменение температуры в рабочих периодах опытов отдельных этапов титрования и градуировок током. Далее рассчитывали среднее значение постоянной калориметра и тепловые эффекты взаимодействия малеата натрия с адсорбированным водородом, известным методом, с использованием программного комплекса, описанного в [269]. Из результатов анализа находили общее количество малеата натрия, вступившего в реакцию с адсорбированным водородом в условиях эксперимента, и далее находили степени заполнения поверхности катализатора водородом, соответствующее найденным тепловым эффектам отдельных этапов титрования.

2.6. Определение максимальных величин адсорбции водорода

Каталитические свойства переходных металлов в реакциях гидрогенизации, в первую очередь, зависят от адсорбционной способности поверхности к водороду [22,26,29,30,269]. Одна из основных особенностей адсорбции на каталитически активных металлических поверхностях заключается в том, что в ходе хемсорбционных взаимодействий в поверхностных слоях образуются различные адсорбционные состояния, или индивидуальные формы веществ-участников реакции. Анализ данных литературы позволяет утверждать, что прямое экспериментальное определение количеств различных поверхностных комплексов «металл-водород» в жидких средах сопровождается рядом сложностей [22,62,63,269,270]. Совокупностью различных физико-химических методов исследований (термо- и флеш- десорбция, вторичная ионная десорбция, дифракция медленных электронов, масс-спектрометрия, потенциометрия, спектроскопия, адсорбционная калориметрия, кинетика) получены максимальные величины адсорбции водорода металлическими катализаторами преимущественно

из газовых сред, результаты измерений величин общего содержания водорода на скелетном никеле представлены в табл. 11., подобные данные для нанесенных никелевых катализаторов в литературе практически отсутствуют. Существенный вклад в развитие представлений о формах адсорбированного водорода и их равновесии в растворах внесли исследования скелетных никелевых и нанесённых палладиевых катализаторов адсорбционно-калориметрическим [22] и потенциометрическим методом [84,270-272].

Таблица 11

Максимальные величины содержания водорода на в скелетном никеле при адсорбции из газовой фазы

Используемый метод	«Содержание» водорода, $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{г}(\text{Ni})$	Литература
Химическое обезводороживание	20÷30	[26]
	60÷70	[272]
	>100	[273]
Термодесорбция	30÷60	[81,274,275]
Анодное окисление или кривые заряжения	7÷9	[276]
Согласованное измерение магнитной восприимчивости, электрохимических и термодесорбционных свойств катализатора	~20	[277]
Электрокондуктометрия	50÷54	[26,62]
Вакуумное обезгаживание	20÷25	[278]
	25÷31	

Такое существенное расхождение экспериментальных значений «содержания» водорода в скелетном никеле вызвано процессами окисления поверхности никеля, растворением остаточного алюминия катализатора в ходе проведения измерений и адсорбцией обезводороживающих агентов [22,63]. В литературе полностью отсутствуют данные о прямых экспериментальных методах классифицирования реакционноспособного водорода по отдельным адсорбционным формам, также отсутствуют экспериментальные данные позволяющие разделить общее количество сорбированного водорода и реакционноспособного в реакциях гидрогенизации.

2.6.1. Метод обратного титрования для определения максимальных величин адсорбции водорода поверхностью никелевых катализаторов

Определение величины максимальной адсорбции водорода проводилось по методике, описанной в [22,26,272,273], метод основан на классической схеме обратного титрования. Суть метода заключается в следующем: в герметичный реактор помещали предварительно взвешенный катализатор, добавляли определённый объём растворителя, продували газообразным водородом и при интенсивном перемешивании насыщали катализатор водородом. После этого отдували газообразный водород из системы инертным газом. Остаточное парциальное давление водорода в системе составляло от 0,05 до 0,01. В результате этого, введённое в систему модельное соединение-титрант реагировало в основном с адсорбированным водородом. Концентрация непрореагировавшего органического субстрата в жидкой фазе определялась аналитически. Получившаяся при этом разность в концентрациях была пропорциональна величине максимального «содержания» водорода.

Описанная методика измерения максимальных величин содержания водорода в гетерогенном катализаторе имеет ряд недостатков. Данная экспериментальная схема позволяет определить лишь реакционноспособный водород по отношению к выбранному модельному соединению с помощью которого проводят обезводороживание, не учитывает лабильность водорода на поверхности и в объеме катализатора и переход неактивной в реакции восстановления титранта индивидуальной адсорбционной формы водорода в активную. Кроме того, не учитывается влияние адсорбции самого титранта на результаты эксперимента и вклад растворенного водорода в жидкой фазе. Однако, метод химического обезводороживания вполне оправдан при измерении величин содержания реакционноспособного водорода, но требует учета всех побочных процессов для чего потребуется провести дополнительные серии опытов.

2.6.2. Метод определения величин общего содержания водорода в системе и реакционноспособного водорода с помощью комплекса синхронного термического анализа и масс-спектрометрии

Подготовка образцов катализатора для термогравиметрического и масс-спектрального анализа проводилась по следующей методике. Свежеприготовленный скелетный никелевый катализатор в воде насыщали водородом в реакторе жидкофазной гидрогенизации (согласно п. 2.4.1 стр. 102), при интенсивности перемешивания реакционной среды – 60 об/сек. Далее катализатор, в количестве не менее 15 мг, переносили под слоем воды в платиновую кювету прибора синхронного термического анализа (п.2.3 стр. 94). В табл. 12 приведены условия проведения синхронного термического и масс-спектрометрического анализа.

Таблица 12

Условия проведения синхронного термического анализа и масс-спектрометрического анализа

Температура изотермии, °C	Максимальная температура, °C	Скорость нагрева, °C/мин	Ток ионизации, В	Дискретность измерений, шт/с
30	950	5	70	5
Данные по молекулярным массам осколков взяты по международной базе NIST (https://www.nist.gov)				

Методика проведения эксперимента химического обезводороживания поверхности металлических катализаторов в растворах с учётом адсорбции органического агента сводилась к следующему. В реактор помещали навеску катализатора, вносили определенный объём растворителя, продували реактор водородом и насыщали каталитическую систему водородом при интенсивном перемешивании. После чего продували систему аргоном. Остаточное парциальное давление водорода в системе составляло от 0.05 до 0.01. В результате чего введённый в систему обезводороживающий агент - малеат натрия, реагировал, в

основном, с адсорбированным водородом. Концентрация непрореагировавшего малеата натрия в жидкой фазе определялась аналитически. Количества введённого в систему малеата натрия варьировалось от 0,00089 моль/г.(Ni) до 0.0027 моль/г.(Ni). Полученные таким образом данные позволяли рассчитать величины максимального «содержания» реакционно-способного в реакции восстановления двойной связи «углерод-углерод», с учётом величин адсорбции обезводороживающего агента.

2.7. Методика экспериментального измерения количества восстановленного металла

Определение количества восстановленного металла, нанесённого на подложку, определялось следующим образом. Катализатор восстанавливали согласно п. 2.2.2. стр. 88. Далее, сразу после восстановления при температуре 450°C, не разбирая реактор, вся система насыщалась азотом. После насыщения системы азотом скорость потока газа выставлялась 20 ± 5 см³/мин. Далее начинали поднимать температуру с 450°C до 600°C при постоянной подаче аргона в систему. Вывод газа из системы осуществлялся через гидрозатвор. Скорость подъёма температуры составляла 2 °C/мин. При достижении 600°C реактор охлаждали до 25°C.

Данное нагревание в токе аргона осуществлялось для десорбции водорода с поверхности катализатора [279].

После охлаждения катализатора до 25°C, он переносился под слоем воды в герметизируемый стеклянный реактор с двойными стенками для циркулирования теплоносителя (вода, термостатируемая при 25°C). К реактору подключали систему измерительных бюреток для определения объёма газа в системе, а также подачу аргона для вытеснения воздуха из системы. После вытеснения воздуха из системы выключали подачу аргона, герметизировали систему, вводили в систему

раствор HCl , не нарушая герметичности, включали перешивание и измеряли количество выделившегося газа.

Масса катализатора в опыте составляла $1 \div 5$ г, масса дистиллированной воды – 50 г, объём раствора HCl – 20 мл ($\rho = 1,2$ г/мл).

Известно [280], что при реакции с соляной кислотой, только восстановленный никель будет давать молекулярный водород, в остальных случаях газообразных продуктов образовываться не будет при данных условиях. Таким образом, по количеству выделившегося водорода (данные по объёму приведены к н.у.) можно вычислить количество восстановленного никеля.

ГЛАВА III

Реакционная способность индивидуальных форм адсорбированного водорода, связанного поверхностью никелевых катализаторов, в реакциях жидкофазной гидрогенизации

3.1. Теоретические основы определения реакционной способности индивидуальных форм водорода, адсорбированного на никелевых катализаторах, в реакциях жидкофазной гидрогенизации

Рассмотрим кинетику реакции жидкофазной гидрогенизации непредельного органического соединения **R** газообразным водородом, которая протекает по обобщенному стехиометрическому уравнению (3):



где: $\nu_{\mathbf{R}}$ – стехиометрический коэффициент реакции по водороду.

Реальные реакции гидрогенизации отличаются от уравнения (3) стехиометрическими коэффициентами для водорода, а также возможностью образования побочных и промежуточных продуктов взаимодействий, например, воды в реакциях гидрогенизации замещенных нитробензолов.

Для описания элементарного химического акта на равнодоступной поверхности катализатора в большинстве моделей гетерогенно–каталитических процессов используются два известных кинетических механизма: механизмы Лэнгмюра-Хиншельвуда и Ридиела-Или [87,281].

В механизме Лэнгмюра–Хиншельвуда элементарный химический акт происходит в результате взаимодействия реагирующих молекул, адсорбированных на активных центрах поверхности катализатора, при независимой или конкурентной адсорбции веществ – участников реакции. Независимо от термодинамических характеристик адсорбированных веществ скорость элементарного химического акта пропорциональна поверхностным концентрациям реагирующих соединений.

При ударном механизме Ридиела-Или, напротив, элементарный химический акт происходит не в результате взаимодействия адсорбированного соединения с адсорбированной молекулой или атомом [87,281]. Скорость протекания элементарного химического акта, для реакций гидрогенизации, в этом случае пропорциональна поверхностным концентрациям индивидуальных форм адсорбированного водорода и органического соединения в порах катализатора.

Для реакций гидрогенизации, протекающих как по механизму Лэнгмюра–Хиншельвуда, так и по механизму Ридиела-Или, скорость реакции будет зависеть от поверхностных концентраций индивидуальных форм адсорбированного водорода. Однако, согласно данным литературы [22,26,29-31,66,90] все формы адсорбированного водорода проявляют различную активность в реакциях гидрогенизации, что существенно затрудняет математическое описание кинетических закономерностей реакций. Поэтому большинство авторов при объяснении закономерностей протекания реакций гидрогенизации и составлении кинетических моделей используют приближение, что в реакции гидрогенизации наиболее активна одна, строго определенная, форма адсорбированного водорода. Тем не менее, вид кинетических уравнений зависит от состояния форм адсорбированного водорода, участвующих в реакции.

Если рассмотреть кинетику элементарных химических актов с участием различных форм адсорбированного водорода, то можно получить следующие кинетические уравнения.

Так, в модели Лэнгмюра-Хиншельвуда взаимодействие молекулярных форм водорода с гидрируемым соединением можно описать стехиометрическим уравнением (4):



В схеме (II): Z, Y – различные типы активных центров поверхности, H_2Z – адсорбированная молекулярная форма водорода, $R_{ads}^s Y$ – хемсорбированное гидрируемое соединение, $RH_2^s Y$ – хемсорбированный продукт реакции; k_{xai} – константа скорости стадии.

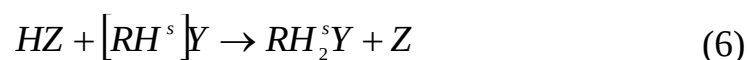
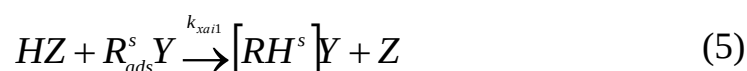
Соответствующее схеме (4), кинетическое уравнение элементарного химического акта в рамках адсорбционного механизма Лэнгмюра-Хиншельвуда можно записать в виде:

$$r_i = k_i \cdot a_{H_{2i}} \cdot a_R \quad (12)$$

где: k_i - константа скорости реакции с участием i -той формы адсорбированного водорода; $a_{H_{2i}}^{v_i}$ - величина адсорбции i -той формы адсорбированного водорода; a_R^s - величина адсорбции гидрируемого соединения на поверхности катализатора в ходе реакции.

Уравнение (12) является единственным вариантом записи кинетического уравнения элементарного химического акта.

Элементарный химический акт с участием атомарных форм адсорбированного водорода не может протекать одностадийно, так как реакция гидрогенизации в этом случае протекает через стадии последовательного взаимодействия атомарного водорода с гидрируемым соединением, поэтому кинетические уравнения значительно усложняются. В рамках данной модели, реакция протекает по стехиометрическим уравнениям (5,6) через образование активной полугидрированной формы органического соединения $[RH^s]$:



В схемах (III), (IV): HZ – адсорбированная атомарная форма водорода, $RH_2^s Y$ и $[RH^s]Y$ – хемсорбированный продукт реакции и активная полугидрированная форма органического соединения, локализованная в поверхностном слое катализатора.

Скорость элементарного химического акта с участием атомарных форм водорода в общем случае можно рассчитать по уравнению:

$$r_i = k_i \cdot a_{H_i}^2 \cdot a_R \quad (13)$$

Вид кинетического уравнения элементарного химического акта будет зависеть от лимитирующей стадии реакции. Если лимитирующей стадией скорости элементарного химического акта будет образование полугидрированной формы гидрируемого соединения кинетическое уравнение элементарного химического акта, в рамках механизма Лэнгмюра-Хиншельвуда, примет вид:

$$r_i = 2k_i \cdot a_{Hi} \cdot a_R \quad (14)$$

Если реакцию лимитирует стадия гидрогенизации полугидрированной формы, то кинетическое уравнение элементарного химического акта запишется в виде:

$$r_i = 2k_i \cdot a_{Hi}^2 \cdot a_R \quad (15)$$

Таким образом, при реализации адсорбционного механизма реакции, скорость гидрогенизации будет характеризоваться реакционной способностью индивидуальных форм адсорбированного водорода, степенью заполнения поверхности катализатора адсорбированным водородом и гидрируемым соединением, а также их соотношением.

Уравнения (12-15) являются основными кинетическими уравнениями элементарного химического акта, протекающего по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда.

В рамках ударного механизма Ридиела-Или аналогичные кинетические уравнения элементарного химического акта на поверхности катализатора для реакций с участием молекулярного водорода можно записать в виде:

$$r_i = k_i \cdot a_{H_{2i}} \cdot C_R \quad (16)$$

где: C_R - концентрация гидрируемого соединения в системе.

Уравнения (16) и (17) описывают кинетику элементарного химического акта с участием атомарных форм водорода в рамках механизма Ридиела-Или, если, взаимодействие лимитирует стадия образования полугидрированной формы:

$$r_{xai} = 2k_{xai} \cdot a_{H_{2i}} \cdot C_R \quad (17)$$

Если лимитирующей стадией будет гидрогенизация промежуточной полугидрированной формы гидрируемого соединения, то уравнение примет вид:

$$r_{xai} = 2k_{xai} \cdot a_{Hi}^2 \cdot C_R \quad (18)$$

Из приведенных уравнений (17-18) следует, что в случае реализации ударного механизма протекания реакции скорость гидрогенизации будет характеризоваться только реакционной способностью индивидуальных форм адсорбированного водорода.

Приведенные выше уравнения (12-18) достаточно хорошо описывают в общем виде элементарный химический акт с участием как молекулярного, так и атомарного водорода. Для рассматриваемых механизмов реакции на равнодоступной поверхности можно утверждать, что вид уравнений однотипен.

Согласно теории кинетики химических реакций, в качестве основной характеристики реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода удобно использовать константы скорости реакций [88,281-283], так как они не зависят от текущей поверхностной концентрации адсорбированного водорода. Поэтому константы скорости уравнений (12-18) могут служить характеристиками реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в данных реакциях. Таким образом, экспериментальная задача для достижения поставленных в работе целей сводится к определению констант скорости реакций гидрогенизации с участием различных форм адсорбированного водорода.

При определении констант скоростей реакции гидрогенизации с участием различных индивидуальных форм адсорбированного водорода следует учитывать, что реакции имеют разные порядки, что затруднит анализ наблюдаемых закономерностей. Результаты кинетических исследований ряда авторов [22,26,66,227,231,233,244,284] показали, что в результате изменения соотношения скоростей отдельных стадий процесса гидрогенизации под влиянием различных факторов приводящих к изменению адсорбционной способности поверхности, например, природы катализатора или растворителя, реализуются два основных направления протекания реакций, получившие условные названия гидрогенизационное и конденсационное (см. Глава I, стр. 68). На практике такие условия протекания процессов гидрогенизации существенно усложняют

определение констант скоростей реакции, поэтому их необходимо избегать, подбирая условия проведения реакции так, чтобы реализовывался гидрогенизационный механизм реакции.

Таким образом, в качестве параметров активности катализаторов гидрогенизации при их частичной дезактивации каталитическими ядами целесообразно использовать скорости реакции нулевого порядка по гидрируемому соединению или константы скорости при низких степенях превращения гидрируемого соединения. Скорость и константы скорости реакций нулевого порядка по гидрируемому соединению, в данных условиях, будут зависеть только от поверхностных концентраций адсорбированного водорода и могут служить основой для определения констант реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода.

Согласно данным литературы [22,26,62,66], можно утверждать, что на поверхности катализаторов гидрогенизации существуют различные индивидуальные формы адсорбированного водорода и каждая форма адсорбированного водорода обладает определенной активностью в реакциях гидрогенизации различных соединений. Как уже ранее отмечалось (см. Глава I), все формы адсорбированного водорода активны в реакциях гидрогенизации. Однако, скорость реакции гидрогенизации даже при участии одной конкретной формы адсорбированного водорода нельзя рассматривать в качестве параметров реакционной способности, так как она будет зависеть от поверхностных концентраций индивидуальной формы адсорбированного водорода.

Так как на поверхности металлических катализаторов реакций гидрогенизации присутствуют различные формы адсорбированного водорода, обладающие различной реакционной способностью по отношению к различным классам непредельных соединений, для расчета констант реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода можно применять метод региональных скоростей. Если каждая из индивидуальных форм адсорбированного водорода обладает определенной реакционной способностью, то согласно методу региональных скоростей, общая скорость реакции r , будет

численно равна сумме скоростей на разных типах активных центров поверхности r_i .

$$r = \sum r_i \quad (19)$$

Основная задача при разработке модели реакций гидрогенизации в рамках метода региональных скоростей сводится к обоснованию вида кинетических уравнений реакций с участием всех индивидуальных форм адсорбированного водорода. Так как индивидуальные адсорбционные формы водорода имеют различную химическую природу, то вид кинетических уравнений элементарного химического акта будет зависеть от конкретной формы водорода, участвующей в реакции.

Анализ приведенных механизмов протекания жидкофазных гетерогенно-каталитических реакций показал, что их скорость и селективность определяются адсорбционными состояниями реагирующих веществ, а для реакций гидрогенизации в первую очередь - адсорбционными состояниями водорода. Таким образом, зная поверхностные концентрации индивидуальных форм адсорбированного водорода и изменяя их в результате внешнего воздействия, можно получить зависимость r_i от поверхностной концентрации определенной формы адсорбированного водорода и определить константы реакционной способности каждой из них, решив систему уравнений:

- Для механизма Лэнгмюра-Хиншельвуда:

$$r = k_{\alpha} a_{H_2} a_R + 2k_{\gamma} a_{Hi} a_R + 2k_{\beta} a_{Hi} a_R \quad (20)$$

$$r = k_{\alpha} a_{H_2} a_R + 2k_{\gamma} a_{Hi}^2 a_R + 2k_{\beta} a_{Hi}^2 a_R \quad (21)$$

- Для механизма Ридиела-Или:

$$r = k_{\alpha} a_{H_2} C_R + 2k_{\gamma} a_{Hi} C_R + 2k_{\beta} a_{Hi} C_R \quad (22)$$

$$r = k_{\alpha} a_{H_2} C_R + 2k_{\gamma} a_{Hi}^2 C_R + 2k_{\beta} a_{Hi}^2 C_R \quad (23)$$

где: k_{α} - константа скорости реакции гидрогенизации молекулярной слабосвязанной формой адсорбированного водорода, k_{γ} - константа скорости реакции гидрогенизации атомной неионизированной формой водорода с энергией

связи меньше чем у β -формы, k_β - константа скорости реакции гидрогенизации атомной ионизированной прочносвязанной формой адсорбированного водорода.

В выражениях (20-23) коэффициент пропорциональности в каждом из слагаемых, постоянный при данной температуре и давлении, по сути является константой реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода. Так же, как и в выражении закона действующих масс для равновесий, здесь величины активности в соответствующих условиях могут быть заменены на концентрации или парциальные давления компонентов реакции.

Для нахождения констант реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода необходимо решить системы алгебраических уравнений (20-23), связывающие скорости гидрирования различными индивидуальными формами адсорбированного водорода с величинами их адсорбции. Решением систем уравнений (20-23) являются кинетические уравнения реакции гидрогенизации с участием индивидуальных форм адсорбированного водорода.

Полученная система уравнений содержит три неизвестных и с помощью точных методов решить ее невозможно. Для решения этой задачи можно с помощью каталитических ядов и подбором растворителя изменять поверхностные концентрации активных центров и получить, таким образом, катализатор с другими параметрами активности и селективности в реакциях гидрогенизации различных непредельных органических соединений. Причем k_i останется постоянной для данных форм адсорбированного водорода, так как природа активных центров не будет нарушена.

Различия кинетических уравнений для адсорбционного и ударного механизмов, в данном случае, определяется физическим смыслом констант скорости реакции k_i . Для ударного механизма реакции гидрогенизации k_i характеризует реакционную способность i -ой формы адсорбированного водорода в конкретной реакции. Для адсорбционного механизма величины k_i являются комплексными и включают как реакционную способность i -ой формы, так и

стационарные степени заполнения катализатора хемосорбированным гидрируемым соединением.

Принципиально возможно регулировать поверхностные концентрации адсорбированного водорода с помощью подбора растворителя и контролируемой дезактивации поверхности каталитическими ядами. Из приведенных уравнений (20-23) следует, что, изменяя поверхностные концентрации индивидуальных форм адсорбированного водорода, с помощью каталитических ядов, и определив параметры активности частично дезактивированных катализаторов, можно найти характеристики реакционной способности отдельных форм адсорбированного водорода в виде констант скорости реакции гидрогенизации с участием конкретных форм адсорбированного водорода. Подбирая растворитель с определенной концентрацией каталитического яда, который блокирует определенные активные центры поверхности, можно сделать вывод о реакционной способности отдельной индивидуальной формы водорода, а вкладом других адсорбционных форм водорода в общую скорость реакции можно будет пренебречь.

Основной проблемой при решении поставленных задач является контроль поверхностных концентраций индивидуальных форм адсорбированного водорода. Очевидно, самым эффективным методом изменения поверхностных концентраций форм адсорбированного водорода можно считать их селективное отравление каталитическими ядами и подбор растворителя. При использовании каталитических ядов должны соблюдаться следующие условия:

- Каталитический яд не должен менять состав катализатора, меняя только число и концентрации активных центров на его поверхности;
- Каталитический яд не должен изменять действие растворителя;
- Каталитический яд, применяемый для решения поставленной задачи, должен необратимо взаимодействовать с активными центрами, чтобы давать возможность однозначно характеризовать поверхностные концентрации индивидуальных форм адсорбированного водорода.

Исходя из предложенного метода определения констант реакционной способности адсорбированного водорода необходимо решить следующие экспериментальные задачи:

- Определить кинетические параметры активности катализатора при его контролируемой дезактивации;
- С помощью адсорбционно-калориметрического метода определить поверхностные концентрации индивидуальных форм адсорбированного водорода на частично дезактивированном катализаторе;

Однако известно, что реакции жидкофазной гидрогенизации протекают в области сильного внутридиффузионного торможения по водороду, поэтому необходим пересчет полученных результатов на равнодоступной поверхности с учетом диффузионного торможения. Он может быть сделан по ранее разработанным методикам [22,26,66].

Таким образом, предлагаемый метод основан на сочетании кинетического и адсорбционно-калориметрического эксперимента, определение основных кинетических характеристик активности частично дезактивированного катализатора, а также количественных и термохимических характеристик индивидуальных форм адсорбированного водорода. Только сочетание данных методов исследований, используя метод региональных скоростей, позволит определить константы реакционной способности адсорбированного водорода, что, в свою очередь, даст возможность в дальнейшем рассчитывать активность катализатора в заданных условиях, не прибегая к эксперименту.

3.2. Методика частичной контролируемой дезактивации активной поверхности каталитическими ядами

В качестве дезактивирующего агента был выбран сульфид натрия, так как соединения серы, в том числе содержащие сульфид-ион, являются наиболее изученными каталитическими ядами, значительно понижающими активность катализаторов реакций гидрогенизации [104,132-134]. При этом, согласно данным литературы, атомы серы, блокирующие активные центры поверхности катализатора, могут служить инструментом смещения адсорбционного равновесия между индивидуальными формами адсорбированного водорода на поверхности катализатора, а, следовательно, и инструментом необходимым для решения поставленной задачи, тонкой регулировки каталитической активности скелетного никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации органических соединений различных классов.

В настоящей работе частичную дезактивацию катализатора в жидкой фазе проводили добавлением в реакционную массу дозированных количеств раствора сульфида натрия, рН которого соответствовал водородному показателю реакционной среды. Из-за наличия возможности полной дезактивации катализатора при введении больших количеств яда, отравление катализатора проводили в режиме титрования в атмосфере водорода при интенсивном перемешивании жидкой фазы, содержащей катализатор. Определение остаточной концентрации сульфида натрия в растворе проводили с помощью ионоселективного электрода.

Для определения концентрации ионов S^{2-} в растворе применяли прямой потенциометрический метод. 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 1МЗ. Изменения ЭДС электродной системы регистрировали с помощью измерительного

преобразователя рН-метра МУЛЬТИТЕСТ ИПЛ-311. Точность измерения потенциала составляла $\pm 0,1$ мВ.

Перед началом потенциометрических измерений проводилась калибровка данной установки по растворам сульфида натрия с заданной концентрацией и известными значениями рН.

Для определения концентраций сульфид-ионов в растворе в каждом опыте из реактора отбирали пробу реакционной массы после процесса дезактивации.

Проведённые предварительные кинетические эксперименты показали, что такая методика дезактивации позволяла тонко регулировать активность катализатора, а сульфид ионы практически необратимо адсорбируются на активной поверхности никеля.

Для проверки полноты адсорбции и возможной последующей десорбции сульфид-ионов с поверхности катализатора были измерены концентрации ионов S^{2-} в жидкой фазе в начале и после процесса дезактивации, а также после восстановления каталитической активности. Данные, полученные в результате экспериментов приведены в табл.12 и 13.

Таблица 12

Концентрация сульфида натрия в водных растворах гидроксида натрия в ходе процессов дезактивации скелетного никелевого катализатора*

Конц - ция	Концентрация Na_2S моль/л							
	Начальная, введенного в систему							
NaOH, моль/л	1.25×10^{-4}	2.5×10^{-4}	5×10^{-4}	7.5×10^{-4}	1×10^{-3}	1.25×10^{-3}	1.5×10^{-3}	1.75×10^{-3}
	Остаточная, после дезактивации							
Вода	$< 1 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-7}$
0.01	$< 1 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-7}$	1.1×10^{-6}	1.4×10^{-6}	2.4×10^{-6}	3.7×10^{-6}
0.10	$< 1 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-6}$	1.3×10^{-6}	2.4×10^{-6}	9.1×10^{-5}
1.00	$< 1 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-7}$	1.8×10^{-6}	2.9×10^{-6}	2.3×10^{-6}	8.8×10^{-5}
	2-пропанол							
-	$< 1 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-7}$

*—погрешность измерений составляла не более 2%,

Концентрация сульфида натрия в водных растворах гидроксида натрия различной концентрации после процессов регенерации скелетного никелевого катализатора

Концентрация NaOH моль/л	Концентрация Na ₂ S, моль/л				
	Начальная, введенного в систему				
	1.25×10^{-4}	2.5×10^{-4}	5×10^{-4}	1×10^{-3}	1.5×10^{-3}
	Остаточная, после регенерации				
0.01	$<1 \times 10^{-7}$	$<1 \times 10^{-7}$	$<1 \times 10^{-7}$	1.2×10^{-6}	1.5×10^{-6}
1.00	$<1 \times 10^{-7}$	$<1 \times 10^{-7}$	$<1 \times 10^{-7}$	1.95×10^{-6}	2.7×10^{-6}

Для проверки возможности восстановления активности скелетного никеля как в процессе подготовки катализатора к кинетическому эксперименту, так и в условиях реакции жидкофазной гидрогенизации в отдельной серии экспериментов была апробирована методика регенерации каталитической активности дезактивированного скелетного никеля газообразным водородом. Как было установлено ранее [285] подобная методика регенерации позволяла восстановить активность катализатора, дезактивированного как в ходе реакции жидкофазной гидрогенизации, так и непосредственно кислородом воздуха, до 80% от первоначальной. Процесс регенерации катализатора заключался в следующем: суспензию катализатора, получившуюся после дезактивации, переносили в каталитический реактор жидкофазной гидрогенизации, отмывали от щелочи до нейтральной среды дистиллированной водой, затем смешивали вновь с необходимым количеством раствора гидроксида натрия. Систему герметизировали, термостатировали при 338 К и продували водородом в течение 15 минут. Затем проводили насыщение реакционной смеси водородом в течение 60 минут при интенсивном перемешивании жидкой фазы. После прекращения насыщения катализатора водородом, систему охлаждали до 303 К. Для удаления возможной примеси сероводорода реактор продували газообразным водородом и повторно насыщали водородом в течение 30 минут.

Согласно данным табл.12 количества сульфид-ионов в объеме жидкой фазы после дезактивации были значительно меньше вводимых в систему и не превышали 9.1×10^{-5} моль/л. С другой стороны, согласно данным табл. 13, концентрации травящего агента после восстановления были исчезающе малы и не превышали 2.7×10^{-6} моль/л. Совокупность данных фактов однозначно свидетельствует о практически необратимом характере взаимодействия серы с поверхностью катализаторов и фактическом отсутствии процессов десорбции ионов S^{2-} в объем фазы в процессе восстановления катализатора. Небольшое увеличение содержания сульфид-ионов в растворе после восстановления при концентрациях Na_2S выше 10^{-3} моль/л можно объяснить взаимодействием обезводороженной поверхности никелевого катализатора с водой и образованием гидроксида никеля [285-287], приводящего к вытеснению части адсорбированных сульфид-ионов в раствор.

Для оценки влияния дезактивационных процессов на активность скелетного никеля в исследуемых реакциях жидкофазной гидрогенизации первоначально были рассчитаны наблюдаемые скорости r_H и константы скорости k_H исследуемых процессов по следующим уравнениям:

$$r_H = \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad (24)$$

$$k_H = \frac{r_H \times \rho \times 760}{\alpha \times P_{H_2} \times 60} \quad (25)$$

где: ΔV , мл - количество водорода вступившего в реакцию за время Δt , с; α - коэффициент Бунзена для водорода при 303 К, $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{см}^3(\text{ж.ф.})$; ρ – кажущаяся плотность катализатора, для используемого катализатора равная 4.5 г/см^3 ; P_{H_2} - давление водорода в опыте, мм.рт.ст., рассчитанное по уравнению (26):

$$P_{H_2} = P_{\text{атм}} - P_{\text{нпр}} \quad (26)$$

где: $P_{\text{атм}}$ - атмосферное давление, мм.рт.ст.; $P_{\text{нпр}}$ – давление насыщенных паров растворителя, мм.рт.ст.

Предварительные эксперименты показали, что реакция гидрогенизации в жидких средах во всех случаях протекала до конца, о чем свидетельствует постоянство общего количества водорода, поглощенного во всех опытах по гидрогенизации одинаковых количеств малеата натрия, пропен-2-ол-1, диэтилового эфира малеиновой кислоты (ДЭМК), нитрофенолята натрия, изомеров нитротолуола, а нулевой порядок реакции по гидрируемому соединению наблюдался на протяжении 70-90 % времени протекания реакции [288-291]. Поэтому, наблюдаемая скорость реакции в начальный момент времени r_{H_0} и наблюдаемая константа скорости k_n действительно могут служить адекватными критериями предварительной оценки каталитической активности скелетного никеля в исследуемых процессах.

В табл. 14 приведены примеры наблюдаемых скоростей и констант скоростей жидкофазной гидрогенизации малеата натрия в водном растворе гидроксида натрия различного состава на частично дезактивированном скелетном никелевом катализаторе, соответствующих участкам нулевого порядка, а в табл. 15 - примеры степеней дезактивации f_d и восстановления f_r каталитической активности скелетного катализатора газообразным водородом в процентах от исходной активности не дезактивированного катализатора, которые рассчитывались по уравнениям (27,28).

$$f_d = \frac{r_{H_0}^d}{r_{H_0}} \quad (27)$$

$$f_r = \frac{r_{H_0}^r}{r_{H_0}} \quad (28)$$

где r_{H_0} $r_{H_0}^d$ $r_{H_0}^r$ - скорости гидрогенизации малеата натрия в начальный момент времени для недеактивированного, дезактивированного и восстановленного катализаторов соответственно.

Согласно данным табл. 14 и 15 увеличение концентрации сульфида натрия всегда приводило к падению каталитической активности скелетного никеля в исследуемых системах. При этом, согласно данным табл. 15, восстановление

каталитической активности скелетного никеля газообразным водородом по использованной методике полностью не происходит. Максимальное восстановление первоначальной активности в описанных условиях идет только при минимальном количестве сульфида натрия, и лишь на 90÷95%. Одновременно с этим при концентрациях травящего агента выше 5×10^{-4} моль/л падение r_{H_0} становится столь значительным, что попытки восстановить активность катализатора приводят лишь к еще большему падению активности катализатора, что, по всей видимости, связано с ростом скорости окислительных процессов, протекающих на поверхности скелетного никеля при повышенной температуре и первоначальном отсутствии адсорбированного водорода.

Таблица 14

Активность частично дезактивированного скелетного никеля в реакции гидрогенизации малеата натрия в растворах гидроксида натрия

Начальная концентрация введенного Na_2S , моль/л	Активность катализатора после дезактивации, $W_{H_0}^{dez}$					
	0.01 моль NaOH /л		0.10 моль NaOH /л		1.00 моль NaOH /л	
	r_{H_0} , $cm^3(H_2)/мин$ г.кат	k_H , c^{-1}	r_{H_0} , $cm^3(H_2)/мин$ г.кат	k_H , c^{-1}	r_{H_0} , $cm^3(H_2)/мин$ г.кат	k_H , c^{-1}
0	200±10	926±46	190±9	962±48	156±8	849±42
2.5×10^{-4}	150±7	695±35	175±9	884±44	140±7	769±38
7.5×10^{-4}	120±6	463±23	148±7	780±39	110±5	553±28
1.25×10^{-3}	80±4	280±14	100±5	549±27	80±4	492±25
1.75×10^{-3}	60±3	231±11	70±3	366±18	50±2	307±15

Таблица 15

Степень каталитической активности скелетного никеля после дезактивации/восстановления в реакции гидрогенизации малеата натрия в растворах гидроксида натрия, % от исходной

Концентрация NaOH моль/л	Начальная концентрация Na_2S , введенного в систему моль/л				
	1.25×10^{-4}	2.5×10^{-4}	5×10^{-4}	1×10^{-3}	1.5×10^{-3}
0.01	37/95	27/64	22/33,5	18/7	14/1,4
1.00	78/90	61/64	27/28	17/4	13/0

Действительно, совместный анализ данных табл.12-15 позволяет сделать вывод, что дополнительным дезактивирующим действием в данном случае будет обладать не сульфид-ион, который частично десорбируется с поверхности катализатора, а вода или гидроксид-ионы, переводящие поверхностные атомы никеля в каталитически неактивный гидроксид [286]. Подобные процессы всегда протекают на поверхностных атомах никеля, но при комнатных температурах и большом количестве адсорбированного водорода, носят обратимый характер и не являются решающими при определении кинетических характеристик гидрогенизационных процессов в жидкой фазе [287].

Кроме того, известно, что исследуемые реакции жидкофазной гидрогенизации протекают в области сильного внутридиффузионного торможения по водороду, поэтому для корректной интерпретации полученных данных и учета диффузионного торможения необходим пересчет полученных наблюдаемых кинетических параметров в кинетические параметры равнодоступной поверхности. Расчёт значений скоростей r_{s_0} и констант скоростей жидкофазной гидрогенизации малеата натрия на равнодоступной поверхности k_s проводился по значениям k_n с учётом размера частиц катализатора, растворимости водорода α_{H_2} и его коэффициента диффузии $D_{H_2}^*$, согласно методике предложенной авторами работ [22,66], решением уравнений 29 – 31:

$$k_n = \frac{3r_{s_0}(PRcthPR - 1)}{(PR)^2} \quad (29)$$

где: R – радиус частицы катализатора; P – модуль Тиле.

$$P = \sqrt{\frac{r_{s_0}}{C_{H_2}^0 \times D^*}} = \sqrt{\frac{k_s}{D^*}} \quad (30)$$

где: D^* – эффективный коэффициент диффузии реагирующих веществ.

$$r_{s_0} = \frac{k_s \times \alpha \times 60}{\rho} \quad (31)$$

где ρ – кажущаяся плотность катализатора, для используемого катализатора равная 4.5 г/см^3 , k_s – константа скорости реакции на поверхности катализатора в с^{-1} , α – коэффициент Бунзена для водорода при 303 К в $\text{см}^3 \text{ H}_2/\text{см}^3$ жидкой фазы.

Анализ полученных данных показал, что при погрешностях в величинах k_n равных 5% погрешности при определении k_s достигали 15-20%.

В табл. 16 приведены примеры расчетов скоростей r_s и констант скоростей k_s жидкофазной гидрогенизации малеата натрия на равнодоступной поверхности. Данные табл. 16 подтверждают вывод о значительном влиянии следов серы в системе на каталитическую активность скелетного никеля. По мнению авторов работ [104,134], это связано с блокированием части активных центров поверхности катализатора. Однако, согласно данным табл. 14 и 16 активность недезактивированного катализатора падает и при увеличении концентрации гидроксида натрия. При этом с ростом степени дезактивации характер зависимости скорости гидрогенизационных процессов от водородного показателя среды становится более сложным. Так в 0.01М растворе гидроксида натрия падение скорости реакции гидрогенизации малеата натрия, с ростом степени дезактивации поверхности, происходит значительно быстрее, чем в более концентрированных растворах.

Кинетические характеристики реакции гидрогенизации малеата натрия
в водных растворах гидроксида натрия различной концентрации
на частично дезактивированном скелетном никелевом катализаторе
в условиях равнодоступной поверхности

Начальная концентрация Na_2S , введенного в систему моль/л	r_{s_0} , $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{мин}$ г.кат	k_s , с^{-1}
0.01 моль NaOH /л		
0	673±67	2970±297
2.5×10^{-4}	422±42	1864±186
7.5×10^{-4}	215±21	952±95
1.25×10^{-3}	100±10	445±44
1.75×10^{-3}	77±8	341±34
0.10 моль NaOH /л		
0	661±66	3286±329
2.5×10^{-4}	569±57	2829±283
7.5×10^{-4}	457±46	2272±227
1.25×10^{-3}	252±25	1254±125
1.75×10^{-3}	122±12	606±60
1.00 моль NaOH /л		
0	446±45	2635±263
2.5×10^{-4}	375±37	2217±222
7.5×10^{-4}	206±21	1218±122
1.25×10^{-3}	177±18	1049±105
1.75×10^{-3}	86±9	510±51

Подобные зависимости, в первую очередь, могут быть связаны со смещением адсорбционного равновесия между индивидуальными формами водорода – основного участника процессов каталитической гидрогенизации, поэтому корректная интерпретация данных табл. 13-15 требует разработки кинетической модели, учитывающей все стадии гетерогенно-каталитического процесса, в том числе описывающей различную активность индивидуальных форм адсорбированного водорода в реакциях жидкофазной гидрогенизации.

Иллюстрацией данного факта может служить график зависимости степени использования поверхности катализатора f_u от кратности травления ψ , приведенный на рис.20.

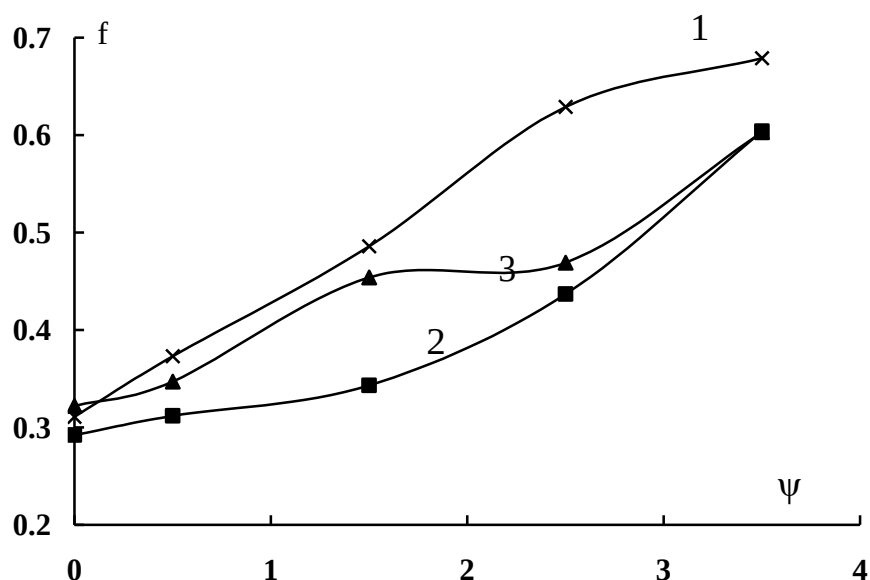


Рис. 20. Зависимость степени использования поверхности катализатора f_u от кратности травления ψ в водных растворах гидроксида натрия: 1–0.01M; 2 – 0.1M; 3 – 1.00M.

В этом случае f_u рассчитывали из уравнения (32), а кратность травления рассчитывалась по соотношению (33). Величина ψ заменяла собой величину концентрации травящего агента, характеризующую степень дезактивации катализатора:

$$f = \frac{r_n}{r_s} = \frac{k_n}{k_s} \quad (32)$$

$$\psi = \frac{n_{Na_2S}}{5 \times 10^{-4}} \quad (33)$$

где: n_{Na_2S} – начальная концентрация сульфид-ионов введенного в жидкую фазу каталитической системы, а 5×10^{-4} установленная ранее пороговая концентрация травящего агента, при которой активность катализатора становится столь малой, что дальнейшее увеличение концентрации вещества-дезактиватора не значительно уменьшает величину наблюдаемой скорости реакции в начальный момент времени, а попытки восстановления активности катализатора, согласно табл. 15, приводят только к дальнейшему падению величины W_{i_0} .

Как следует из данных рис.20 во всех изученных системах с увеличением кратности травления наблюдался однозначный рост степени использования поверхности f_u , свидетельствующий о блокировке каталитически активной поверхности атомами серы. Одновременно с этим четкой зависимости степени использования поверхности от концентрации гидроксида натрия не прослеживается. Так увеличение концентрации гидроксида натрия с 0.01M раствора до 0.10 M раствора при одинаковых кратностях травления приводит к уменьшению степени использования поверхности, что показывает возрастание доли свободной каталитически активной поверхности, а дальнейшее повышение концентрации раствора гидроксида натрия до 1.0M вновь приводит к росту степени использования поверхности, т.е. более сильной блокировке активных центров скелетного никеля атомами серы. Объяснение таких экстремальных закономерностей по всей видимости заключается в преимущественном гидрировании двойной связи определенной формой адсорбированного водорода и, совокупному действию двух факторов: увеличению концентрации гидроксида натрия в растворе, приводящему к росту прочносвязанных форм водорода и увеличению кратности травления, вызывающему как падение общего количества адсорбированного водорода, так и значительное падение относительной доли прочносвязанной формы. Для более детального объяснения полученных зависимостей необходимо отдельное исследование по совместному анализу экспериментальных данных по количеству адсорбированного водорода и кинетическим характеристикам исследуемых процессов гидрогенизации, опирающееся на знание констант реакционной способности каждой индивидуальной формы водорода.

Попытка осознанного управления каталитической активностью скелетного никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации малеата натрия путем восстановления дезактивированного катализатора газообразным водородом может иметь место лишь частично и только при очень низких концентрациях травящего агента. На рис. 21 приведены примеры зависимостей отношения констант скоростей реакций гидрогенизации малеата натрия на равнодоступной

поверхности в 0.01 и 1.0 М растворах гидроксида натрия до k_s^d и после k_s^r процессов восстановления от кратности травления ψ .

Согласно данным, приведенным на рис. 21, попытки восстановления приводят к увеличению константы скорости k_s при малых степенях дезактивации катализатора $\psi < 1$. При этом восстановление при кратности травления больше 1 (соответствующей пороговой концентрации сульфида натрия 5×10^{-4} моль/л), как отмечалось ранее для величин r_{n_0} и k_n , только еще больше уменьшают и константу скорости на равнодоступной поверхности. Следует отметить, что в конце реакции, когда процесс гидрогенизации начинает описываться кинетическим уравнением первого порядка, подобная тенденция сохраняется, однако, различия в константах скорости даже при малых кратностях травления до и после восстановления, в пределах погрешности эксперимента, практически отсутствуют.

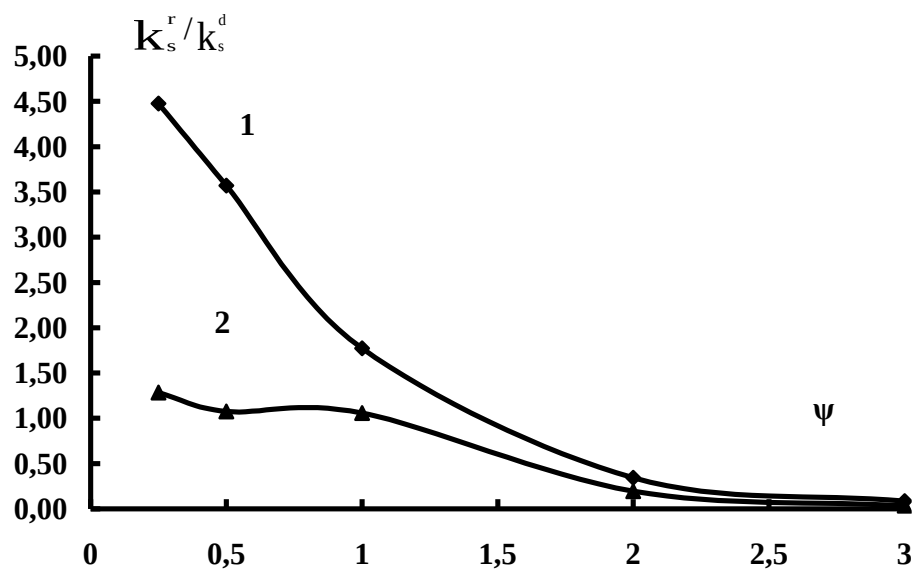


Рис. 21. Зависимость отношения констант скоростей реакций гидрогенизации малеата натрия на равнодоступной поверхности в 1 - 0.01; и 2 - 1.0 М растворах гидроксида натрия до и после процессов восстановления от кратности травления ψ .

Сравнение данных, приведенных в работе, показывает, что различия в кинетических характеристиках процесса гидрогенизации до и после восстановления для характеристик, наблюдаемых непосредственно в опыте (табл.12,14) значительно ниже, чем в рассчитываемых для равнодоступной поверхности (табл. 16). Так, согласно табл. 13 рост наблюдаемой активности для 0.01М раствора и $\psi=0.25$ (1.25×10^{-4} моль/л) после восстановления составляет более 2.5 раз, то есть с 37 до 95% от первоначальной активности катализатора, в то время как рост величины k_s в этом случае, согласно рис. 21 составляет более 4.5 раз. Тем не менее, все общие тенденции влияния внешних факторов на сами характеристики остаются прежними. Поэтому при оценке реакционной способности адсорбированного водорода, по нашему мнению, следует все же использовать не наблюдаемые величины, а рассчитанные для равнодоступной поверхности как более адекватно отражающие механизмы протекающих процессов и более чувствительные к изменению внешних условий.

В результате проведенных исследований доказано, что в выбранных условиях, взаимодействие сульфид-ионов с поверхностью катализатора носит необратимый характер, а полное восстановление каталитической активности катализатора в реакциях жидкофазной гидрогенизации двойной связи молекулы малеата натрия по приведенной методике практически невозможно. Показано, что сама активность действительно может быть отождествлена со скоростью реакции гидрогенизации в начальный момент времени, но для дальнейших оценок реакционной способности целесообразнее использовать кинетические характеристики, рассчитанные для равнодоступной поверхности. Одновременно с этим, падение, как самой каталитической активности, так и констант скоростей, с ростом ψ является нелинейным. Следовательно, частичная, целенаправленная и контролируемая дезактивация никелевого катализатора раствором сульфида натрия может служить инструментом тонкого регулирования каталитической активности скелетного никеля в условиях реакции жидкофазной гидрогенизации только при концентрациях ионов S^{2-} меньше 5×10^{-4} моль/л. В этом случае механизмы дезактивационных процессов, скорее всего, связаны с вытеснением

адсорбированного водорода сульфид-ионами и зависят от энергии связи адсорбтива с поверхностью катализатора, то есть будут определяться количественным соотношением индивидуальных форм адсорбированного водорода на поверхности. При концентрациях ионов S^{2-} больших 5×10^{-4} моль/л дезактивация может служить инструментом только для получения набора катализаторов с очень низкой каталитической активностью.

Таким образом, в работе впервые установлена возможность целенаправленного контроля каталитической активности никелевого катализатора путем частичной дезактивации раствором сульфида натрия, как для получения набора однотипных катализаторов для оценки реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в реакциях жидкофазной гидрогенизации по методу региональных скоростей, так и для создания оптимальных каталитических систем и прогнозирования скорости и селективности каталитических реакций.

ГЛАВА IV

Структура и свойства катализаторов реакций жидкофазной гидрогенизации на основе никеля

4.1. Структурно-механические свойства скелетных никелевых катализаторов

4.1.1. Приготовление и помол Ni-Al сплава. Влияние размера частиц на активность

Рассматривая вопрос о влиянии структуры катализаторов на их свойства, прежде всего, необходимо остановиться на вопросе о связи их структуры с проявляемой активностью. Так, в работе [292] показано, что самыми активными прекурсорами являются сплавы с наиболее крупными кристаллами. Известны также работы, опровергающие эти данные, указывающие, что существует оптимальный размер кристаллитов, при котором катализатор проявляет наивысшую активность, энергию связи сорбированного водорода, удельную поверхность, стабильность, устойчивость [293-296]. Показано [27], размер кристаллитов никеля зависит от температуры выщелачивания и увеличивается с ее ростом. Зависимость активности катализатора от его атомного радиуса наблюдал Мак-Киней, установивший, на примере разложения этилена на Ni, Co, Fe и Cu, что с увеличением атомного радиуса активность катализатора снижается. Наличие зависимости между падением активности и уменьшением активной поверхности, а равно и влияние способа получения на активность катализатора, было констатировано в огромном количестве работ.

Традиционно различают 7 основных стадий каталитического процесса:

- Внешняя диффузия. Она характеризуется диффузией реагентов из основного потока к внешней поверхности ядра катализатора.
- Внутренняя диффузия. Характеризуется диффузией молекул внутри пор катализатора.
- Стадия адсорбции веществ на активную поверхность катализатора.

- Поверхностная химическая реакция. Это сам по себе сложный процесс, в котором образуются различные активные комплексы веществ и катализатора, перегруппировки атомов, разрушение комплекса и высвобождение целевого продукта.

- Десорбция продукта с поверхности катализатора
- Диффузия продукта из пор к внешней поверхности катализатора (обратная внутренняя диффузия).

- Диффузия продукта с поверхности катализатора в поток через пограничную пленку, окружающую зерно катализатора.

Для того, чтобы создать оптимальный катализатор, имеющий удовлетворительную для технологического процесса активность, нужно точно знать, какая из этих стадий является лимитирующей.

Известно, что для скелетного никеля значительное влияние на скорость реакции оказывают силы внешнего и внутреннего диффузионного торможения. Внешнедиффузионное торможение зависит симбатно от размера частиц, чтобы уменьшить сопротивление внутренней диффузии, нужно измельчить твердые частицы катализатора [293,295]. Доказано, что на реальных поверхностях всегда существует несколько типов центров, отличающиеся адсорбционной способностью и энергией связи с молекулами адсорбата, что определяет их энергетическую неоднородность [22,26,111,297,298]. Таким образом, чем меньшими размерами обладает катализатор, тем больше активных центров находится в единице его массы, и таким образом с увеличением числа активных центров активность катализатора всегда возрастает, так как реакция идет не в любом месте поверхности катализатора, а только на активных центрах.

Исходный сплав Ni-Al используемый для получения скелетного никелевого катализатора имел средний размер частиц порядка 100 мкм. Для измельчения крупных частиц никель-алюминиевого сплава до заданной степени дисперсности использовалась планетарная мельница «Активатор 2SL», предназначенная для тонкого помола твердых веществ и проведения механохимических реакций. Регулируемыми параметрами при проведении тонкого помола служили (табл. 17.):

время помола (τ); частота вращения барабанов (ν); соотношение массы молющих тел к массе катализатора (γ). Оптимизацию режимов помола осуществляли при помощи кинетического эксперимента по значению активности в реакциях жидкофазной гидрогенизации.

Таблица 17

Параметры тонкого помола Ni-Al сплава

Параметр	Исследуемые значения
Время помола (τ), мин	1; 2; 3.
Частота вращения барабанов (ν), об/мин	1440; 1680; 1920.
Соотношение массы мелющих тел к массе катализатора (γ), г/г	2, 4, 6, 7, 8 (г/г)

В ходе оптимизации механохимических параметров проведения помола были получены данные, подтверждающие сложную зависимость дисперсности и активности катализатора от параметров активации. На рис. (22.-24.) показаны полученные зависимости активности катализатора от разных параметров помола. Увеличение γ приводит к росту количества подведенной энергии и увеличению дисперсности получаемого сплава. На рис. 22. показана зависимость активности катализатора от величины γ при постоянной частоте помола, равной 1680 об/мин и времени помола 2 минуты.

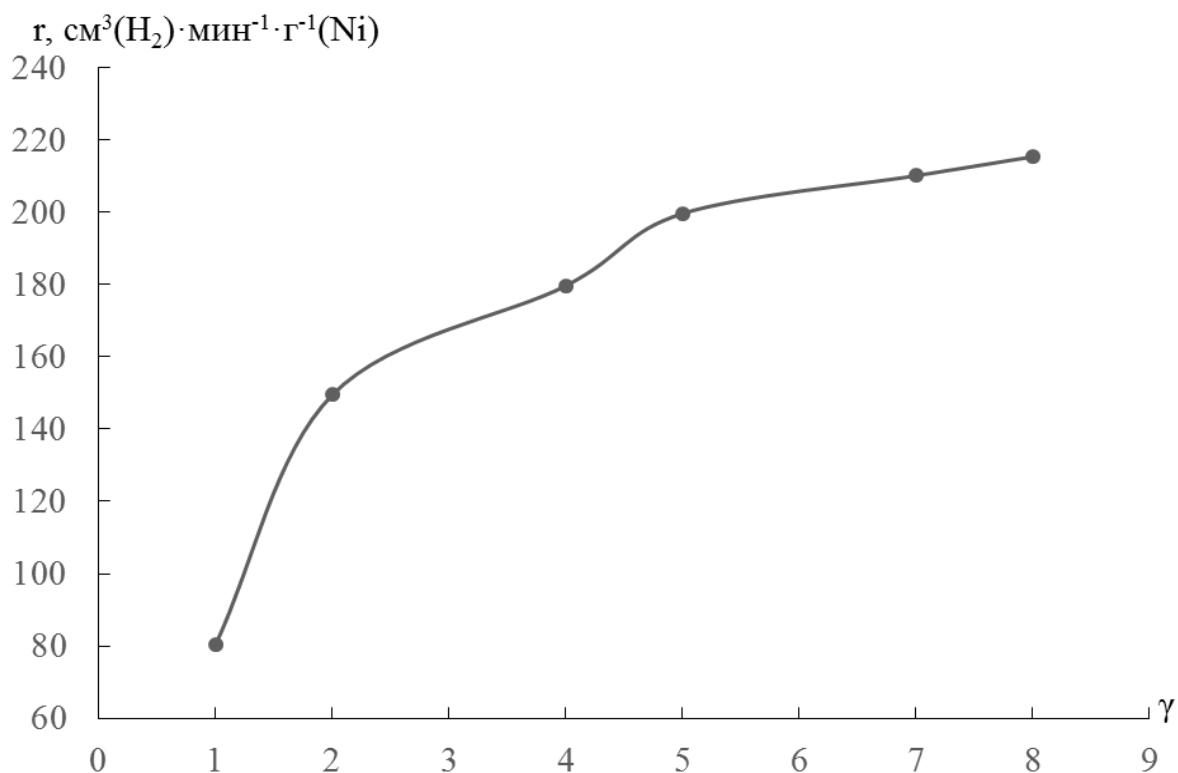


Рис. 22. Зависимость активности активированного катализатора (r) от массового соотношения мелющих тел и порошка никель-алюминиевого сплава (γ).

Для тонкого регулирования каталитической активности были проверены зависимости активности катализатора от частоты вращения барабанов мельницы (рис.23) и от времени помола (рис.24). На рис. 22-24 показаны зависимости активности скелетного никелевого катализатора от частоты помола при разных значениях γ и от времени помола при постоянной величине $\gamma = 7$. Как следует из рис. 22-24. максимальное увеличение активности катализатора происходит в интервале $\gamma \in [1 \div 4]$. Дальнейшее увеличение γ незначительно повышает каталитическую активность. Однако, при $\gamma > 8$ количество получаемого сплава становится незначительным, в связи с чем резко возрастает трудоёмкость и материальные затраты на производство 1 г. катализатора. Поэтому, в качестве предельного значения была выбрана $\gamma = 8$.

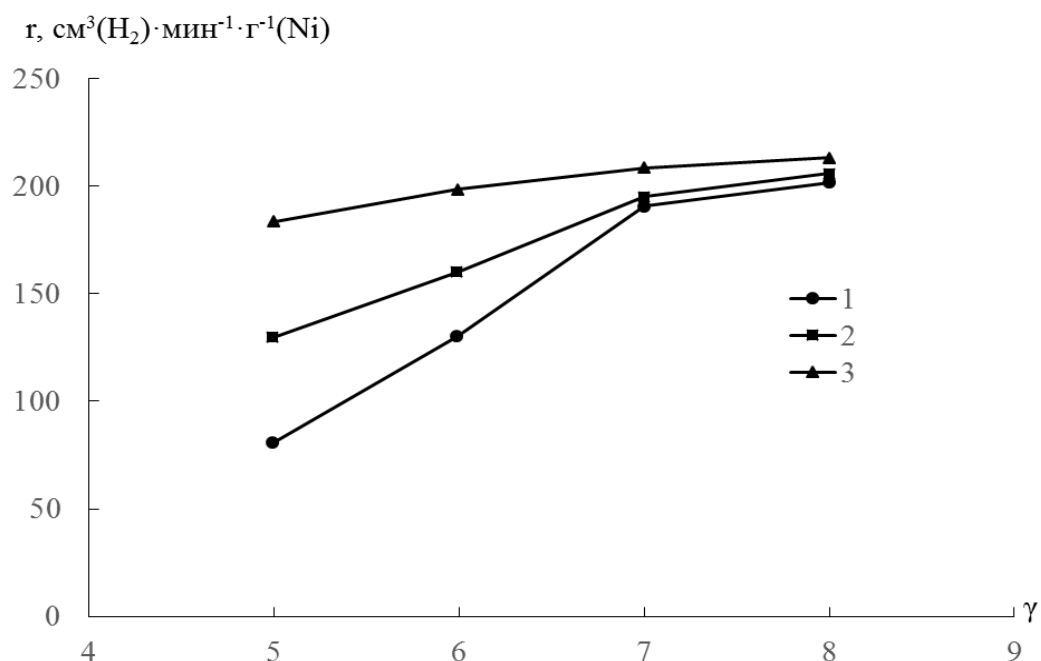


Рис.23. Зависимость активности катализатора от массового соотношения мелющих тел и порошка никель-алюминиевого сплава (γ) при разных частотах помола. Частоты вращения барабанов: 1-1440 (об/мин); 2-1680 (об/мин); 3-1920 (об/мин).

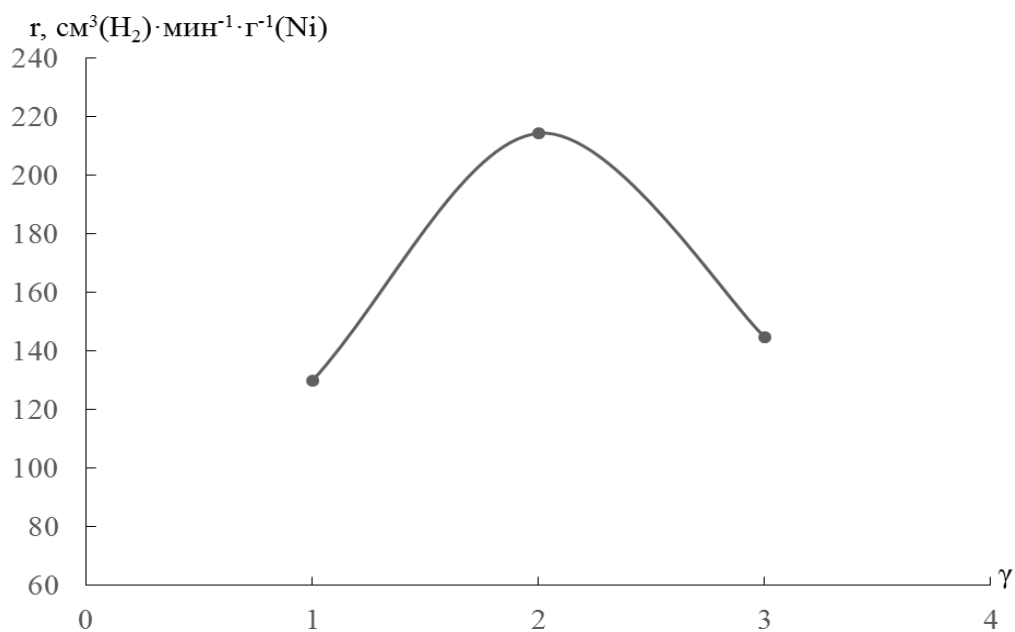


Рис. 24. Зависимость активности активированного катализатора от времени проведения активации (τ) при постоянной $\gamma = 7$

Выбор $\gamma = 8$ был обусловлен также зависимостью каталитической активности от частот оборотов. Согласно данным (рис.23) при $\gamma = 8$ частота вращения не оказывает существенного влияния на каталитическую активность получаемого сплава. В то время, как при более низких значениях γ эти различия становятся все более заметными. Время помола также является важной характеристикой процесса механохимической активации, которое так же, как и предыдущие характеристики характеризуют подводимую энергию (рис.24). При малом времени активации частицы катализатора не успевают измельчаться, вследствие чего активность получаемого катализатора невысока. Высокое время активации так же уменьшает активность катализатора. Это вызвано, по всей видимости, избыточной энергией, действующей на грани катализатора, что приводит к механохимической агломерации.

Таким образом, в результате проведённых исследований были выбраны параметры активации катализаторов на мельнице Активатор SL2, наилучшим образом удовлетворяющие требованиям проведения реакций жидкофазной гетерогенно-каталитической гидрогенизации (активность $220-240 \text{ см}^3(\text{H}_2)/(\text{мин} \cdot \text{г}(\text{Ni}))$ в реакции восстановления нитрата натрия в воде):

- Массовое соотношение мелющих тел и порошка никель-алюминиевого сплава $\gamma = 8$.
- Частота помола $\nu_{\text{П}} = 1440; 1680; 1920 \text{ об/мин}$;
- Время помола $\tau_{\text{П}} = 2 \text{ мин}$;

Данные по распределению частиц по радиусу показаны на гистограммах (рис.25-27) и сведены в табл.18.

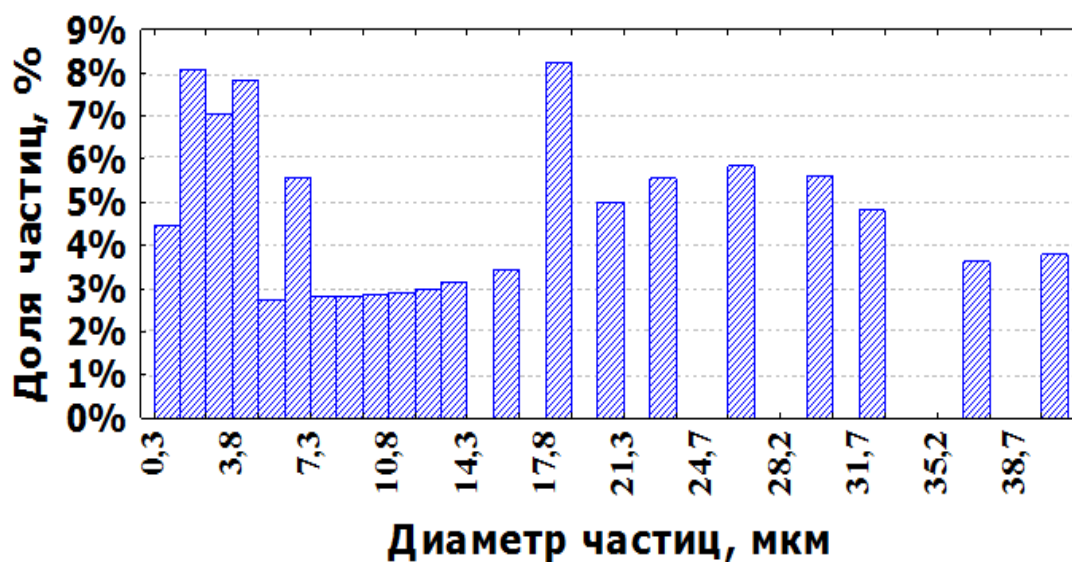


Рис. 25. Гистограмма распределения частиц катализатора, полученного механохимической активацией при частоте помола $\nu_{\text{П}} = 1440$ об/мин.

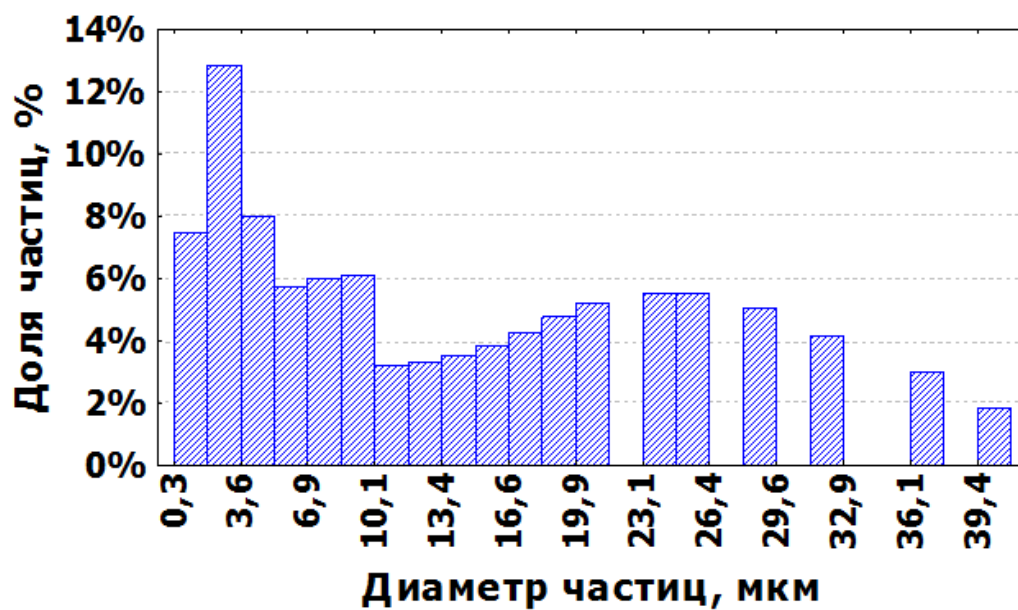


Рис. 26. Гистограмма распределения частиц катализатора, полученного механохимической активацией при $\nu_{\text{П}} = 1680$ об/мин.

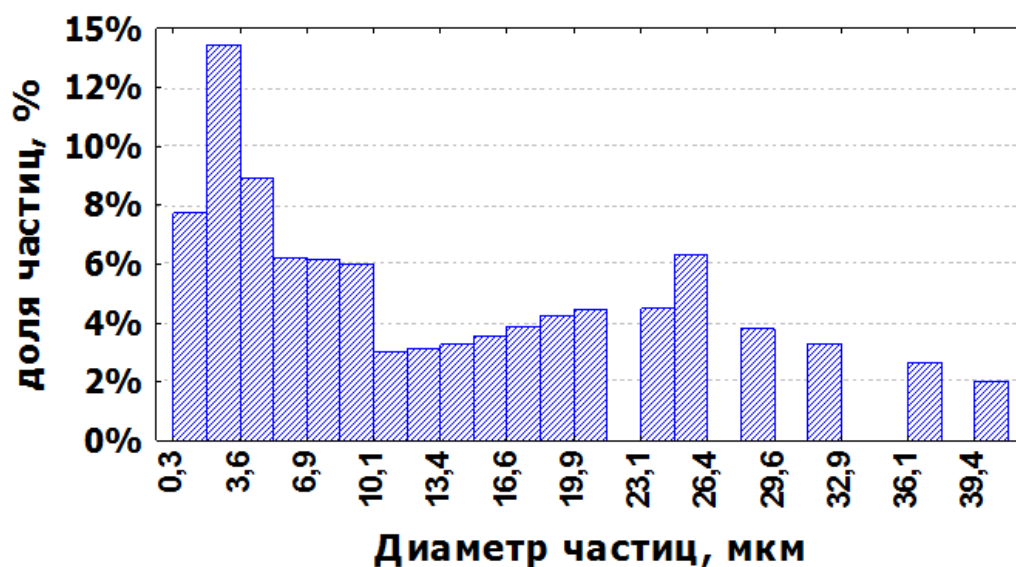


Рис. 27. Гистограмма распределения частиц катализатора, полученного механохимической активацией при $\nu_{\text{П}} = 1920$ об/мин.

Таблица 18

Статистические данные гранулометрического состава образцов катализатора

Частоты помола, об/мин	Статистические данные распределения частиц			
	Среднее значение, мкм	Минимальное значение, мкм	Максимальное значение, мкм	г, см ³ *мин ⁻¹ *г ⁻¹ кат
1440	15,89	0,3	99,5	190
1680	14,98	0,3	71,4	195
1920	14,02	0,3	51,2	210

Данные, представленные на рис 25 - 27 и табл. 18 свидетельствуют о том, что активность катализатора с определенной точностью можно использовать для оценки его дисперсности, что также имеет подтверждение в литературе [186].

Анализ полученных результатов показал, что на всех гистограммах, при измельчении никель–алюминиевого сплава образуется два максимума, которые отвечают двум средним наиболее вероятным диаметрам гранул катализатора. Первый максимум находится в области 4 мкм, что отвечает нашим требованиям; второй максимум лежит в районе 25-30 мкм. Он характеризует недомол катализатора, а соотношение этих максимумов и количеств катализатора даёт величину эффективного диаметра. Как видно, чем меньше частота помола, тем

больше второй максимум и меньше первый, что говорит о недомоле катализатора при низких частотах вращения барабана.

Согласно современным представлениям свойства любых катализаторов определяются физико-химическими свойствами всей каталитической системы в целом. В частности, очевидно, что активность, селективность и устойчивость работы зависят не только от химической природы катализатора, но и от механизма ускоряемой реакции [1,26,27,101,105,147,299,300]. При этом основные физические характеристики гетерогенных катализаторов: удельная поверхность, химический состав и пористость – носят определяющий характер. Поэтому большинство исследований металлических и металлооксидных катализаторов направлено, в первую очередь, на изучение физических характеристик поверхности металла и разработку способов увеличения количества активных центров поверхности, определяющихся величиной удельной поверхности. Одним из таких путей увеличения активной поверхности катализатора стала разработка скелетных или пористых металлических катализаторов. Такие катализаторы традиционно готовят пирометаллургическим или механохимическим сплавлением инертной составляющей с каталитически активным металлом. После удаления в контролируемых условиях инертной составляющей, можно получать системы с заданными адсорбционными свойствами. Меняя условия предварительной механохимической обработки исходного сплава, можно варьировать каталитическую активность готового катализатора [19,27,43-46,50-56]. Наиболее используемым в XX веке скелетным катализатором остаётся скелетный никель или никель Ренея, хотя в некоторых случаях используют скелетный кобальт и медь [19,27]. Для таких систем исходный сплав чаще всего содержит 40-60 масс. % химически активного металла, а оптимальный состав определяется природой как каталитически активного металла, так и ускоряемой реакции. Для получения активного катализатора исходный сплав чаще всего подвергают действию щелочных растворов для удаления алюминия, хотя возможны и другие способы удаления инертного компонента. Известно, что сплав никеля и алюминия содержит несколько химических соединений и растворов переменного состава

[19,27,43-46,50-56], которые будут иметь различную сопротивляемость к выщелачиванию. Кроме того, согласно [43,59,298] никель Ренея имеет размер кристаллитов в диапазоне от 1 до 20 нм, уменьшающийся с понижением температуры обработки сплава щелочами или кислотами. Количество оставшегося после обработки алюминия может достигать 20 масс %, и влияет на размер никелевых кристаллитов. Например, NiAl_3 разлагается с высокими скоростями уже на холоду, Ni_2Al_3 – только при нагревании, а NiAl и Ni_3Al вообще химически инертны к действию гидроксидов. Фазовая диаграмма для твердого раствора никель-алюминий, представлена на рис. 28, демонстрирует все изобилие интерметаллических соединений.

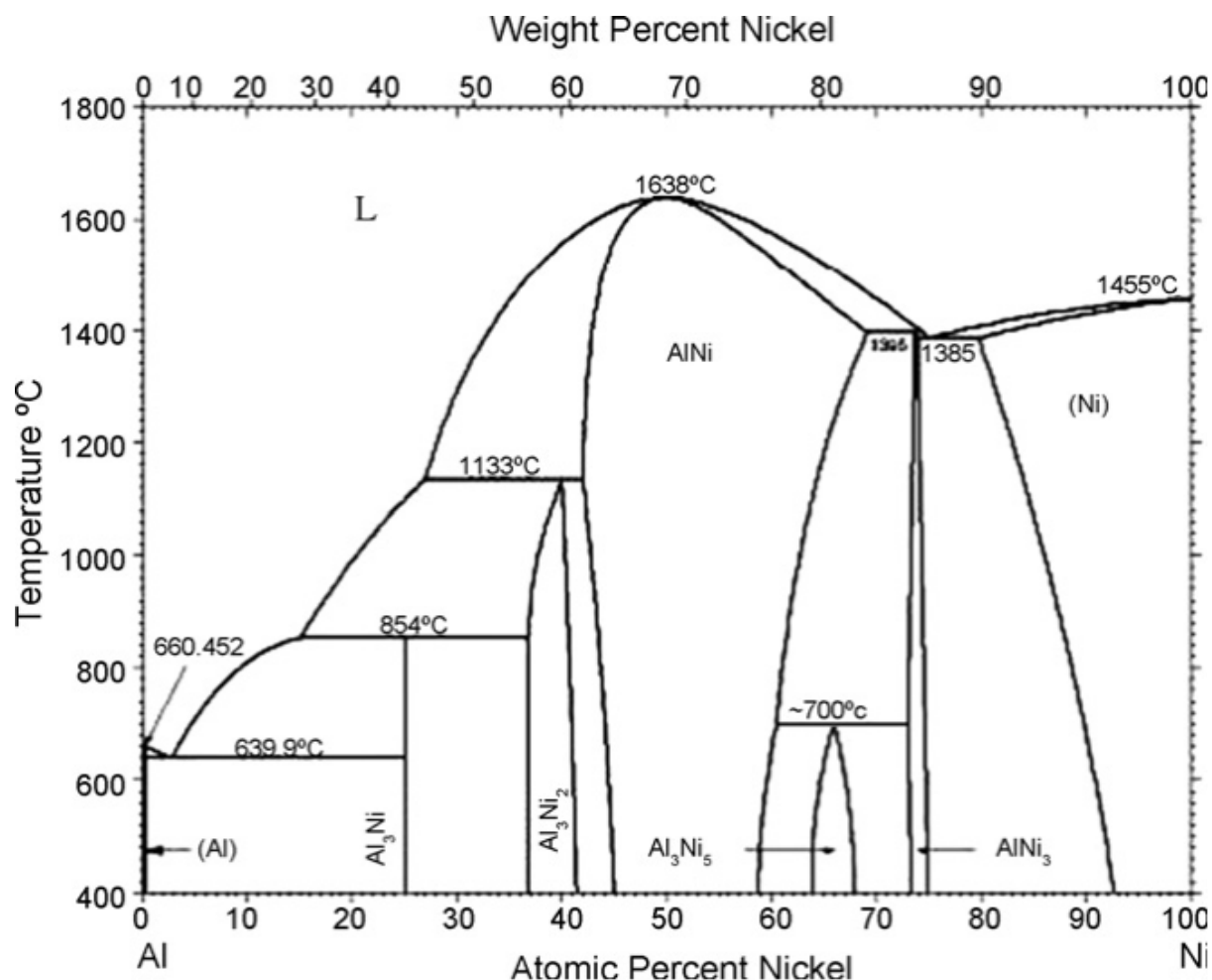


Рис. 28. Фазовая диаграмма для системы Ni-Al [50].

Основной технической проблемой при этом остаётся лёгкая окисляемость катализатора кислородом воздуха, что в значительной степени затрудняет применение скелетных никелевых катализаторов. Тем не менее, как уже

отмечалось, для исследования поверхности и объёмной структуры гетерогенных катализаторов используют целый набор методов, включающий в себя электронную микроскопию [1,27,38], рентгеновскую дифракцию [27,39,43-45], электронную дифракцию [59], оже-спектроскопию [302] и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (XPS) [44]. Согласно проведённым исследованиям поверхность скелетного никеля представляет собой металлический никель и оксид и/или гидроксид никеля, получающиеся в результате окисления никеля водой и растворённым кислородом в выщелачивающем растворе, а активность скелетного никеля в реакции жидкофазной гидрогенизации будет определяться количеством адсорбированного водорода и энергией связи адсорбционных нанок комплексов водород-металл.

В работе показана возможность применения методов рентгеновской спектроскопии для изучения свойств пирофорных никелевых катализаторов. С этой целью предварительную подготовку образцов осуществляли способом исключая возможность окисления металлического никеля для снятия рентгенограмм. Подготовку осуществляли двумя способами, используя различные пассиваторы. При использовании первого метода был выбран в качестве носителя поливиниловый спирт, препятствующий окислению катализатора и прозрачный в рентгеновском излучении. Во втором методе использовалось дополнительное стабилизирование поверхности, препятствующее окислению.

Подготовка образцов катализатора для снятия рентгенограмм осуществлялась следующим образом. Катализатор переносился под слоем воды в цилиндрическую форму, где происходило его таблетирование под давлением 30 кгс/см². Далее полученный образец помещался под слой воды в герметичную ёмкость, для избежания его контакта с кислородом воздуха.

Таблетированные образцы катализатора использовались для получения рентгенограмм (пример приведен на рис. 29), затем они помещались вновь под слой воды в реактор жидкофазной гидрогенизации. Интенсивность перемешивания реакционной среды составила 60 об/сек, что позволяло

таблетированный образец вернуть в дисперсную форму. В данном реакторе проверялась каталитическая активность полученных образцов (пример полученных данных приведен на рис. 30). После проведения гидрогенизационного опыта проводилась проверка распределения размеров частиц порошка катализатора и удельной поверхности.

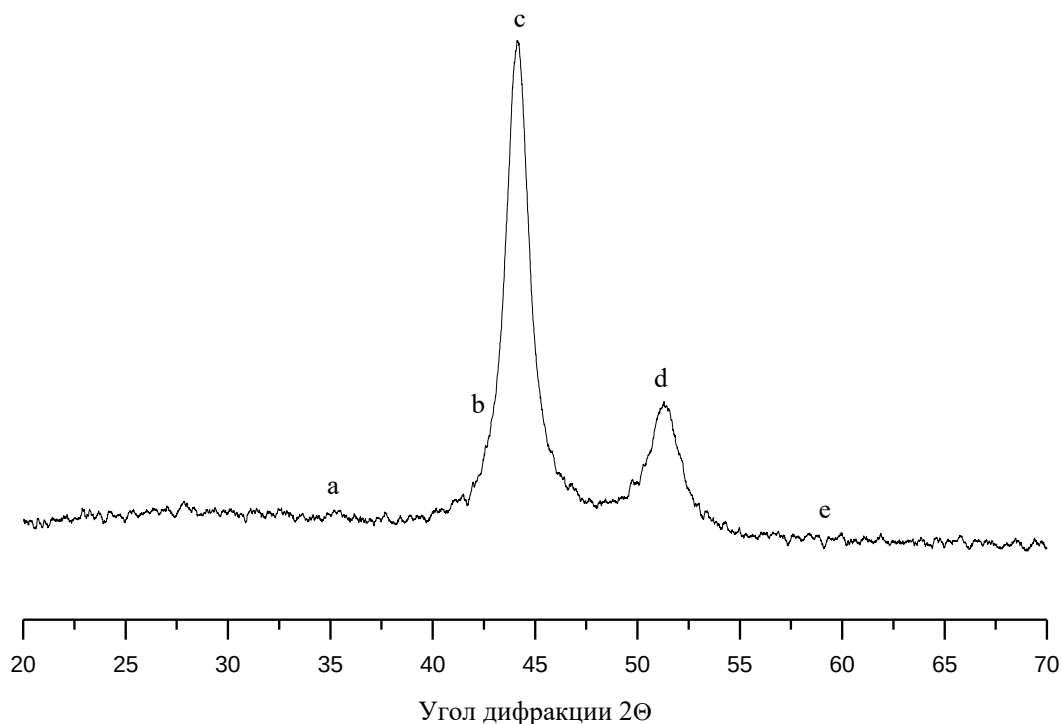


Рис. 29. Рентгенограммы образцов таблетированного катализатора: выдержанный на воздухе менее 17 ± 5 минут; выдержанный на воздухе в течении 25 ± 8 минут; выдержанный на воздухе в течении 42 ± 8 минут; выдержанный на воздухе в течении 240 ± 10 минут. а) NiO(111), b) NiO(200), c) Ni(111), d) Ni(200), e) NiO(220).

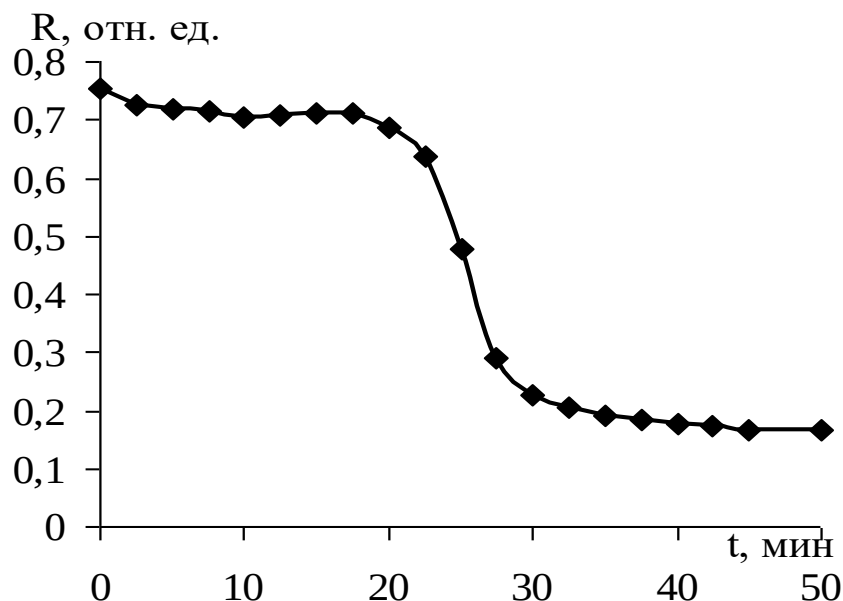


Рис. 30. Изменение относительной активности образцов таблетированного катализатора от времени взаимодействия с кислородом воздуха.

Уширение профиля дифракции рентгеновских лучей позволяет определить, как изменяется область когерентного рассеяния (ОКР) и значение среднеквадратичных микродеформаций, расчет размера кристаллитов по данной методике важен для изучения свойств поверхности нанесенных катализаторов. Для этой цели использовалось уравнение Селякова – Шеррера [303], записанное в виде:

$$\beta_f = \frac{\lambda}{D_{CSR} \cos \Theta} + \varepsilon \tan \Theta, \quad (34)$$

где λ – длина волны, β_f – физическая компонента уширения рентгеновского профиля, Θ – положение центра тяжести рентгеновского профиля, D_{CSR} – размер кристаллитов, ε – величина микродеформаций.

Экспериментальные данные представленные на рис. 29-30 позволяют утверждать, что образцы скелетного никелевого катализатора, которые находились в контакте с воздухом менее 17 ± 5 минут на рентгенограмме не имели пиков, отвечающих оксидам никеля. Данный факт подтверждается данными, представленными на рис.30., где представлена зависимость нормированной

активности исследуемых образцов по активности исходного катализатора от времени контакта с воздухом, активность таблетированного катализатора снижается лишь при контакте с воздухом более 20 минут. Таким образом, в случае использования традиционных методов анализа, требующих контакта с воздухом менее двадцати минут, можно использовать предложенный метод подготовки катализатора.

Согласно рис. 29 таблетирование скелетных никелевых катализаторов влияет только на интенсивность характеристических линий, при этом не происходит изменения параметров кристаллитов. Очевидно, что это происходит за счёт увеличения концентрации исследуемого катализатора за счёт отсутствия носителя, а также за счёт вытеснения воды из его пор, и уменьшения этих пор. Совокупность этих факторов позволяет повысить концентрацию исследуемых соединений и, следовательно, увеличить чёткость получаемых рентгенограмм.

4.1.2. Подготовка образцов скелетных никелевых катализаторов для изучения структурно-механических свойств поверхности

Для проведения эксперимента использовали Ni-Al сплав, разной степени обработки 7,5 М раствором NaOH и H₂O₂, хранящийся в среде воды, цетилстеаринового спирта и на воздухе.

Для анализа влияния режимов обработки исходного сплава раствором гидроксида натрия, были отобраны пробы до начала приготовления катализатора (#1), через две минуты после начала приготовления (#2), через час (#3) и после приготовления скелетного никелевого катализатора (#4). Дополнительно были приготовлены образцы #5 и #6. Для их приготовления готовый скелетный никелевый катализатор под тонким слоем воды при непосредственном доступе воздуха выдерживали 4320±20 минут и 10080±20 минут соответственно. Кроме того, был отобран образец итогового катализатора #4 после проведения на нём

реакции гидрогенизации (образец #8). В табл. 19 сведены условия приготовления каждого образца. Удельная поверхность и пористость скелетного никеля (#4), определённая из изотерм низкотемпературной адсорбции азота, составляла 170 ± 5 м²/г(Ni) и $0,45 \div 0,5$ см³/см³ соответственно.

Таблица 19

Способы приготовления образцов скелетных никелевых катализаторов

№	Тривиальное название	Время обработки 7,5 N NaOH при 0°C, мин	Время обработки 7,5 N NaOH при 100°C, мин	Обработка H ₂ O ₂	Проведение гидрогенизации ДЭМК/малеата натрия	Время хранения при доступе O ₂ воздуха, мин
#1	Ni-Al сплав	0	0	нет	нет	-
#2	-	2	0	нет	нет	<20
#3	-	60	0	нет	нет	<20
#4	Скелетный никель	60	240	нет	нет	<20
#5	-	60	240	нет	нет	4320±20
#6	-	60	240	нет	нет	10080±20
#7	Пористый никель	60	240	есть	нет	<20
#8	-	60	240	нет	есть	<20

Кроме того, для удаления остаточного алюминия, обладающего высокой реакционной способностью, и как уже было сказано, обуславливающей возможность растворения или окисления в ходе кинетических и калориметрических экспериментов и существенным влиянием этих процессов на результаты эксперимента при проведении физико-химических исследований скелетных никелевых катализаторов, использовали метод циклической обработки активного скелетного никеля пероксидом водорода в 7,5 М водном растворе гидроксида натрия аналогичный работам [22,240].

4.1.3. Химический анализ состава объёма фазы катализатора

Содержание остаточного алюминия в объёме образцов катализатора определялось путём растворения образцов катализатора в водном растворе соляной кислоты (30%) при кипячении. Конечное соотношение никеля и алюминия определялось по данным атомно-абсорбционной спектрометрии (МГА-915МД), полученные результаты подтверждены данными энергодисперсионной спектроскопии.

4.1.4. Исследование поверхности катализатора под слоем воды

Определение структуры поверхности катализатора под слоем растворителя проводили рентгеноструктурным методом. Для рентгеноструктурного анализа образцов скелетного никелевого катализатора использовали рентгеновский дифрактометр Bruker Advanced X-ray, модернизированный для съёмки образцов по схеме Дебая-Шеррера «на просвет». Использовалось $\text{MoK}\alpha$ -излучение (длина волны $\lambda = 0.071$ нм). Оптическая схема гониометра позволяла проводить съёмку образцов с 1° (2Θ). Образец помещался в контейнер с плоскопараллельными окнами, изготовленными из химически стойкой полиимидной плёнки, вклад от которой учитывался при обработке. Такой контейнер позволял обеспечить герметичность и не допустить контакт катализатора с кислородом воздуха, что с учётом пирофорности исследуемых образцов имеет критическое значение.

4.1.5. Размер/активность/состав скелетного никелевого катализатора

Полученные в работе данные позволяют обсуждать влияние структуры поверхности, свойств связанного с ней адсорбированного водорода и параметров активности скелетного никелевого катализатора в реакции гидрогенизации двойной связи, на примере молекул малеата натрия и диэтилового эфира малеиновой кислоты.

В табл. 20 представлен состав, радиус частиц и активность катализатора на различных этапах обработки сплава растворами гидроксида натрия. «Классический» скелетный никель имел средний радиус частиц 7.2 ± 1 мкм, при этом максимум распределения приходится на 6.1 ± 1 мкм.

Таблица 20

Состав/размер/активность различных образцов катализатора^a

№	Содержание Al в объёме фазы ^b , %	Содержание Al на поверхности ^c , %	Средний радиус, мкм	Радиус на максимуме распределения, мкм	Активность катализатора, $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{с} \cdot \text{гNi}$
#1	49.9 ± 0.1 (Ni _{50.1} Al _{49.9})	49 ± 1	11.3	12.4	20
#2	14.1 ± 0.1 (Ni _{85.9} Al _{14.1})	8 ± 1	12.5	11.8	144.9
#3	14.0 ± 0.1 (Ni ₈₆ Al ₁₄)	4 ± 1	10.2	10.5	208.6
#4	11.7 ± 0.1 (Ni _{88.3} Al _{11.7})	2 ± 1	7.2	6.1	236 ± 10
#5	11.7 ± 0.1 (Ni _{88.3} Al _{11.7})	<1	11.3	10.8	323
#6	11.7 ± 0.1 (Ni _{88.3} Al _{11.7})	<1	11.5	11.2	323
#7	1.8 ± 0.1 (Ni _{98.2} Al _{1.8})	<1	6.3	4.9	270
#8	11.7 ± 0.1 (Ni _{88.3} Al _{11.7})	4 ± 1	6.3	3.9	250 ± 10

^a номера образцов соответствуют номерам в табл. 19.

^b в том числе окисленный Al, по данным МГА-915МД, см. п.2.3.

^c без учёта окисленного Al, по данным среднеуглового РФА с использованием $\text{CuK}\alpha$, через I/I_c .

Изменение размера частиц катализатора в процессе подготовки традиционно объясняют удалением алюминия, а в процессе протекания реакцией механическим истиранием. Данный вывод подтверждают данные табл. 20, из которых 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 объёма частиц в 4.1 раза. Подобное воздействие согласно проведенным расчётам должно уменьшать размер частиц не более чем на 15%. Однако основной причиной подобного явления следует признать адсорбционную деформацию катализатора [304], т.е. искажение геометрических размеров исследуемого объекта в результате протекания процесса адсорбции. 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 продолжается падение среднего радиуса. Одновременно с этим стоит подчеркнуть, что средний радиус не является единственным критерием активности катализатора в выбранных реакциях, т.к. образцы #7 и #8, имеющие одинаковый радиус обладают различной каталитической активностью, что и потребовало дальнейших исследований структуры катализатора.

Сильное изменение геометрических размеров, обусловленное высокими энергиями связи водорода с поверхностью никеля, может быть косвенно подтверждено данными [305], где было показано, что даже при физической адсорбции инертных газов на угле подобная деформация может достигать 20%. Учитывая, что теплоты адсорбции некоторых форм водорода достигают 120÷140 кДж/моль [22,133], возникающая адсорбционная деформация должна приводить к таким искажениям геометрии, что в случае жёсткой структуры никеля приведёт к разрушению межатомных связей и фактическому разрыву крупных частиц катализатора на более мелкие частицы. С другой стороны, окисление катализатора кислородом воздуха возвращает размеры частиц к первоначальным, что скорее всего свидетельствует об агломерации частиц, приводящей к потере активности.

На рис. 31 представлены рентгенограммы образцов массивных никелевых катализаторов, используемых в работе. Математическая обработка полученных данных представлена в табл. 21. Так же в этой таблице представлены данные по фазовому составу исследованных образцов катализатора. Соотношение Al к Ni по массе определяли по следующей методике. Образцы катализатора растворяли в водном растворе соляной кислоты (25 мас.%) при нагревании, а затем по данным атомно-абсорбционной спектрометрии (МГА-915МД) и фотоколориметрии (КФК-ЗКМ) определялось соотношение Ni к Al, полученные данные представлены в табл. 21.

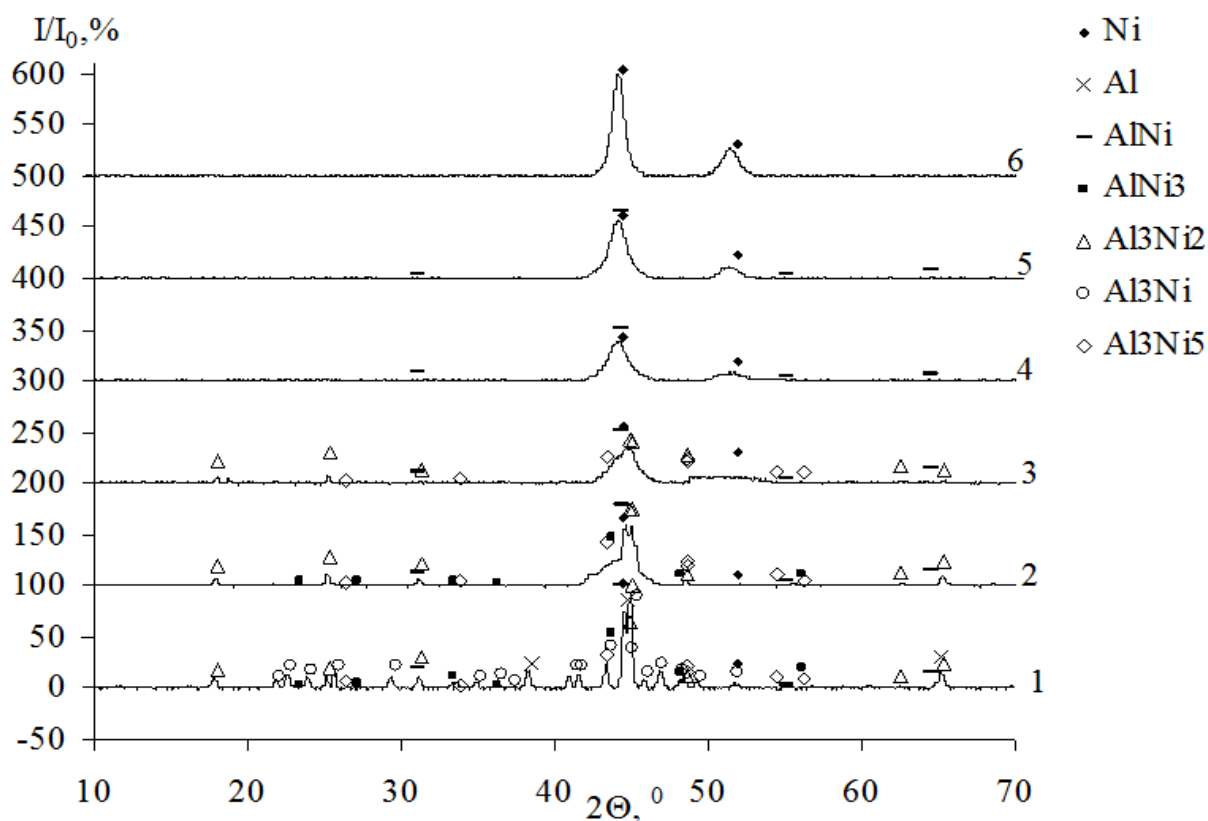


Рис. 31. Рентгенограмма стабилизированного катализатора на различных стадиях его получения: 1 - образец #1; 2 - образец #2; 3 - образец #3; 4- образец #4; 5 - образец #5; 6 - образец #8.

Состав катализатора на различных стадиях его получения.

Номер образца	мас% ^a	мас% ^b
#1	Ni _{49.5} Al _{50.5}	Ni ₅₀ Al ₅₀
#2	Ni _{85.9} Al _{14.1}	Ni ₉₀ Al ₁₀
#3	Ni _{86.0} Al _{14.0}	Ni ₉₃ Al ₇
#4	Ni _{87.8} Al _{12.2}	Ni ₉₇ Al ₃
#5	Ni _{88.3} Al _{11.7}	Ni ₉₈ Al ₂
#8	Ni _{98.2} Al _{1.8}	Ni ₉₉ Al ₁

^a – атомно-абсорбционный спектрометр, в том числе окисленный Al

^b – РФА без учёта окисленного Al (по концентрации Ni), данные подтверждены энергодисперсионным анализом.

Согласно табл. 21 обработка перекисью водорода незначительно уменьшает количество алюминия на поверхности катализатора. При этом идёт уменьшение количества алюминия в объёме фазы при одновременном уменьшении средних размеров частиц катализатора (см. табл. 20 стр. 159). Очевидно, что при проведении обработки перекисью происходит раскалывание частиц катализатора и тот алюминий, который был в объёме фазы, появляется на поверхности. Далее уже идёт удаление алюминия с вновь образовавшейся поверхности. В работе показано, что для удаления остаточного алюминия кроме предложенного в литературе [22,238,245] способа обработки катализатора перекисью водорода, возможно использовать для достижения аналогичных результатов различные органические субстраты. Кроме того, способ описанный в авторском свидетельстве [245] обладает рядом недостатков, которые заключаются в следующем: трудоёмок (требует большее число технологических операций); необходим инертный газ; используется такой сильный окислитель, как пероксид водорода, растворы которого не стабильны и могут быть взрывоопасны, поэтому для его стабилизации используются различные добавки, нарушающие чистоту системы.

Предложенный в работе способ удаления остаточного алюминия из скелетного никелевого катализатора заключается в циклической обработке гидрируемым соединением в водном растворе гидроксида натрия 25%, в среде водорода при температуре 55-65 °С. Скелетный никелевый катализатор помещают в реактор гидрогенизации в растворе гидроксида натрия, при соотношении объёма катализатора (см³) при $\rho=4,5\text{г/см}^3$, объёма щёлочи (см³) при $\omega=25\%$, объёма реактора (см³) – (1,1-3,3):(50-150):(300-400); герметизируют реактор; насыщают атмосферу водородом; вводят в избытке гидрируемое соединение (в качестве которого используют, например, или малеат натрия, или пропен-2-ол-1, или пероксид водорода), в количестве, достаточном для присоединения водорода на каждом грамме катализатора – $V_{\text{H}_2}/m_{\text{кт}} = 20\text{-}60\text{ см}^3/\text{г}$; перемешивают при частоте вращения 1500-3500 об/мин; при этом количество повторов таких циклов: для малеата натрия – 2, для пропен-2-ол-1 – 4, для пероксида водорода – 3. Удаление остаточного алюминия из скелетного никеля выполнялось описанными ниже способами:

Способ 1.

В реактор жидкофазной гидрогенизации (300 см³) загружают 5 г ($v(\text{катализатора})=1,1\text{ см}^3$) скелетного никеля со средним радиусом частиц 4,8 мкм и 100 см³ водного раствора гидроксида натрия 25%. Содержание остаточного алюминия в катализаторе составляет $\omega(\text{Al})=11,7\%$. Реактор термостатируют при 60 °С, продувают водородом, при перемешивании (2000 об/мин) катализатор обрабатывают $8,93\cdot 10^{-3}$ моль малеата натрия ($V(\text{NaMal})=10\text{ см}^3$, $C(\text{NaMal})=8,93\cdot 10^{-4}$ моль/см³, $V_{\text{H}_2}/m_{\text{кт}} = 40\text{ см}^3/\text{г}$). Сразу после введения малеата натрия начинается поглощение водорода, которое заканчивается через 20 мин, после чего повторно вводят $8,93\cdot 10^{-3}$ моль малеата натрия ($V(\text{NaMal})=10\text{ см}^3$, $C(\text{NaMal})=8,93\cdot 10^{-4}$ моль/см³). Сразу после введения малеата натрия начинается поглощение водорода, которое заканчивается через 20 мин, после чего выключают мешалку, извлекают готовый катализатор.

Способ 2.

В реактор жидкофазной гидрогенизации (300 см³) загружают 1,1 см³ скелетного никеля (как и в примере 1) и 100 см³ водного раствора гидроксида натрия 25%. Реактор термостатируют при 60 °С, продувают водородом, при перемешивании (2000 об/мин) катализатор обрабатывают $8,93 \cdot 10^{-3}$ моль пропен-2-ол-1 ($V(\text{пропен-2-ол-1})=0,6 \text{ см}^3$, $\rho=0.854 \text{ г/см}^3$, $V_{\text{H}_2}/m_{\text{кт}} = 40 \text{ см}^3/\text{г}$). Сразу после введения пропен-2-ол-1 начинается поглощение водорода, которое заканчивается через 30 мин, после чего повторно вводят пропен-2-ол-1. Через 35 минут осуществляют третье введение пропен-2-ол-1. Через 35 минут осуществляют четвёртое введение пропен-2-ол-1. Через 35 минут выключают мешалку, извлекают готовый катализатор.

Способ 3.

В реактор жидкофазной гидрогенизации (300 см³) загружают 1,1 см³ скелетного никеля (как и в примере 1) и 100 см³ водного раствора гидроксида натрия 25%. Реактор термостатируют при 60 °С, продувают водородом, при перемешивании (2000 об/мин) катализатор обрабатывают $8,93 \cdot 10^{-3}$ моль пероксида водорода ($V(\text{H}_2\text{O}_2)=3 \text{ см}^3$, $\omega(\text{H}_2\text{O}_2)=10,49\%$, $V_{\text{H}_2}/m_{\text{кт}} = 40 \text{ см}^3/\text{г}$). Сразу после введения H_2O_2 начинается поглощение водорода, которое заканчивается через 30 мин, после чего повторно вводят H_2O_2 . Через 30 минут осуществляют третье введение H_2O_2 . Через 30 минут выключают мешалку, извлекают готовый катализатор.

Способ 4.

В реактор жидкофазной гидрогенизации (300 см³) загружают 1,1 см³ скелетного никеля со средним радиусом частиц 4,8 мкм и 100 см³ водного раствора гидроксида натрия 25%. Реактор термостатируют при 60 °С, продувают водородом, при перемешивании (2000 об/мин) катализатор обрабатывают $4,47 \cdot 10^{-3}$ моль малеата натрия ($V(\text{NaMal})=5 \text{ см}^3$, $C(\text{NaMal})= 8,93 \cdot 10^{-4} \text{ моль/см}^3$, $V_{\text{H}_2}/m_{\text{кт}} = 20 \text{ см}^3/\text{г}$). Сразу после введения малеата натрия начинается поглощение водорода, которое заканчивается через 15 мин, после чего повторно вводят $4,47 \cdot 10^{-3}$ моль малеата натрия ($V(\text{NaMal})=5 \text{ см}^3$, $C(\text{NaMal})= 8,93 \cdot 10^{-4} \text{ моль/см}^3$). Сразу после

введения малеата натрия начинается поглощение водорода, которое заканчивается через 15 мин, после чего выключают мешалку, извлекают готовый катализатор.

Способ 5.

Пример отличается от примера 1 тем, что масса катализатора составляет 3,3 см³, объём щёлочи 150 см³, объём реактора 400 см³.

Способ 6.

Пример отличается от примера 1 тем, что температура проведения процесса составляет 55 °С, а скорость вращения мешалки 3500 об/мин.

Способ 7.

Пример отличается от примера 1 только тем, что температура проведения процесса составляет 65 °С, а скорость вращения мешалки 1500 об/мин.

Способ 8.

В реактор жидкофазной гидрогенизации (300 см³) загружают 1,1 см³ скелетного никеля со средним радиусом частиц 4,8 мкм и 100 см³ водного раствора гидроксида натрия 25%. Реактор термостатируют при 60 °С, продувают аргоном, при перемешивании (2000 об/мин) катализатор обрабатывают $8,93 \cdot 10^{-3}$ моль малеата натрия ($V(\text{NaMal})=10$ см³, $C(\text{NaMal})= 8,93 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, $V_{\text{H}_2}/m_{\text{kt}} = 40$ см³/г). Перемешивание продолжают 10 минут, после чего выключают перемешивание. Далее замещают аргон в атмосфере реактора на водород. Затем включают перемешивание на 35 минут. После выключения перемешивания ещё дважды повторяют процедуру, начиная с продувки аргоном, после чего извлекают готовый катализатор.

Способ 9.

В реактор жидкофазной гидрогенизации (300 см³) загружают 1,1 см³ скелетного никеля со средним радиусом частиц 4,8 мкм и 100 см³ водного раствора гидроксида натрия 25%. Реактор термостатируют при 60 °С, продувают водородом, при перемешивании (2000 об/мин) катализатор обрабатывают $1,34 \cdot 10^{-2}$ моль малеата натрия ($V(\text{NaMal})=15$ см³, $C(\text{NaMal})= 8,93 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, $V_{\text{H}_2}/m_{\text{kt}} = 60$ см³/г). Сразу после введения малеата натрия начинается поглощение водорода, которое заканчивается через 23 мин, после чего повторно вводят $1,34 \cdot 10^{-2}$ моль

малеата натрия ($V(\text{NaMal})=15 \text{ см}^3$, $C(\text{NaMal})= 8,93 \cdot 10^{-4} \text{ моль/см}^3$). Сразу после введения малеата натрия начинается поглощение водорода, которое заканчивается через 23 мин, после чего выключают мешалку, извлекают готовый катализатор.

Способ 10.

В реактор жидкофазной гидрогенизации (300 см^3) загружают $3,3 \text{ см}^3$ скелетного никеля со средним радиусом частиц $4,8 \text{ мкм}$ и 100 см^3 водного раствора гидроксида натрия 25%. Реактор термостатируют при $65 \text{ }^\circ\text{C}$, продувают водородом, при перемешивании (3500 об/мин) катализатор обрабатывают $4,02 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$ малеата натрия ($V(\text{NaMal})=45 \text{ см}^3$, $C(\text{NaMal})= 8,93 \cdot 10^{-4} \text{ моль/см}^3$, $V_{\text{H}_2}/m_{\text{кт}} = 60 \text{ см}^3/\text{г}$). Сразу после введения малеата натрия начинается поглощение водорода, которое заканчивается через 20 мин, после чего повторно вводят $1,34 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$ малеата натрия ($V(\text{NaMal})=15 \text{ см}^3$, $C(\text{NaMal})= 8,93 \cdot 10^{-4} \text{ моль/см}^3$). Сразу после введения малеата натрия начинается поглощение водорода, которое заканчивается через 21 мин, после чего выключают мешалку, извлекают готовый катализатор.

Количество остаточного алюминия при реализации предложенных способов представлены в табл. 22.

Таблица 22

Количество остаточного алюминия в скелетном никелевом катализаторе в зависимости от органического субстрата

	Количество алюминия, %	Радиус на максимуме распределения, мкм	Число циклов	Число операций в цикле
Сплав	11,7	10,8/2	-	-
Способ 1	3,2	7,8/2	2	2
Способ 2	3,6	7,8/2	4	2
Способ 3	3	7,8/2	3	2
Способ 4	4,3	9,7/2	2	2
Способ 5	3,1	7,8/2	2	2

Способ 6	3,1	7,8/2	2	2
Способ 7	3,3	7,8/2	2	2
Способ 8	2,5	9,7/2	3	4
Способ 9	2,5	7,0/2	2	2
Способ 10	2,2	7,0/2	2	2
[243]	2,5-5	7,0/2-9,7/2	4	4

4.1.6. Рентгеноструктурный анализ скелетного никелевого катализатора

Анализу структуры поверхности и объема скелетных никелевых катализаторов посвящено достаточно большое количество работ [43-45,59,298,299,301]. Однако в представленных работах РСА проводили в газовых средах, в то время как массивные никелевые катализаторы реакций гидрогенизации применяют в основном в жидких средах. В данной работе получены рентгено-дифракционные данные в области малых углов рассеивания ($2^\circ < 2\Theta < 30^\circ$), что представляет наиболее целесообразным по следующим причинам:

- возможность регистрации вкладов от частиц больших размеров, сопоставимых с размерами наноструктур (1-20нм);
- оценка влияния процессов, происходящих в результате химических реакций (анализ возможно проводить до и после реакции без окисления катализатора за счет контакта с кислородом воздуха), на структуру поверхности катализатора и размер кристаллитов;

На рис. 32 и на рис. 33 представлены данные РСА для исследуемого никелевого катализатора, номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 19. На рис.33 представлены рентгенограммы для катализаторов #1-4, а на рис. 33 - для катализатора #4-6. Полученный РСА для катализатора #4, дополнительно насыщенного водородом, и для катализатора #7, показал, что рентгенограммы

полностью совпадают в пределах погрешности метода с рентгенограммой образца #4.

Дифракционные кривые рис.33 содержат ряд максимумов, определяющих структурные свойства индивидуальных образцов. Анализ дифракционных данных показал существенное отличие образца #4 от окисленных #5 и #6 – отсутствует максимум в районе 7.3° и 20.1° . Данный факт соответствует структурным изменениям поверхности скелетного никелевого катализатора, и объясняется окислением поверхности катализатора с течением времени. Очевидно, что в этом случае происходит дезактивация основных активных центров поверхности и, как следствие потеря его каталитической активности.

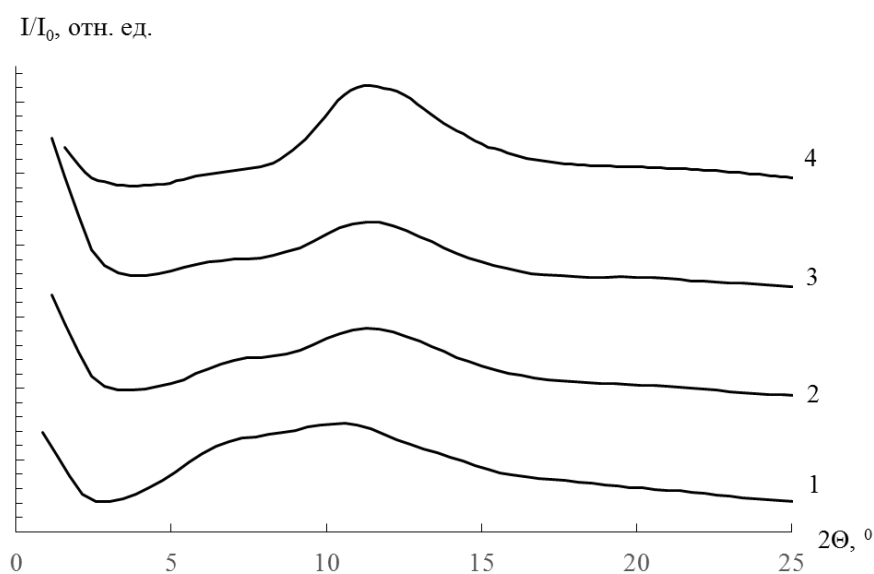


Рис. 32. Рентгенограмма приготовления скелетного никелевого катализатора. 1 – образец #1; 2 – образец #2; 3 – образец #3; 4 – образец #4.

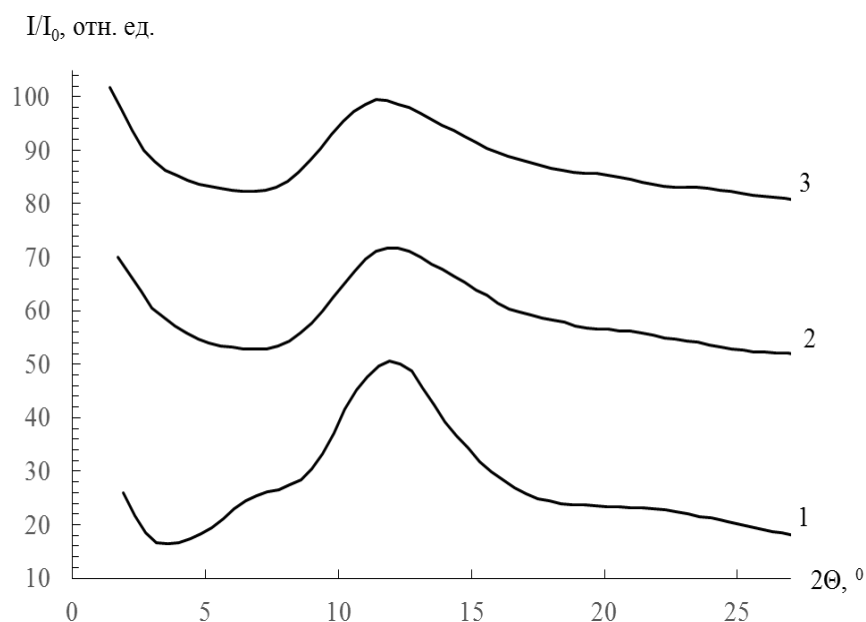


Рис. 33. Рентгенограммы окисления скелетного никелевого катализатора: 1 – образец #4; 2 – образец #5; 3 – образец #6.

Окисление кристаллитов, отвечающих за активные центры поверхности, что приводит к потере ими кристаллической структуры, подтверждает выдвинутое предположение об агрегации частиц катализатора в результате окисления поверхности, увеличения размеров частиц с 7.2 до 11.5 и потери им каталитической активности (см. табл. 20 стр. 159). Кинетическая проверка данного предположения показала, что для образца #4 кинетическая активность составляет $235 \pm 10 \text{ см}^3/\text{г}(\text{Ni}) \cdot \text{с}$, в то время как для образцов #5, #6 она полностью отсутствовала. Таким образом, можно обоснованно утверждать, что пик с $2\Theta = 7.3^\circ$ представляет наибольший интерес и отвечает за наличие активных центров поверхности никелевого катализатора.

Полученные рентгенограммы послужили основой определения размеров кристаллитов по методу Дебая-Шеррера и межплоскостного расстояния – через условие Вульфа-Брэгга. Результаты данных РСА представлены в табл. 23., с погрешностью определения размера кристаллитов не более 10 %.

Структурные свойства катализатора

№	Размер кристаллитов, нм	
	$2\Theta = 7.3^\circ$	$2\Theta = 20.4^\circ$
#1(Ni _{50.1} Al _{49.9})	1.9	1.1
#2(Ni _{85.9} Al _{14.1})	2.5	0.7
#3(Ni ₈₆ Al ₁₄)	2.4	1.4
#4(Ni _{88.3} Al _{11.7})	2.4	0.8
#5(Ni _{88.3} Al _{11.7}) _{ox}	-	-
#6(Ni _{88.3} Al _{11.7}) _{ox}	-	-
#7(Ni _{98.2} Al _{1.8})	2.4	0.8

Согласно проведенным расчетам пик с $2\Theta = 11.4^\circ$ соответствует размеру кристаллита в 1.3-1.6 нм, что характерно для кристаллов чистого никеля. Поэтому основным пиком, отвечающим за каталитическую активность становится пик с $2\Theta = 7.3^\circ$, размер кристаллитов для которого колеблется около 2.4 нм, а исчезновение его для образцов #5 и #6 соответствует потере этими образцами каталитической активности. Данное предположение подтверждается тем, что для необработанного гидроксидом натрия сплава (#1), согласно данным табл. 20 стр. 159, каталитическая активность полностью отсутствует, а на рентгенограмме присутствует единственное гало (рис.32, табл.20 стр 159). Совокупность данных фактов позволяет однозначно утверждать, что активность катализатора определяется такой структурой поверхности, в которой присутствуют кристаллиты с межплоскостным расстоянием: 5.6 Å. Данный факт указывает на необходимость дальнейшего порядка, что свидетельствует в пользу именно адсорбционного механизма исследуемых в работе реакций.

На рис. 32 наблюдается ещё слабый пик, 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 решётки никеля в аморфное состояние NiO.

В табл. 24 сопоставлены данные по размерам кристаллитов, полученным по результатам малоуглового и среднеуглового РСА с размерами частиц катализатора и с активностью катализатора. Размеры кристаллитов для малоуглового РСА взяты для $2\Theta = 11.4^\circ$, а для среднеуглового РСА для Ni (111), так как эти пики наиболее чёткие и присутствовали во всех рентгенограммах, что в конечном счёте упрощало их анализ и давало более точные результаты расчётов.

Таблица 24

Влияние размеров кристаллитов и частиц катализатора на его активность.

№ образца	Размер кристаллитов ^a , нм	Размер кристаллитов ^b , нм	Средний размер частиц катализатора, мкм	Активность катализатора, $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{с} \cdot \text{гNi}$
#2	-	1.22	11.8	144.9
#3	10.3	1.6	10.5	208.6
#4	12.8	2.0	7.0	227
#5	14.8	2.3	6.1	236
#6	14.2	1.8	10.8	-
#7	13.6	1.3	11.2	-
#8	19.9	2.3	4.9	323

^a - рассчитано из данных рентгенограмм, полученных на просвет для $2\Theta = 11.4^\circ$ (см. раздел 1.3.1.)

^b - рассчитано из данных рентгенограмм, полученных на отражение для Ni (111) (см. раздел 1.3.2.)

Анализ вышеприведённых данных и данных табл. 24 позволяют утверждать, что наибольшее влияние на структуру поверхности катализатора, и как следствие на его адсорбционные свойства по отношению к реакционноспособным газам, оказывает методика приготовления катализатора. Таким образом, варьируя условия приготовления катализатора и вводя в состав растворителя специальные добавки, блокирующие активные центры поверхности с определённой энергией, появляется возможность целенаправленно влиять на активность и селективность

катализатора. Комплекс данных РСА поверхности катализаторов на основе переходных металлов и кинетических параметров их активности и селективности в дальнейшем даст возможность предвидеть каталитические и адсорбционные свойства поверхности в реакциях жидкофазной гидрогенизации. Кроме того, полученные данные позволяют предсказать активность катализатора в реакции восстановления кратных углеродных связей и нитрогруппы по данным РСА и РФА.

4.2. Структурно-механические свойства нанесенных никелевых катализаторов

В работе исследованы структурно-механические свойства полученных образцов катализатора в зависимости от количества нанесённого никеля, пример рентгенограмм полупродуктов и катализаторов представлены на рис.34.

Анализ данных рентгеновской дифракции показывает, что с ростом концентрации нанесённого оксида никеля от 4,7 до 23,2 мас.% размер областей когерентного рассеяния (ОКР) увеличивается с 70 до 180 Å, также растёт степень кристалличности нанесённого оксида. Необходимо учитывать, что обычно размер ОКР меньше размера кристаллита, так как он не включает в себя внешние аморфизированные слои кристаллита [306,307]. После восстановления катализатора водородом в выбранных условиях характеристические пики, отвечающие за оксид никеля, становятся незначительными, проявляются рефлексy, отвечающие за металлический никель.

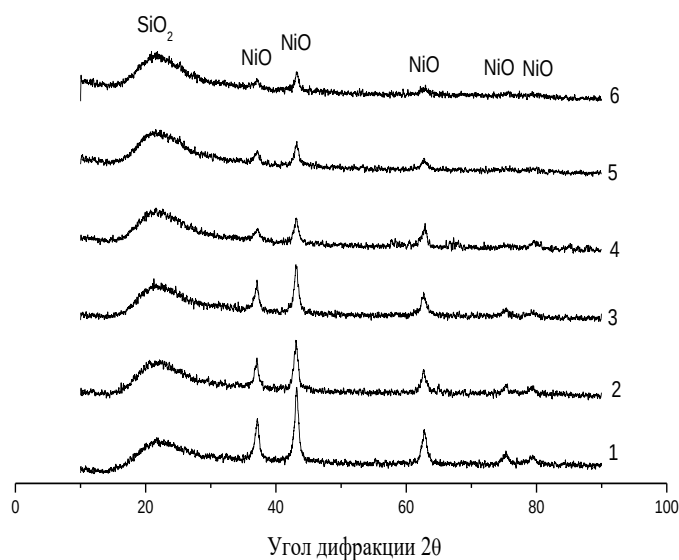
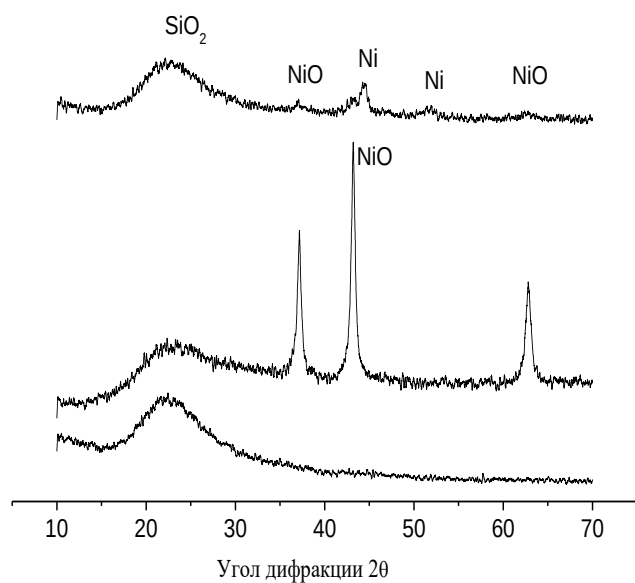


Рис.34. Рентгенограммы исследуемых катализаторов: а) 1 – чистый силикагель; 2 – 23.2 мас.% нанесённого никеля (в форме оксида); 3 – восстановленный катализатор, 11 мас.% нанесённого металлического никеля. б) нанесенный оксид никеля на силикагель, с концентрацией мас. %: 1-11; 2-10; 3-9; 4-5; 5-4; 6-0,6.

В работах [289,299] экспериментально доказано, что активность никелевого катализатора определяется структурой поверхности, на которой присутствуют кристаллиты с межплоскостным расстоянием: $5.6 \text{ \AA}$, для скелетного никеля подобным кристаллитам соответствуют пики $2\Theta=54^\circ$ и 43° , размер кристаллитов в данном случае составляет $130\text{-}160 \text{ \AA}$. При восстановлении исследованных в работе

образцов NiO/SiO₂, согласно результатам обработки рентгенограмм на рис.34, 70 % нанесенного оксида переходит в металлический никель с характерными для активной поверхности структурными свойствами. Основные структурно-механические свойства исследованных образцов катализатора и условия их синтеза приведены в табл. 24. Элементный состав и основные структурно-механические свойства исследованных образцов нанесенного катализатора и условия их синтеза приведены в табл. 24-25.

Таблица 24

Условия синтеза и структурно-механические свойства катализаторов

№, п/п	Масса Ni(NO ₃) ₂ на 1г. SiO ₂ в растворе	Количество нанесенного NiO, мас. %	S _{уд} , м ³	Количество активного металла, %	Радиус частиц, мкм	Межплоскостные расстояния, нм	Размер кристаллитов, Нм
#1-1	6.7	23.2	264±0.7	11	5	0,297	17.7
#2-2	5.3	16.4	296.3±0.9	10	5	0,287	15.5
#3-3	4.2	15.8	317.6±0.5	9	5	0,293	10.0
#4-4	5,5	8	338.4±0.5	5	5	0,288	9.8
#5-5	1,8	6.9	362±0.9	4	5	0,275	9.5
#6-6	1,0	4.7	364. ±0.8	0.6	5	0,255	9.1

Таблица 25

Элементный состав образцов нанесенного никелевого катализатора

№, п/п	Ni	Si	O
#1-1	30.73±0.23	27.74±0.12	40.49±0.30
#2-2	22.49±0.25	27.59±0.18	50.18±0.45
#3-3	18.79±0.30	27.74±0.13	52.50±0.11
#4-4	15.57±0.23	33.85±0.16	50.59±0.42
#5-5	12.19±0.1	35.1±0.1	47.94±0.27
#6-6	5.96±0.1	42.59±0.19	52.65±0.5

Характер распределения элементов на поверхности нанесенных никелевых катализаторов на силикагеле можно судить по данным комплекса исследований с помощью микроскопии и электронно-дисперсионной спектроскопии, представленные на рис. 35-42.

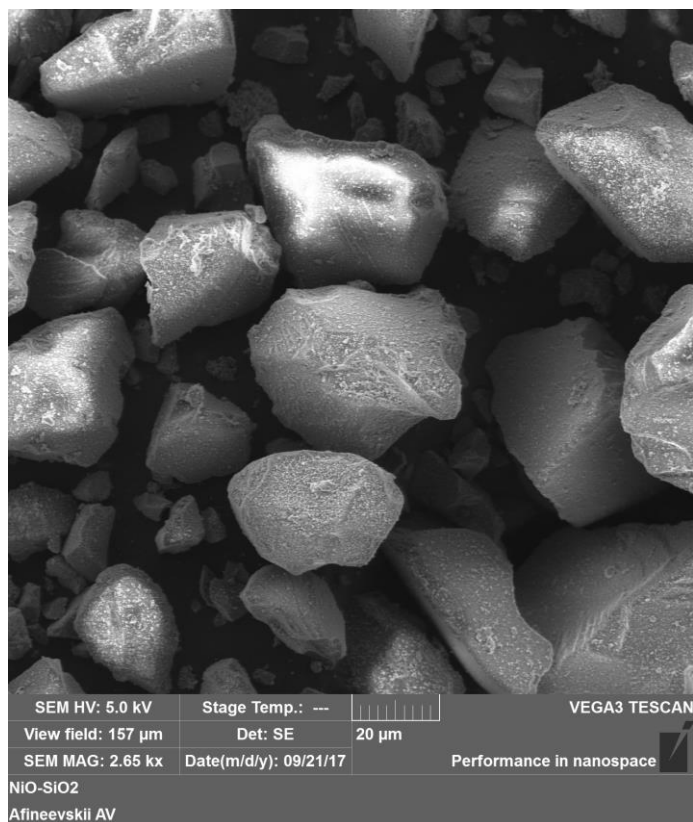


Рис. 35. СЭМ изображения
нанесенного никелевого
катализатора (образец #1*)

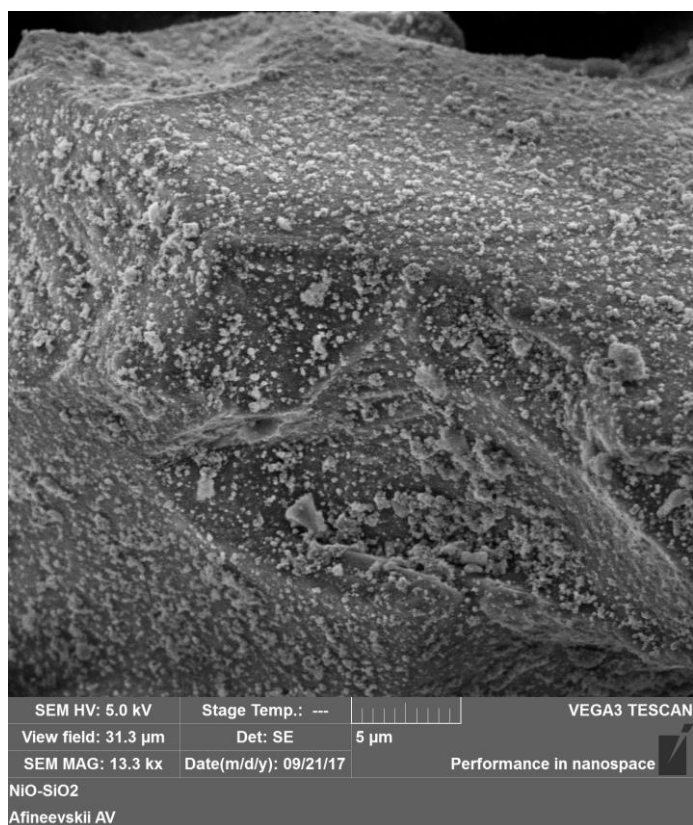


Рис. 36. СЭМ изображения
нанесенного никелевого
катализатора (образец #1*)

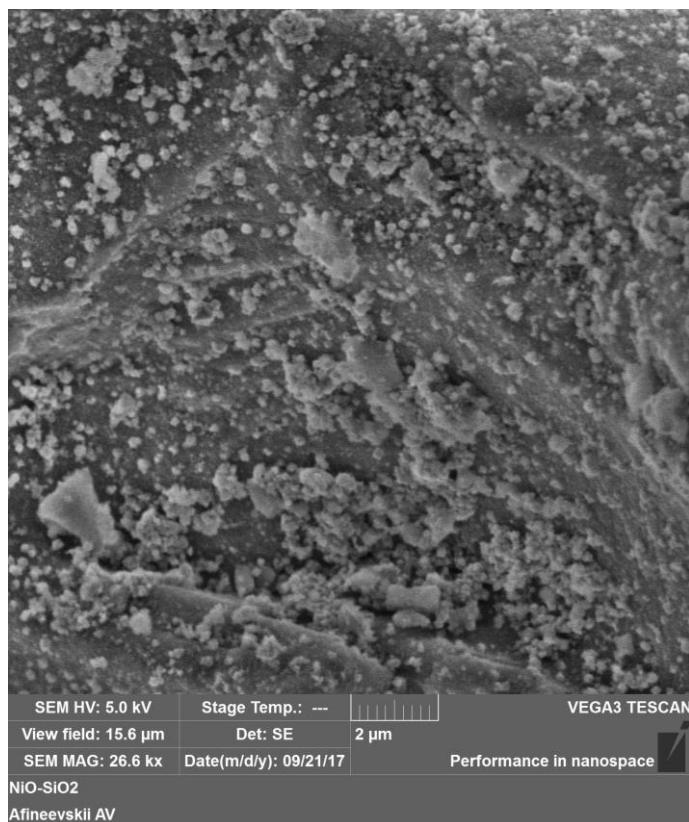


Рис. 37. СЭМ изображения
нанесенного никелевого
катализатора (образец #1*)

На рис. 37 - 42 представлено электронное картирование поверхности скелетного никелевого катализатора, полученное синхронизированными методами РЭМ и энергодисперсионного анализа, до и после протекания реакций жидкофазной гидрогенизации. Полученные данные энергодисперсионного анализа поверхности позволяют утверждать, что распределение активного металла по поверхности катализатора не изменяется в ходе протекания реакции.

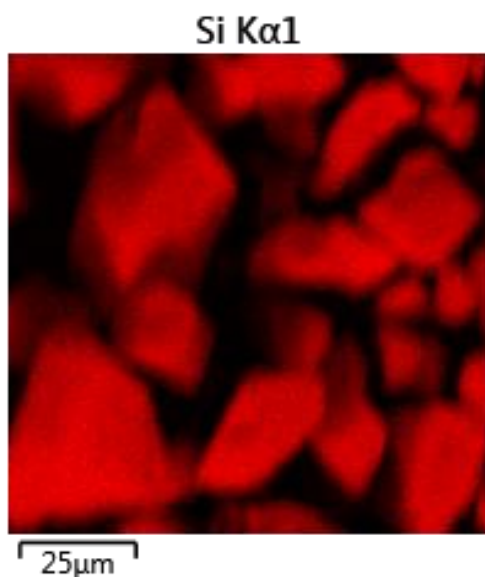


Рис. 37. Электронное картирование поверхности свежего скелетного никелевого катализатора (образец #1*) методом энергодисперсионного анализа. Распределения кремния.

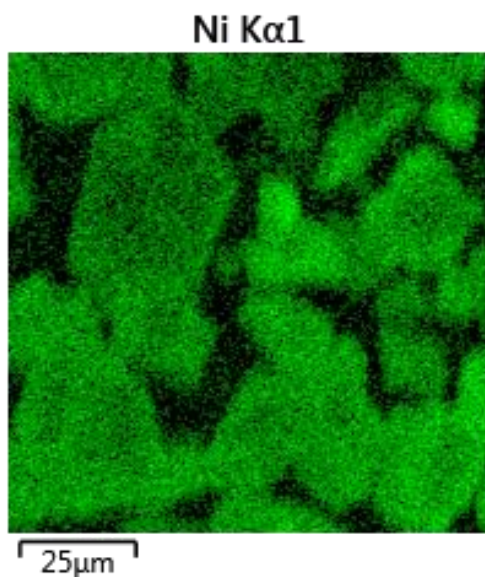


Рис. 38. Электронное картирование поверхности свежего скелетного никелевого катализатора (образец #1*) методом энергодисперсионного анализа. Распределения никеля.

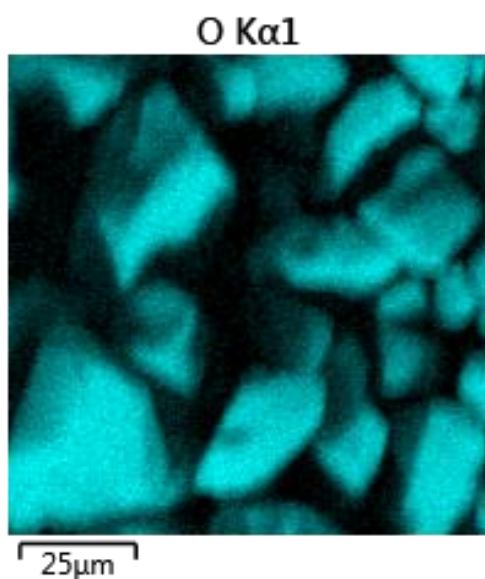


Рис. 39. Электронное картирование поверхности свежего скелетного никелевого катализатора (образец #1*) методом энергодисперсионного анализа. Распределения кислорода.

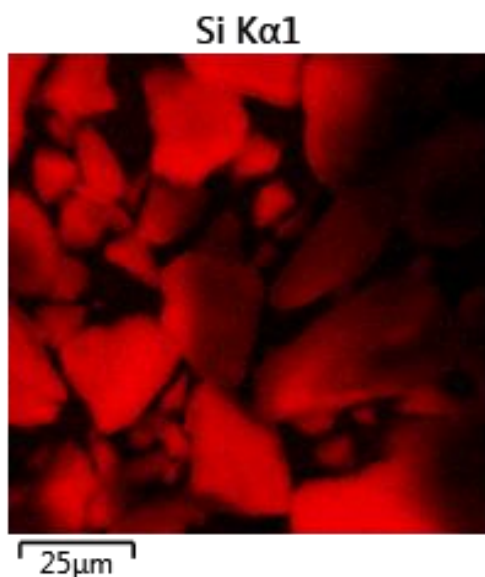


Рис. 40. Электронное картирование поверхности скелетного никелевого катализатора (образец #1* после реакции восстановления кратных углеродных связей) методом энергодисперсионного анализа. Распределения кремния.

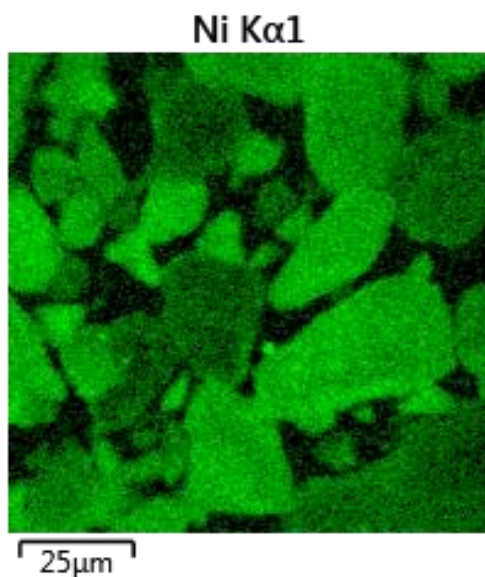


Рис. 41. Электронное картирование поверхности скелетного никелевого катализатора (образец #1* после реакции восстановления кратных углеродных связей) методом энергодисперсионного анализа. Распределения никеля.

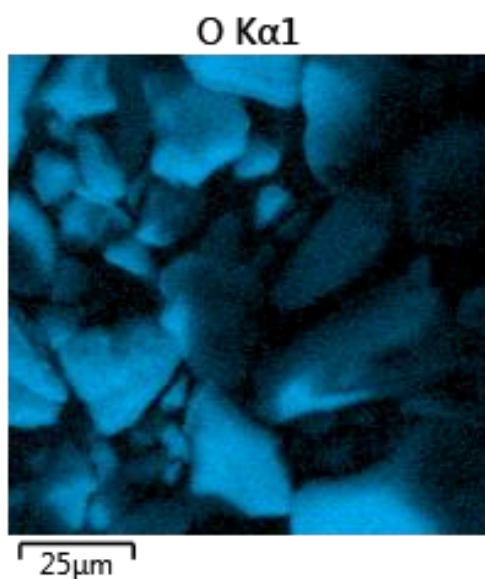


Рис. 42. Электронное картирование поверхности скелетного никелевого катализатора (образец #1* после реакции восстановления кратных углеродных связей) методом энергодисперсионного анализа. Распределения кислорода.

ГЛАВА V

Термодинамические характеристики процесса адсорбции водорода на никелевых катализаторах из растворов

5.1. Экспериментальное определение величин адсорбции индивидуальных форм водорода, связанного поверхностью скелетного никеля с помощью комплекса синхронного термического анализа и масс-спектрометрии

Анализ данных литературы позволяет утверждать, что прямое экспериментальное определение количеств различных поверхностных комплексов «металл-водород» в жидких средах сопровождается рядом сложностей [22,62,63,67,68,84,133,238,239]. Как сказано ранее, максимальные величины адсорбции водорода катализаторами на основе переходных металлов получены совокупностью различных физико-химических методов исследований (термо- и флеш- десорбция, вторичная ионная десорбция, дифракция медленных электронов, масс-спектроскопия, потенциометрия, спектроскопия, адсорбционная калориметрия, кинетика), данные литературы приведены преимущественно для газовых сред. Существенный вклад в развитие представлений о формах адсорбированного водорода и их равновесии в растворах внесли исследования скелетных никелевых и нанесённых палладиевых катализаторов адсорбционно-калориметрическим и потенциометрическим методом [22,238,239,270,271,309]. Однако, для разделения адсорбированного металлами водорода из растворов по отдельным формам используют различные математические модели. В литературе не приведены прямые экспериментальные методы, позволяющие классифицировать реакционноспособный водород по отдельным адсорбционным формам. Кроме того, в литературе отсутствуют экспериментальные данные позволяющие разделить общее количество сорбированного водорода и реакционноспособного.

Согласно аналитическому обзору данных литературы, приведенным в Главе I, одним из наиболее эффективных и целесообразных физико-химических методов извлечения водорода с поверхности и из объёма скелетного никелевого катализатора можно считать методы термической десорбции в сочетании с одновременной дифференциальной сканирующей калориметрией. Наиболее эффективным экспериментальным методом разделения десорбированного водорода на атомарные и молекулярные формы можно считать методы масс-спектрометрического анализа [62,310,311].

Можно обоснованно утверждать, что метод химического обезводороживания поверхности катализатора даёт наиболее объективные и достоверные представление о максимальных величинах адсорбции реакционноспособного водорода на поверхности металлов [22,68], но тем не менее так же сопряжён со сложностями, связанными с необходимостью учёта адсорбции реагента [63].

Таким образом, комплексный подход, основанный на сочетании трёх методов исследования – термодесорбция, масс-спектрометрия, химическое обезводороживание, позволяет получить прямые экспериментальные данные о количествах отдельных форм адсорбированного и «структурного» водорода катализаторов жидкофазной гидрогенизации на основе переходных металлов, и рассчитать количества и реакционную способность индивидуальных форм водорода в реакциях восстановления определенного типа связей.

С целью прямого экспериментального доказательства существования индивидуальных форм адсорбированного водорода на поверхности скелетного никеля были исследованы следующие каталитические системы (табл. 26).

Основные параметры каталитических систем, исследуемых в работе

№, п/п	Катализатор	Растворитель	Температура насыщения системы водородом, °С	Обезводораживающий агент	Количество обезводораживающего агента, моль/г.(Ni)
1	Скелетный никель	H ₂ O	30	нет	-
2	Скелетный никель	H ₂ O	30	малеат натрия	0.00089÷0.0027

Данные комплексного синхронного термического анализа и масс-спектропии каталитических систем представлены в табл.27,28. Материальный баланс каталитических систем рассчитан с учётом вероятности возникновения осколков реагирующих веществ по данным международной базы NIST, а также примесей в инертном газе, определённых хроматографическим методом.

Таблица 27

Материальный баланс каталитической системы №1

Молекулярные массы компонентов каталитической системы, а.е.м.	Температура, °С	
	30	30-950
	Количество компонента каталитической системы, мг	
1	$7,77 \cdot 10^{-7}$	$1,42 \cdot 10^{-7}$
2	$1,31 \cdot 10^{-5}$	$9,43 \cdot 10^{-7}$
8	0,0001	
16	0,0370	
17	5,8460	
18	25,390	
19	0,0250	
20	0,0760	
32	0,7920	
33	0,0010	
34	0,0030	
скелетный никель	20,742	
Итого	52,878	

Материальный баланс каталитической системы №2

Молекулярные массы компонентов каталитической системы, а.е.м.	Температура, °С	
	30	30-950
	Количество компонента каталитической системы, мг	
1	$4,61 \cdot 10^{-7}$	$0,50 \cdot 10^{-7}$
2	$2,63 \cdot 10^{-6}$	$1,06 \cdot 10^{-7}$
8	0,0001	
16	0,1866	
17	3,8010	
18	16,511	
19	0,0170	
20	0,0500	
32	0,4070	
33	0,0004	
34	0,0020	
скелетный никель	7,7630	
Итого	28,738	

Данные материального баланса каталитических систем «скелетный никель - вода» позволяют утверждать, что основное количество водорода, связанного скелетным никелем десорбируется при температуре 30 °С, оставшиеся 15% водорода полностью уходят с поверхности катализатора в интервалах температур от 100 до 450 °С [312,313]. Величины общего содержания водорода в скелетном никелевом катализаторе, полученные на основании термического анализа и масс-спектрометрии представляют собой совокупность величин адсорбированного и растворённого водорода скелетным никелем, а также растворённого в воде. Полученные величины содержания молекулярного водорода не совпадают с данными адсорбционно-калориметрического и потенциометрического метода исследований [22,26,133,271]. Определение количества адсорбированного водорода адсорбционно-калориметрическим методом, согласно самой методике, обладает погрешностью измерений, равной величине адсорбции на поверхности катализатора титранта вводимого для снятия водорода с поверхности катализатора, в свою очередь эндотермический эффект от адсорбции титранта на обезводороженную поверхность катализатора не позволяет чётко фиксировать

окончание адсорбционно-калориметрического опыта. Кроме того, определение величин адсорбции водорода в воде методом химического обезводораживания сопряжено с трудностями подбора титранта и контролем водородного показателя среды, от которого в значительной степени зависит адсорбционная емкость катализатора (по вкладу слабосвязанных молекулярных форм водорода). Таким образом, общее количество водорода в каталитической системе, измеренное с помощью метода термического анализа и масс-спектрометрии, значительно отличается от данных литературы.

Подобные отличия в величинах «общего содержания водорода» объясняются следующими условиями проведения эксперимента. Данные адсорбционно-калориметрического и потенциометрического метода эксперимента позволяют измерить лишь количества реакционноспособного водорода, без учёта «структурного», и, кроме того, не учитывают вклад конкурентной адсорбции обезводораживающего агента и продуктов его восстановления [22,26,63]. Также необходимо учитывать, что для расчёта распределения водорода по адсорбционным формам использовалась модель поверхности с дискретной неоднородностью и ряд допущений [22].

Результаты измерения количеств сорбированного водорода методом химического обезводораживания приведены в табл.29.

Таблица 29

Величины адсорбции водорода на скелетном никелевом катализаторе в воде с учетом адсорбции малеата натрия

Количество введённого малеата натрия, $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{г.}(\text{Ni})$	27,9 $\pm$ 0,1	33.1 $\pm$ 0,1	35.5 $\pm$ 0,1	38.1 $\pm$ 0,1
Величина максимальной адсорбции водорода без учёта адсорбции малеата натрия, $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{г.}(\text{Ni})$	18,7 $\pm$ 1,0	21.5 $\pm$ 1.0	22.86 $\pm$ 1.0	24.0 $\pm$ 1.0
Величина максимальной адсорбции водорода с учётом адсорбции малеата натрия, $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{г.}(\text{Ni})$	8,4 $\pm$ 0,2			

Согласно данным, приведённым в табл.29, можно обоснованно утверждать, что для корректного определения максимального содержания реакционноспособного водорода на металлических катализаторах методом

Величины адсорбции реакционноспособного в реакции восстановления двойных связей водорода на скелетном никелевом катализаторе из воды

Методы измерений	Максимальная адсорбция водорода, см ³ (H ₂)/г.(Ni)
Комплекс синхронного термического анализа и масс-спектрологии, системы:	
№1	9,584±0,200
№2	5,689±0,200
Реакционноспособный водород	3,895±0,200
Метод химического обезводоразивания, с учётом адсорбции малеата натрия	8,4±0,2
Адсорбционно-калориметрический метод [22]	19,04±0,400

Согласно полученным данным синхронного термического анализа и масс-спектропии при исследовании скелетного никелевого катализатора, насыщенного водородом и химически обезводороженного малеатом натрия в воде, можно утверждать, что поверхность катализатора энергетически неоднородна по

отношению к водороду. На основании экспериментальных данных показано наличие четырёх индивидуальных форм водорода, растворённого и адсорбированного скелетным никелем.

Таким образом, экспериментально определено общее содержание и величины сорбции реакционноспособного в реакции восстановления двойной связи водорода, связанного скелетным никелевым катализатором. Разработана методика изучения адсорбционных свойств металлов, и катализаторов на их основе, в жидких средах по отношению к веществам участникам реакций гидрогенизации, основанная на комплексе синхронного термического анализа и масс-спектропии. Показана принципиальная возможность изучения свойств поверхности катализатора и термодинамики адсорбции реакционноспособных газов. Полученные в работе данные могут составить основу для разработки принципов научно-обоснованного подбора каталитических систем исходя из величин адсорбции реагирующих веществ.

5.2. Теплоты реакции жидкофазной гидрогенизации малеата натрия водородом из газовой фазы на частично дезактивированном скелетном никелевом катализаторе

В работе были определены теплоты гидрогенизации малеата натрия водородом из газовой фазы на частично дезактивированном скелетном никелевом катализаторе в водных растворах гидроксида натрия различной концентрации, при различных количествах введенного сульфида натрия. Результаты эксперимента представлены в табл.31.

Теплоты гидрогенизации малеата натрия водородом из газовой фазы на частично дезактивированном скелетном никелевом катализаторе

Количество введенного сульфида натрия, ммоль/г кат.	0	0,025	0,050	0,100	0,150
Теплоты гидрогенизации малеата натрия водородом из газовой фазы, кДж/моль	Вода				
	144±3	143±3	142±3	142±3	140±3
	0,01 моль NaOH /л				
	140±3	138±3	138±3	139±3	138±3
	0,1 моль NaOH /л				
	139±3	139±3	139±3	139±3	138±3
	1 моль NaOH /л				
	140±3	140±3	140±3	139±3	139±3

Из результатов эксперимента следует, что значения теплот гидрогенизации малеата натрия водородом из газовой фазы практически не изменялось с увеличением степени дезактивации катализатора и концентрации водных растворов гидроксида натрия. Значения теплот колебались около -140 ± 3 кДж/моль, что совпадает с теплотой гидрирования малеата натрия, рассчитанной по термодинамическим данным [22,68,89,133,259,266].

5.3. Теплоты адсорбции водорода на частично дезактивированном скелетном никелевом катализаторе

С помощью адсорбционно-калориметрического метода (см. Глава II, п. 2.5 стр 104), получены зависимости теплот адсорбции водорода на скелетном никелевом катализаторе, обработанном различными количествами сульфида натрия, от степени заполнения поверхности катализатора адсорбированным водородом и от общего количества адсорбированного водорода. Расчет теплот

адсорбции проводили с использованием теплот гидрогенизации малеата натрия водородом, адсорбированным на поверхности катализатора.

Рассчитанные из экспериментальных данных зависимости теплот адсорбции водорода от количества адсорбированного водорода из водных растворов гидроксида натрия различной концентрации приведены на рис. 43-45.

Как следует из данных, приведенных на рис. 43-45, интервал изменения теплот адсорбции водорода в водных растворах гидроксида натрия составляет от 20 до 143 кДж/моль. Характер полученных зависимостей подтверждает вывод о энергетической неоднородности скелетных никелевых катализаторов и предположение о равномерной блокировке всех центров поверхности, активных по отношению к водороду, атомами серы. Таким образом, полученные данные позволяют рассчитать поверхностные концентрации индивидуальных форм адсорбированного водорода на частично дезактивированной поверхности скелетного никелевого катализатора.

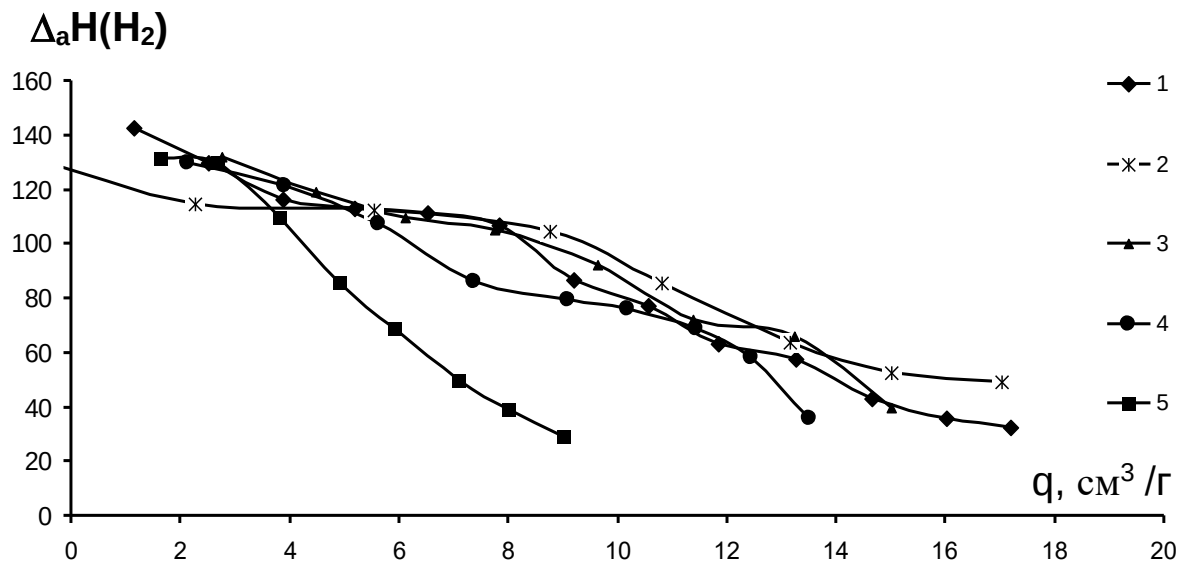


Рис. 43. Зависимости теплот адсорбции водорода поверхностью частично дезактивированного пористого никелевого катализатора из 0,01М раствора гидроксид натрия – вода от количества водорода на поверхности при различных количествах введённого сульфида натрия, ммоль(Na_2S)/г кт: 1- 0; 2 – 0,015; 3 – 0,028; 4 – 0,067; 5 – 0,093.

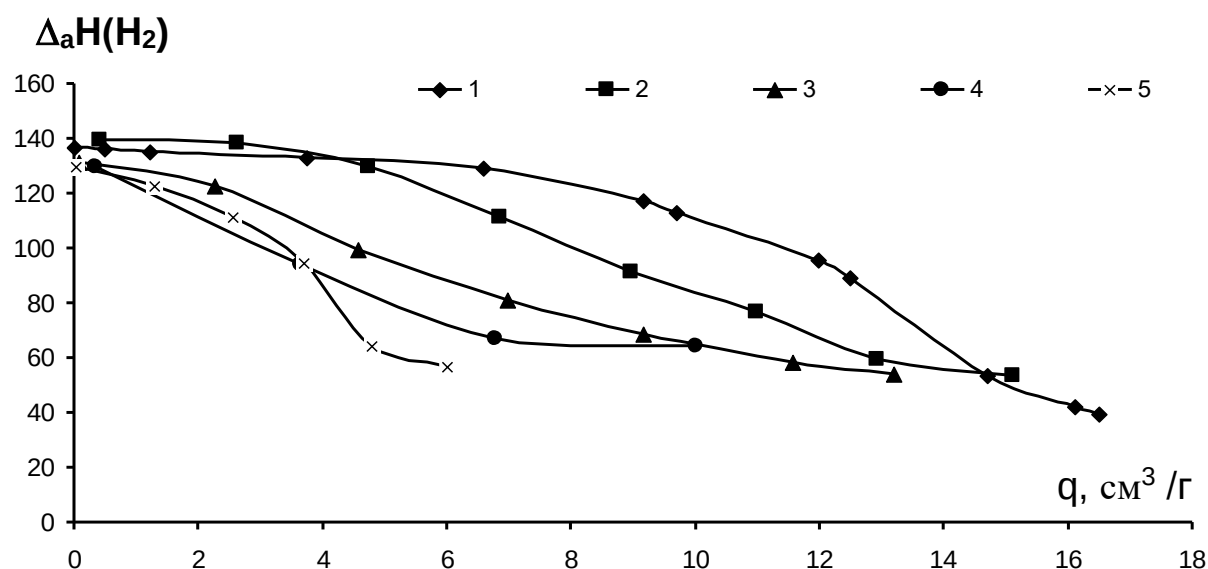


Рис. 44. Зависимости теплот адсорбции водорода поверхностью частично дезактивированного пористого никелевого катализатора из 0,1 М раствора гидроксид натрия – вода от количества водорода на поверхности при различных количествах введённого сульфида натрия, ммоль(Na₂S)/г кт: 1- 0; 2 – 0,015; 3 – 0,028; 4 – 0,067; 5 – 0,093.

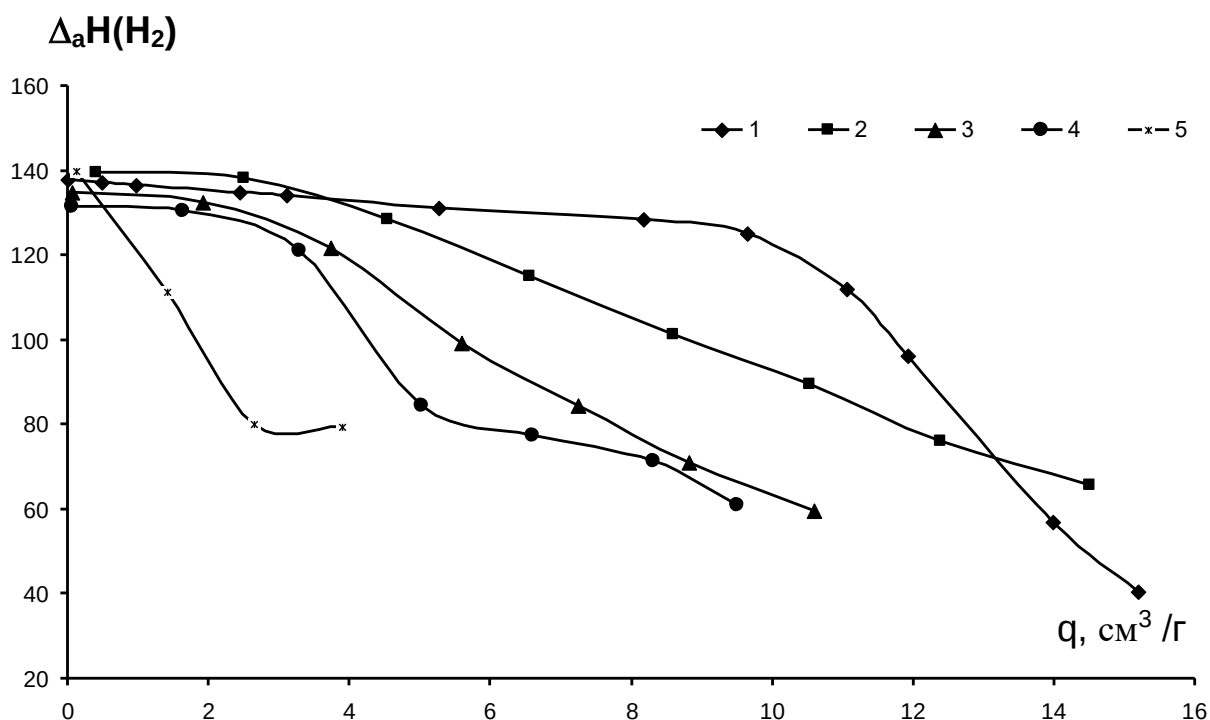


Рис. 45. Зависимости теплот адсорбции водорода поверхностью частично дезактивированного пористого никелевого катализатора из 1,0 М раствора гидроксид натрия – вода от количества водорода на поверхности при различных количествах введённого сульфида натрия, ммоль(Na₂S)/г кт: 1- 0; 2 – 0,015; 3 – 0,028; 4 – 0,067; 5 – 0,093.

Результаты адсорбционно-калориметрического эксперимента позволили также получить данные по количествам адсорбированного водорода на скелетном никелевом катализаторе, обработанном различными количествами сульфида натрия, в водных растворах гидроксида натрия различной концентрации. Результаты расчета приведены в табл. 32. По физическому смыслу значения $a_{H_2}^m$ соответствовали "общему содержанию водорода, активного в реакциях гидрогенизации, на поверхности катализатора".

Таблица 32

Количество водорода, адсорбированного на частично дезактивированном скелетном никелевом катализаторе в водных растворах гидроксида натрия

Q_{Na_2S} ммоль/г.кат.	$a_{H_2}^m$, см ³ /г.кат.		
	0,01 мольNaOH /л	0,1 мольNaOH /л	1 мольNaOH /л
0	17,2±0,3	16,5±0,3	15,2±0,3
0,025	17,0±0,3	15,1±0,3	14,5±0,3
0,05	15,0±0,3	13,2±0,2	10,6±0,2
0,1	13,5±0,3	9,0±0,2	9,5±0,2
0,15	9,0±0,2	6,0±0,1	3,9±0,1

Из данных, представленных в табл. 32, следует, что величины адсорбированного водорода на скелетном никелевом катализаторе, в зависимости от концентрации раствора гидроксида натрия и количества введенного сульфида натрия, изменяются в пределах от 0,768 до 0,174 ммоль на грамм катализатора. Наиболее высокие значения величин адсорбции водорода наблюдаются в 0,01 М NaOH в отсутствии дезактивирующего агента. Количество адсорбированного водорода падает при увеличении концентрации исследуемых растворов и при вводе в систему дезактивирующего агента. Нужно отметить, что во всех исследованных растворах величины содержания водорода на дезактивированном скелетном никелевом катализаторе близки к наиболее надежным данным литературы [22,67,68,133,238,314-316].

5.4. Термохимические характеристики процесса адсорбции водорода, связанного поверхностью частично дезактивированного скелетного никелевого катализатора

Результаты адсорбционно-калориметрического эксперимента позволяют получить основные термохимические характеристики индивидуальных форм адсорбированного водорода, а также данные по максимальной адсорбции водорода в зависимости от количества сульфида натрия, введенного в систему и степени дезактивации катализатора. По физическому смыслу максимальная адсорбция водорода совпадает с имеющимися в литературе формальными характеристиками «общего содержания» водорода в катализаторах, которые часто используются в качестве параметров адсорбционной способности поверхности переходных металлов к водороду [22,67,68,133,238,317].

На основании полученных данных также рассчитаны соотношения чисел поверхностных атомов никеля N_{is} к числу атомов адсорбированного водорода N_{ads} и серы S для различных кристаллографических граней поверхности никеля.

Соотношения чисел поверхностных атомов никеля к числу атомов N_{ads} и S для различных кристаллографических граней поверхности никеля рассчитывали, исходя из следующих теоретических положений. Согласно различным источникам [26,106,272], в зависимости от типа граней монокристалла на поверхности никеля может содержаться от $1,14 \cdot 10^{19}$ до $1,86 \cdot 10^{19}$ ат/м². Подобное различие в количестве поверхностных атомов, приходящихся на единицу площади, определяется кристаллографической ориентацией элементов поверхности. Поверхностные концентрации атомов на гранях монокристаллов скелетного никеля и активность кристаллографических элементов поверхности в реакциях гидрогенизации, по данным [26,106,272], возрастает в ряду $Me(111) > Me(100) > Me(110)$. Однако, поверхность скелетных катализаторов является крайне дефектной структурой, поэтому для анализа влияния добавок

серы на общее содержание адсорбированного водорода, по нашему мнению, следует придерживаться средних значений количества атомов никеля на поверхности, которое близко к $1,5 \cdot 10^{19}$ ат/м², и все атомы низкоиндексных граней поверхности катализатора будут равнодоступны для адсорбции водорода [106]. Результаты расчета соотношений $Ni_s:H_{ads}:S$ в исследуемых системах представлены в табл. 33.

Таблица 33

Количество адсорбированного водорода и соотношение поверхностных атомов никеля, водорода и серы на частично дезактивированном скелетном никеле в растворах гидроксида натрия различной концентрации

Количество введенного Na_2S , ммоль/г кат.	$a_{H_2}^m$, см ³ /г.кат.	$Ni_s:H_{ads}:S$ Ni (111)	$Ni_s:H_{ads}:S$ Ni (100)	$Ni_s:H_{ads}:S$ Ni (110)	$Ni_s:H_{ads}:S$ Ni(сред.)
1	2	3	4	5	6
0,01 моль NaOH /л					
0,000	17,2±0,3	1 : 0,59:0	1 : 0,59:0	1 : 0,59:0	1 : 0,59:0
0,025	17,0±0,3	1:0,58:0,009	1:0,58:0,01	1:0,58:0,01	1 : 0,58:0,01
0,050	15,0±0,3	1:0,51:0,027	1: ,51:0,03	1:0,51:0,04	1:0,51:0,03
0,100	13,5±0,3	1:0,46:0,04	1:0,46:0,05	1:0,46:0,07	1:0,46:0,05
0,150	9,0±0,2	1 : 0,31:0,06	1:0,31:0,07	1:0,31:0,01	1:0,31:0,07
0,200	0	1:0:0,08	1:0:0,09	1:0:0,13	1:0:0,1
0,10 моль NaOH /л					
0,000	16,5±0,3	1:0,56:0	1:0,56:0	1:0,56:0	1:0,56:0
0,025	15,1±0,3	1:0,52:0,009	1:0,52:0,01	1:0,52:0,01	1:0,52:0,01
0,050	13,2±0,2	1:0,45:0,027	1:0,45:0,03	1:0,45:0,04	1:0,45:0,03
0,100	9,0±0,2	1:0,31:0,04	1:0,31:0,05	1:0,31:0,07	1:0,31:0,05
0,150	6,0±0,1	1:0,20:0,06	1:0,20:0,07	1:0,20:0,01	1:0,20:0,07
0,200	0	1:0:0,08	1:0:0,09	1:0:0,13	1:0:0,1
1,0 моль NaOH /л					
0,000	15,2±0,3	1:0,52:0	1:0,52:0	1:0,52:0	1:0,52:0
0,025	14,5±0,3	1:0,50:0,009	1:0,50:0,01	1:0,50:0,01	1:0,50:0,01
0,050	10,6±0,2	1:0,36:0,027	1:0,36:0,03	1:0,36:0,04	1:0,36:0,03
0,100	9,5±0,2	1:0,32:0,04	1:0,32:0,05	1:0,32:0,07	1:0,32:0,05
0,150	3,9±0,1	1:0,13:0,06	1:0,13:0,07	1:0,13:0,01	1:0,13:0,07
0,200	0	1:0:0,08	1:0:0,09	1:0:0,13	1:0:0,1
Вода					
0,000	19.04±0.40	1:0,65:0	1:0,65:0	1:0,65:0	1:0,65:0
0,025	17.2±0.4	1:0,59:0,009	1:0,59:0,009	1:0,59:0,009	1:0,59:0,009
0,050	14,3±0.2	1:0,50:0,027	1:0,50:0,027	1:0,50:0,027	1:0,50:0,027

1	2	3	4	5	6
0,100	11,2±0.2	1:0,39:0,04	1:0,39:0,04	1:0,39:0,04	1:0,39:0,04
0,150	9,8±0.2	1:0,32:0,06	1:0,32:0,06	1:0,32:0,06	1:0,32:0,06
0,200	0	1:0:0,08	1:0:0,09	1:0:0,13	1:0:0,1

Приведенные в табл. 33 значения величин максимальной адсорбции водорода в исследуемых растворителях, в отсутствии дезактивирующего эффекта, полностью согласуются с наиболее надежными данными литературы [22,67,68,133,238,317,318]. Согласно ряду работ [22,67,68], с ростом pH возрастает энергия связи адсорбирующегося водорода с активными центрами поверхности катализатора, увеличивается доля прочносвязанных форм водорода на поверхности. Снижение величин «общего содержания» водорода в пористом никеле с ростом pH очевидно вызвано участием гидроксид-ионов в поверхностных реакциях гетеролитического распада, в частности, их взаимодействием с молекулярными формами водорода.

Приведенные соотношения $Ni_s:H_{ads}:S$ во всех исследуемых системах имеют значения меньше единицы. Это косвенно подтверждает факт протекания процесса адсорбции в мономолекулярном слое. При дезактивации поверхности катализатора сульфид-ионами соотношение $Ni_s:H_{ads}$ снижается, однако, увеличение концентрации растворов гидроксида натрия оказывает однотипное действие на величины максимальной адсорбции.

Значения «общего содержания» водорода в скелетном никелевом катализаторе необходимы при обработке результатов адсорбционно-калориметрического эксперимента. Степень заполнения поверхности рассчитывалась как отношение текущей величины адсорбции водорода a_{H_2} к максимально возможной ее величине при данной степени дезактивации катализатора $a_{H_2}^m$. Сопоставляя данные рис.43-45 стр. 78,79, и данные табл.33, можно рассчитать теплоты адсорбции водорода $\Delta_a H(H_2)$ на пористом никеле из водных растворов гидроксида натрия в широком интервале степеней заполнения поверхности водородом θ_{H_2} и при различных количествах введенного сульфида

натрия. Данные зависимости, приведенные на рис. 46-48, позволяют обсуждать влияние концентрации раствора гидроксида натрия и дезактивации скелетного никеля на термохимические характеристики адсорбции водорода в исследуемых системах.

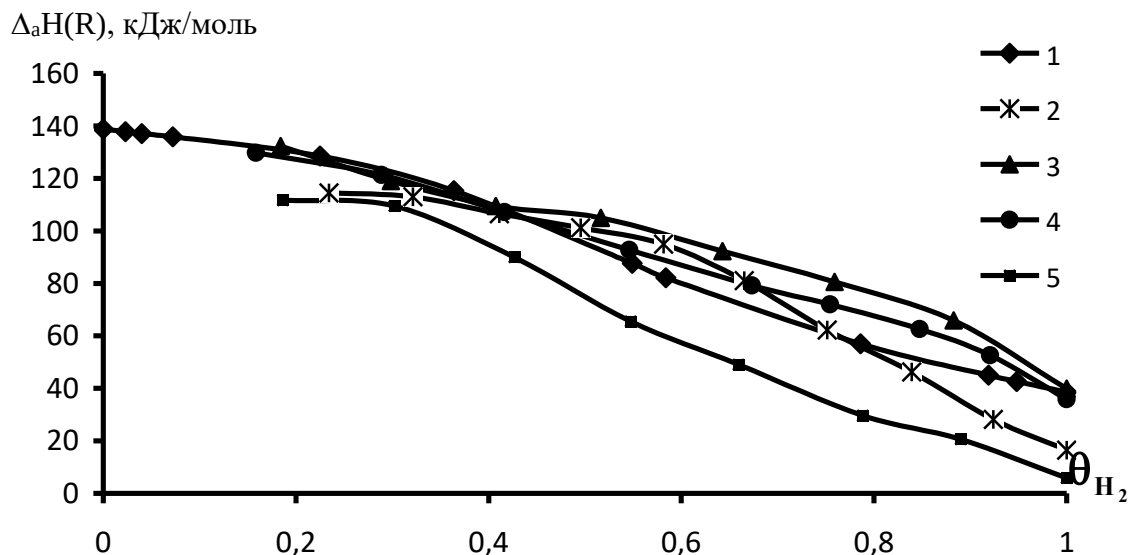


Рис. 46 Зависимости теплот адсорбции водорода поверхностью частично дезактивированного пористого никелевого катализатора из 0,01М раствора гидроксида натрия – вода от степени заполнения поверхности водородом при различных количествах введённого сульфида натрия, ммоль(Na_2S)/г кт: 1-0; 2-0,025; 3-0,050; 4-0,100; 5-0,150.

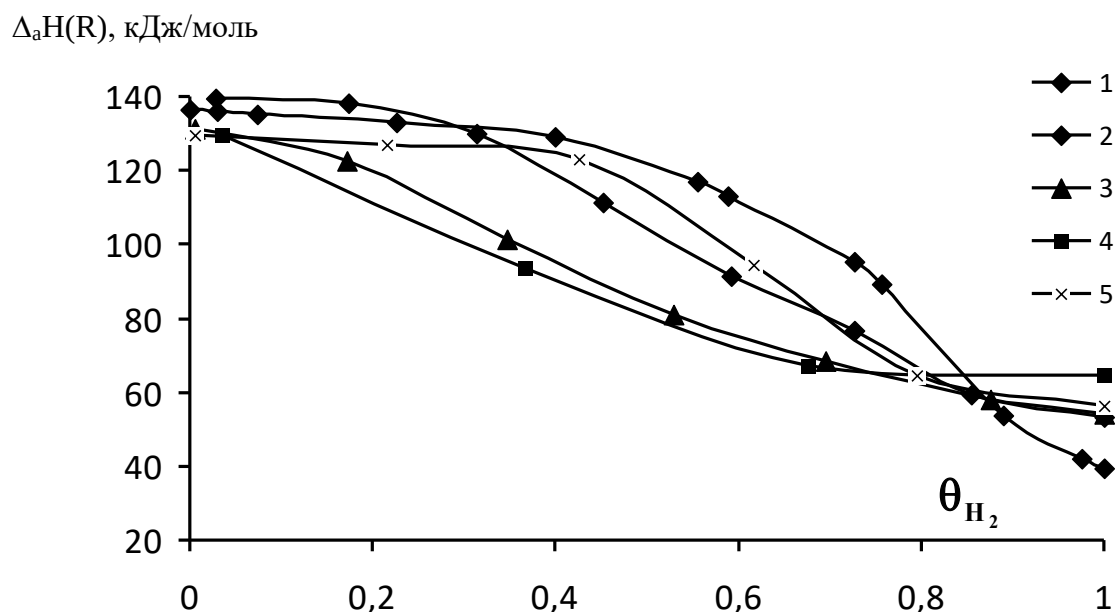


Рис. 47 Зависимости теплот адсорбции водорода поверхностью частично дезактивированного пористого никелевого катализатора из 0,1М раствора гидроксида натрия – вода от степени заполнения поверхности водородом при различных количествах введённого сульфида натрия, ммоль(Na_2S)/г кт: 1-0; 2-0,025; 3-0,050; 4-0,100; 5-0,150.

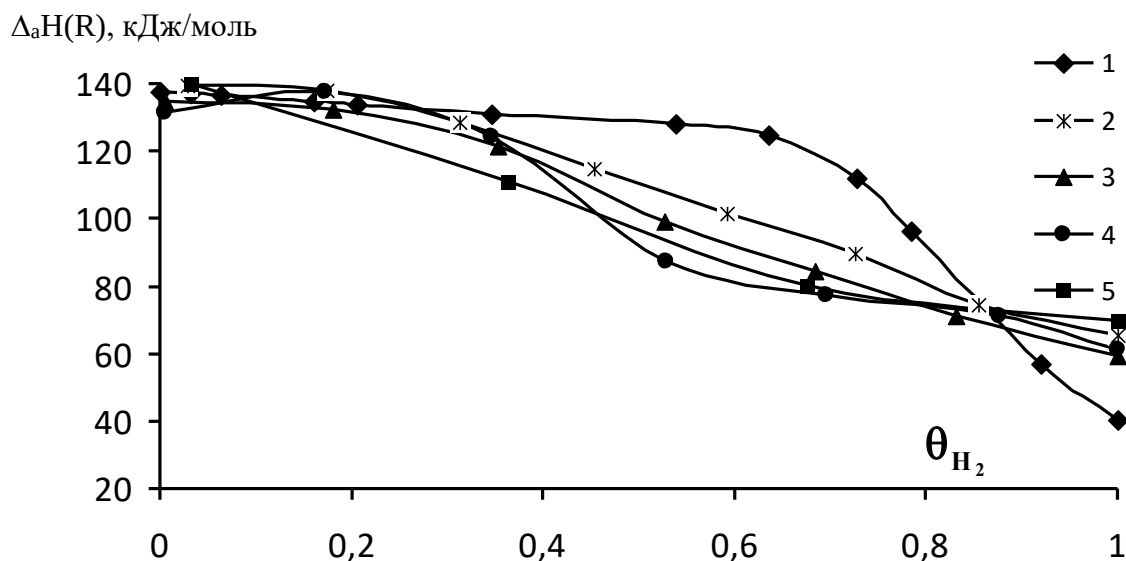


Рис. 48 Зависимости теплот адсорбции водорода поверхностью частично дезактивированного пористого никелевого катализатора из 1М раствора гидроксид натрия – вода от степени заполнения поверхности водородом при различных количествах введённого сульфида натрия, ммоль(Na_2S)/г кт: 1-0; 2-0,025; 3-0,050; 4-0,100; 5-0,150.

Функции распределения водорода по теплотам адсорбции рассчитывались из экспериментальных зависимостей, приведенных на рис. 46-48, по уравнению:

$$F[\Delta_a H(H_2)] = \frac{\partial[\theta_{H_2}]}{\partial[\Delta_a H(H_2)]} \quad (35)$$

Расчет проводили с использованием сглаживающих и интерполирующих сплайн-функций, и далее проводили операцию численного дифференцирования полученного массива сплайн-интерполированных данных в узких интервалах изменений теплот адсорбции по уравнению (35). Такая схема обработки дает возможность получить функции, характеризующие распределение адсорбированного водорода по теплотам адсорбции в заданном коридоре погрешностей адсорбционно-калориметрического эксперимента. Полученные зависимости представлены на рис. 49-51.

Данные рис. 49-51 свидетельствуют о том, что при начальных степенях заполнения поверхности ($\theta_{H_2} \rightarrow 0$), теплоты адсорбции водорода лежат в пределах

130-140 кДж/моль, а при высоких степенях заполнения поверхности водородом ($\theta_{H_2} \rightarrow 1$), составляют от 10 до 80 кДж/моль.

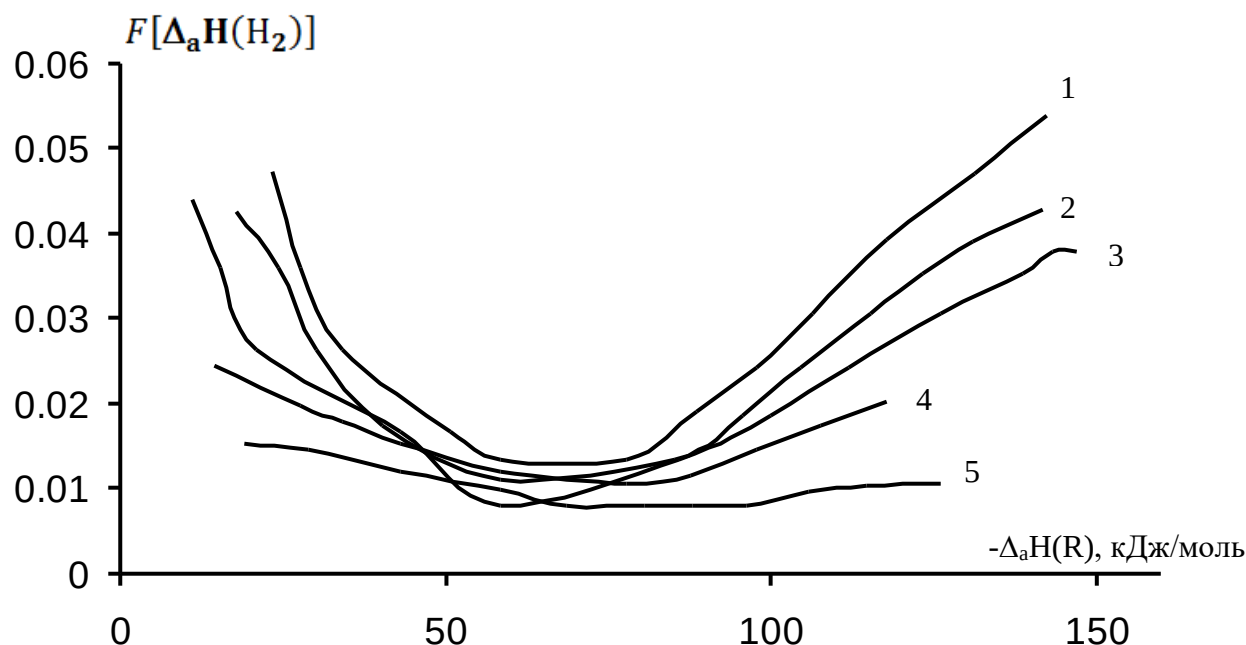


Рис. 49 Функции распределения водорода, адсорбированного на поверхности пористого никеля по теплотам адсорбции водорода из 0,01М раствора гидроксид натрия – вода при различных количествах введённого сульфида натрия, ммоль(Na_2S)/г кт: 1-0; 2-0,025; 3-0,050; 4-0,100; 5-0,150.

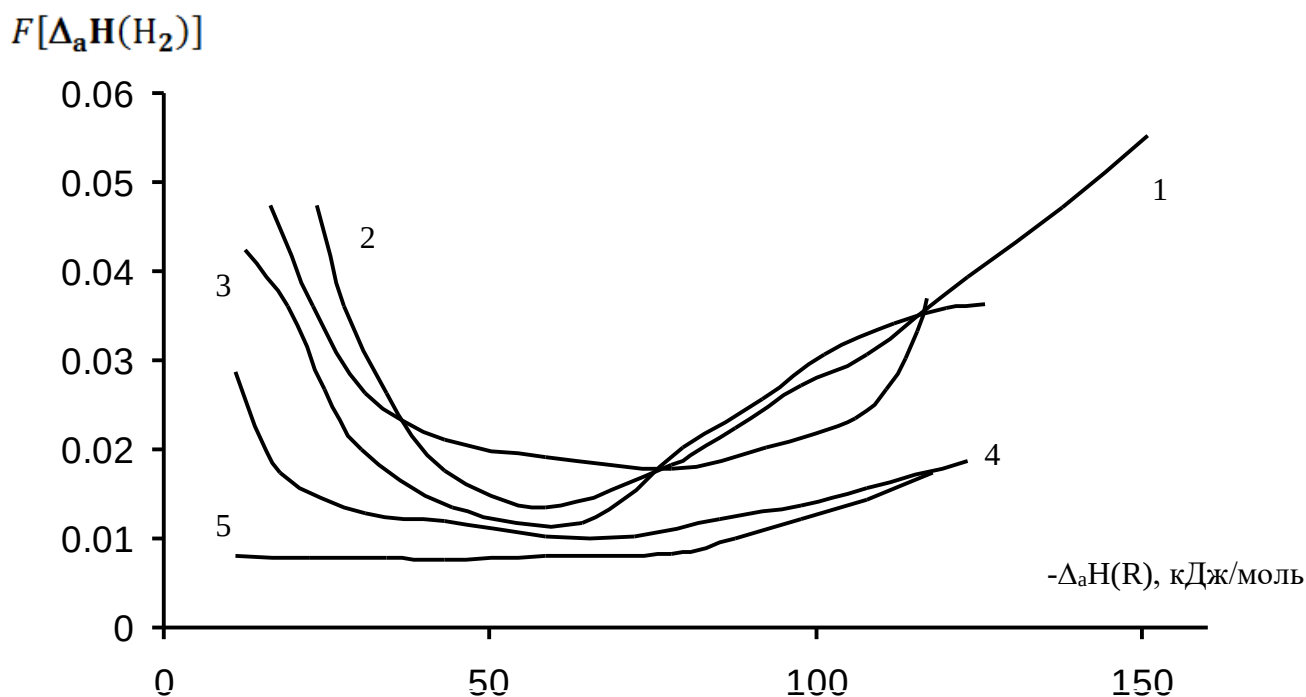


Рис. 50 Функции распределения водорода, адсорбированного на поверхности пористого никеля по теплотам адсорбции водорода из 0,1М раствора гидроксид натрия – вода при различных количествах введённого сульфида натрия, ммоль(Na_2S)/г кт: 1-0; 2-0,025; 3-0,050; 4-0,100; 5-0,150.

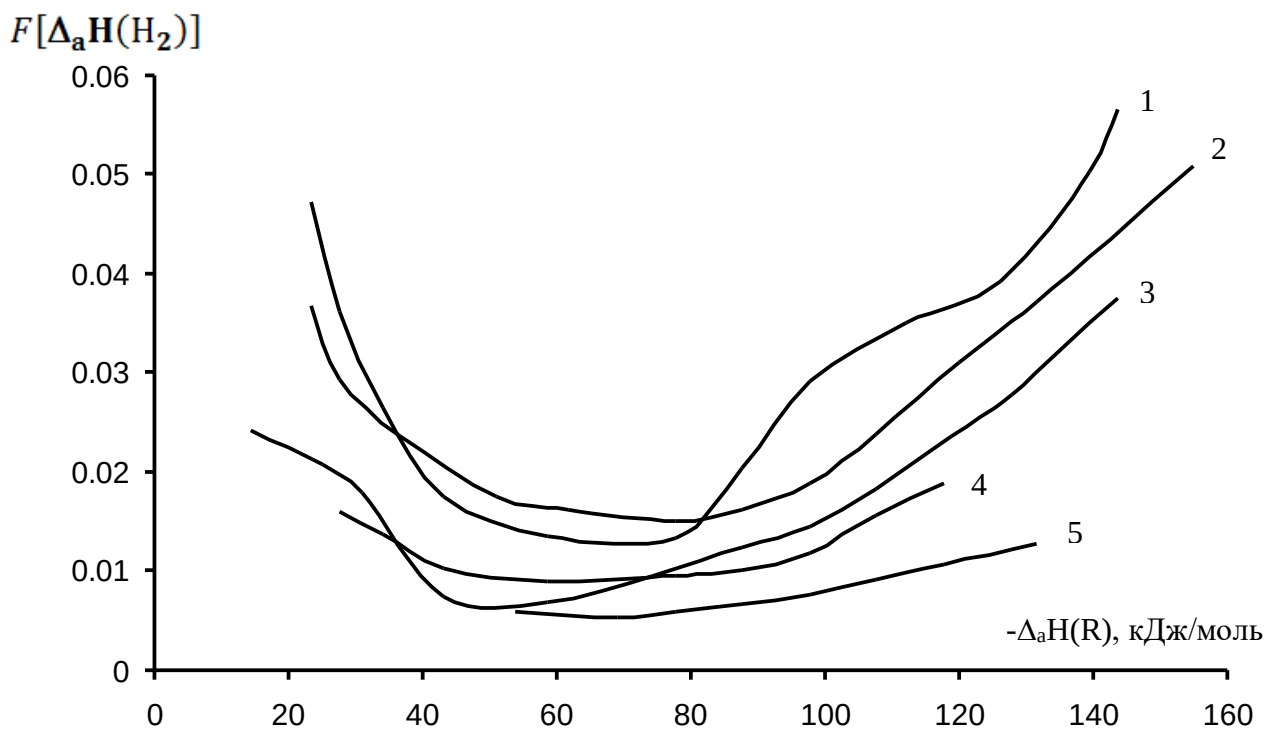


Рис. 51 Функции распределения водорода, адсорбированного на поверхности пористого никеля по теплотам адсорбции водорода из 1М раствора гидроксид натрия – вода при различных количествах введённого сульфида натрия, ммоль(Na_2S)/г кт: 1-0; 2-0,025; 3-0,050; 4-0,100; 5-0,150.

Интервал изменения теплот адсорбции при определенной степени заполнения поверхности сложным образом зависит как от концентрации гидроксида натрия в растворе, так и от количества сульфида натрия введенного в систему. Значительное изменение теплот адсорбции с ростом степени заполнения в исследуемых растворителях подтверждает вывод о том, что характер энергетической неоднородности поверхности катализатора определяется составом растворителя [22,26,133,238], из представленных зависимостей видно, что наиболее существенное влияние среды проявляется в области средних степеней заполнения. Полученные данные хорошо согласуются с результатами целого ряда работ [22,26,27,29,31,62,67,69,83,84,87,88,106,111,133,269,275,318].

Из зависимостей, приведенных на рис. 49-51, следует, что в водных растворах гидроксида натрия характер зависимостей теплот адсорбции водорода от степени заполнения поверхности слабо изменялся с ростом степени дезактивации катализатора. Максимальное влияние дезактивации наблюдалось

при первоначальном введении растворов сульфида натрия в систему, дальнейшее увеличение его концентрации не приводило к значительному изменению характера зависимости.

Из данных, представленных на рис. 49-51, можно сделать вывод о присутствии на поверхности катализатора относительно большого количества двух форм адсорбированного водорода с теплотами адсорбции 10-80 и 120-150 кДж/моль. В отсутствии дезактивирующего эффекта интервал распределения водорода по теплотам адсорбции практически одинаков во всех исследуемых растворах, что косвенно указывает на существование на поверхности катализатора одних и тех же форм водорода. При введении даже незначительные количеств сульфид-иона в систему, не зависимо от концентрации гидроксида натрия, существенно изменяется вид функций распределения водорода по теплотам адсорбции. Так, уже при введении 0,025 ммоль сульфида натрия на грамм катализатора наблюдается снижение теплот адсорбции как молекулярных, так и атомарных форм адсорбированного водорода. Дальнейшее увеличение степени дезактивации катализатора приводит к резкому уменьшению доли всех индивидуальных форм адсорбированного водорода и более сложному характеру изменения теплот адсорбции водорода во всем интервале степеней заполнения во всех исследуемых растворах.

Концентрация водных растворов гидроксида натрия также оказывает влияние на количество и долевое распределение форм адсорбированного водорода. Нужно отметить, что вид функций распределения адсорбированного водорода в исследуемых растворах, в отсутствии дезактивирующего агента, не противоречит данным литературы. Однако, с ростом степени дезактивации поверхности катализатора характер функций распределения становится достаточно сложным. Очевидно, что данный эффект связан с особенностями удаления индивидуальных форм адсорбированного водорода в ходе процесса дезактивации.

Полученные зависимости можно объяснить с известных позиций, обсуждаемых в работах [22,26]. Действие растворителя на закономерности

протекания различных жидкофазных физико-химических процессов вероятно связано с изменением донорно-акцепторных и кислотно-основных свойств среды. Результаты калориметрических исследований свидетельствуют о том, что влияние рН среды на термохимические характеристики процессов адсорбции водорода на металлах и катализаторах гидрогенизации заключалось в количественном перераспределении индивидуальных форм адсорбированного водорода, вызванном гетеролитическим распадом молекулярных форм и химическими реакциями, протекающими в адсорбционном слое с участием ионов H^+ и OH^- объемной фазы.

Проведение адсорбционно-калориметрического измерения величин адсорбции водорода в воде с использованием в качестве обезводораживающего агента малеата натрия сопряжено с резким изменением водородного показателя среды, что сопровождается соответствующими тепловыми эффектами и значительно затрудняет проведения измерений. В связи с этим величины адсорбции отдельных форм водорода и тепловые эффекты находились из данных термического анализа. На рис. 52-55 представлены данные ТГА и ДТА для скелетного никелевого катализатора, насыщенного водородом и после введения в систему обезводораживающего агента. Основные тепловые эффекты процесса десорбции водорода отмечаются при температурах не выше 450 К. При температурах выше 450 К наблюдается увеличение массы навески катализатора за счет окисления никеля кислородом, который содержался в инертном газе как примесь.

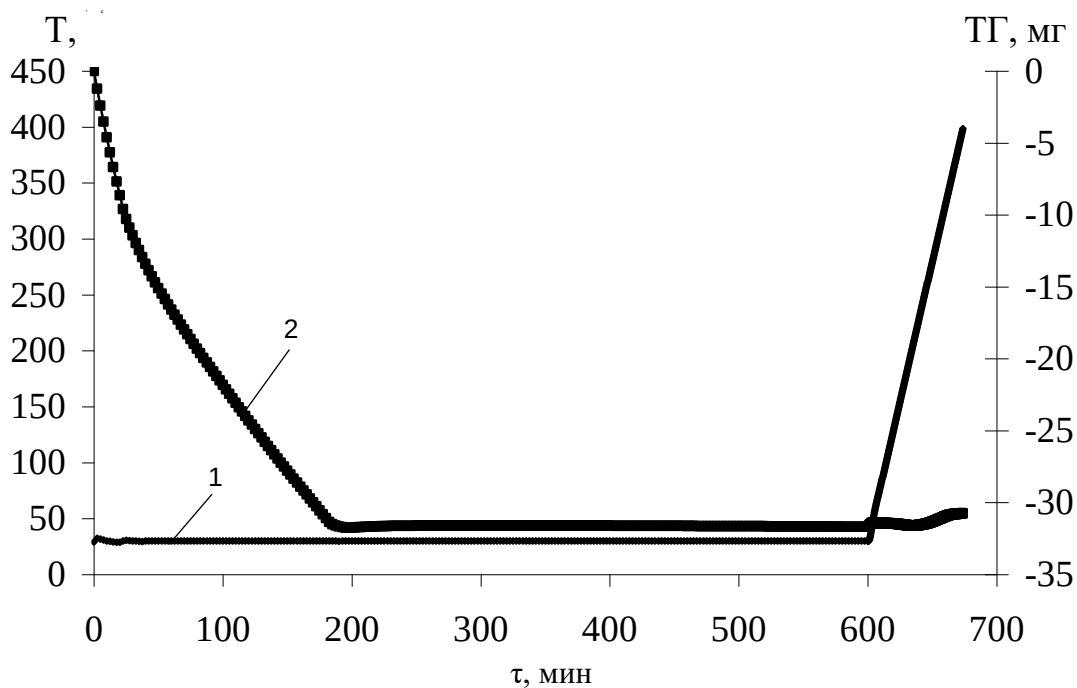


Рис. 52. Данные термогравиметрического анализа системы вода – катализатор насыщенный водородом: 1 - температурная кривая; 2 - кривая термогравиметрического анализа.

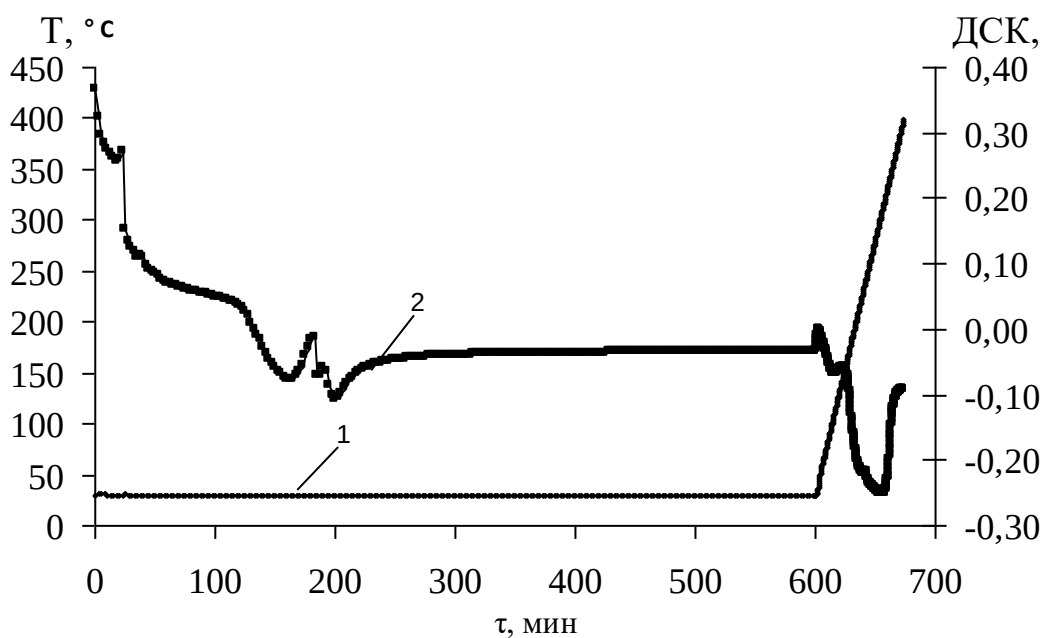


Рис. 53. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии процесса десорбции водорода, система вода – катализатор насыщенный водородом. 1 - температурная кривая; 2 – кривая дифференциальной сканирующей калориметрии.

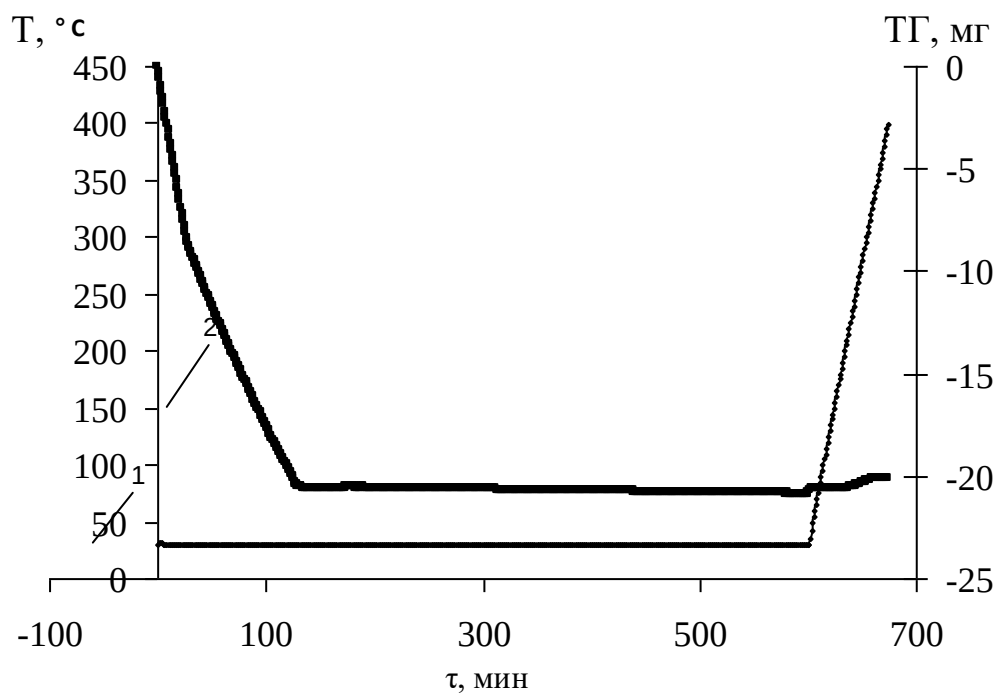


Рис. 54. Данные термогравиметрического анализа системы вода – катализатор после обезводораживания: 1 - температурная кривая; 2 - кривая термогравиметрического анализа.

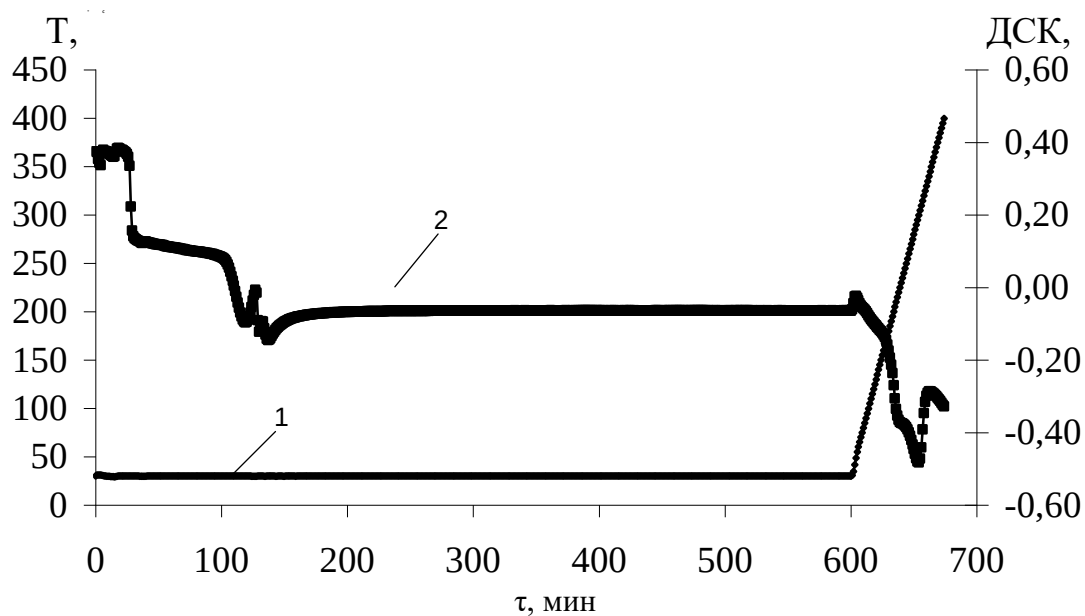


Рис. 55. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии процесса десорбции водорода, система вода – катализатор после обезводораживания.

1 - температурная кривая; 2 - кривая дифференциальной сканирующей калориметрии.

Таким образом, результаты исследований закономерностей адсорбции водорода в использованных растворах в целом хорошо согласуются с данными литературы [22,26,27,29,31,62,67,69,106,111,133,269,275]. Рост степени дезактивации поверхности, изменяя общее количество адсорбированного водорода, не приводил к существенному изменению характера влияния рН на долевое распределение индивидуальных форм. Характер зависимостей теплот адсорбции водорода от степени заполнения поверхности и функции распределения адсорбированного водорода подтверждают вывод о том, что дезактивация катализатора путем ввода в систему определенных количеств каталитического яда изменяет поверхностные концентрации индивидуальных форм адсорбированного водорода. Данные зависимости могут служить основой для расчета поверхностных адсорбционных равновесий индивидуальных форм водорода, реализующихся в реакциях гидрогенизации.

5.5. Термохимические характеристики процесса десорбции водорода, связанного поверхностью нанесенных никелевых катализаторов

Адсорбционно-калориметрический метод исследования закономерностей адсорбции водорода на катализаторах гидрогенизации невозможно применить для исследования нанесенных никелевых катализаторов. Величины адсорбции водорода на нанесенных никелевых катализаторах, как реакционноспособного, так и общее содержание, значительно меньше по сравнению со скелетным никелем. Величины адсорбции реакционноспособного водорода на исследуемых в работе нанесенных никелевых катализаторах, измеренные по методике, описанной в Главе II п. 2,6 стр. 113, представлены в табл. 34

Активность скелетного и нанесенного на силикагель никелевого катализатора, и максимальные величины адсорбции из воды водорода, активного в реакции восстановления кратных углеродных связей

Катализатор	Величины адсорбции, см ³ /г. кат	Активность катализатора*, см ³ (H ₂)·с ⁻¹ ·г(Ni)
Скелетный никель	3.9±0.2 8.4±0.2 19.04±0.4[287]	4.1±0.1
#1-1	0.47**	4.5±0.1
#2-2	0.35**	2.8±0.1

* - реакция восстановления диэтилового эфира малеиновой кислоты в воде;

** - измерено по методике химического обезводораживания, с учетом адсорбции органического агента [63].

Величины адсорбции водорода на нанесенных никелевых катализаторах, данные табл. 34, в 10 раз меньше чем на скелетном никеле. Полученный в работе комплекс данных величин адсорбции и кинетических исследований позволяют утверждать, что индивидуальные формы водорода имеют различную реакционную способность при восстановлении кратных углеродных связей. Скорости реакций восстановления ДЭМК на скелетном никеле и нанесенных никелевых (#1) катализаторах практически равны, при значительных отличиях адсорбционной способности последних по отношению к реакционноспособному водороду.

С помощью комплекса термического анализа проведено исследование десорбции водорода, связанного поверхностью катализатора в воде. Первичные результаты термического анализа (ТГ и ДТА) представлены на рис. 56–59.

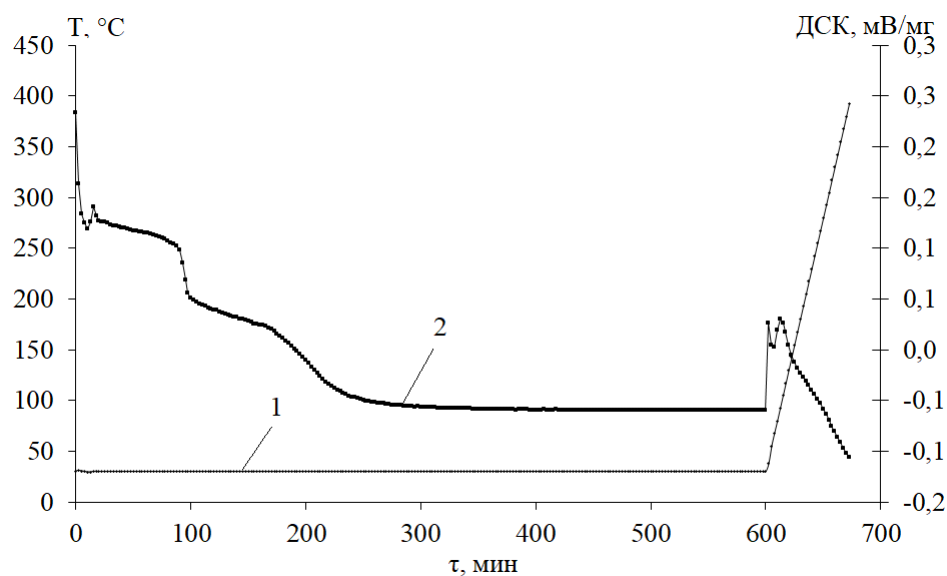


Рис. 56. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии процесса десорбции водорода, система вода – катализатор, образец #1-1. 1 - температурная кривая; 2 – кривая дифференциальной сканирующей калориметрии.

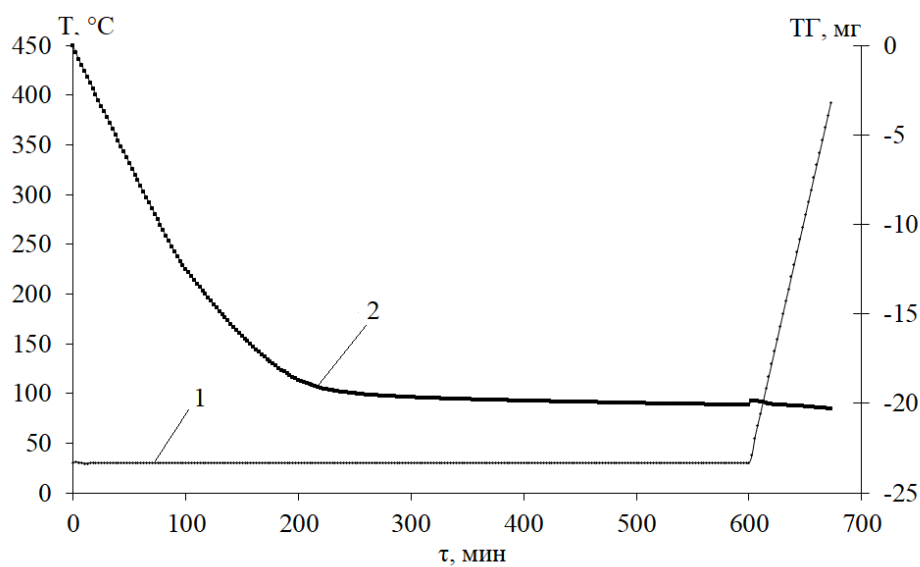


Рис. 57. Данные термогравиметрического анализа системы вода – катализатор, образец #1-1. 1 - температурная кривая; 2 - кривая термогравиметрического анализа.

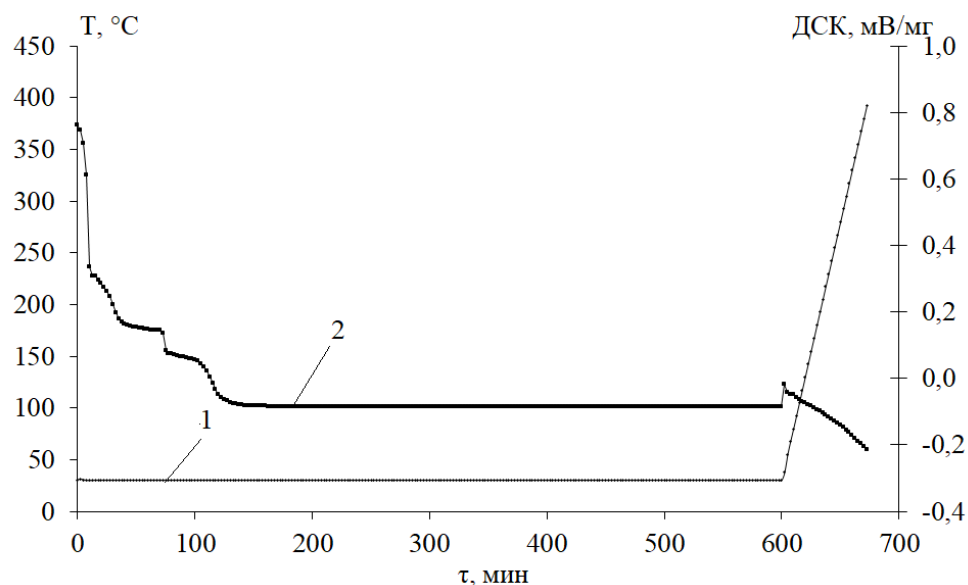


Рис. 58. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии процесса десорбции водорода, система вода – катализатор, образец #2-2. 1 - температурная кривая; 2 – кривая дифференциальной сканирующей калориметрии.

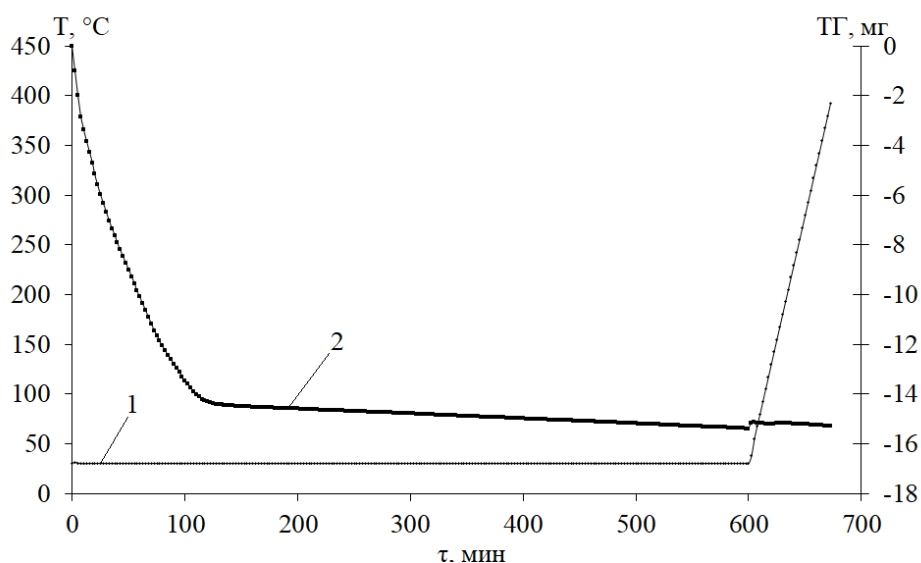


Рис. 59. Данные термогравиметрического анализа системы вода – катализатор, образец #2-2. 1 - температурная кривая; 2 - кривая термогравиметрического анализа.

Экспериментальные данные позволяют утверждать, что на поверхности нанесённого катализатора существуют как минимум две формы адсорбированного реакционно-способного водорода, с температурой десорбции

303 К. Подобный анализ скелетного никелевого катализатора с помощью комплексного термического анализа и масс-спектрометрии позволил определить три формы адсорбированного водорода с температурами десорбции 303, 373 и 450 К. Полученные экспериментальные данные позволяют утверждать, что на поверхности нанесенных никелевых катализаторов присутствуют в основном молекулярные слабосвязанные формы водорода. Высокие активности нанесенных катализаторов можно объяснить большей степенью использования поверхности, и кроме того подобные закономерности хорошо согласуются с данными [26] о реакционной способности молекулярных форм адсорбированного водорода в реакциях восстановления кратных углеродных связей.

ГЛАВА VI

Влияние условий проведения реакций гидрогенизации на кинетические закономерности процесса жидкофазного восстановления кратных связей «углерод-углерод» и нитрогруппы

6.1. Кинетические закономерности жидкофазного восстановления кратных связей «углерод-углерод» и нитрогруппы на скелетном никелевом катализаторе

6.1.1. Кинетика реакций гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия на частично дезактивированном скелетном никелевом катализаторе при атмосферном давлении водорода

С помощью описанных в Главе II (п. 2,4 на стр. 96) методик были получены кинетические кривые гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия на скелетном никелевом катализаторе, в том числе, с различной степенью дезактивации, в водных растворах гидроксида натрия. На рис. 60-64 приведены зависимости скорости гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия от количества поглощенного водорода.

Степень завершенности процесса α рассчитывали по уравнению:

$$\alpha = V_i / V_{\text{общ}} \quad (36)$$

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

Скорость реакции,
 $\text{см}^3 \text{H}_2/\text{мин} \times \text{г кат}$

207

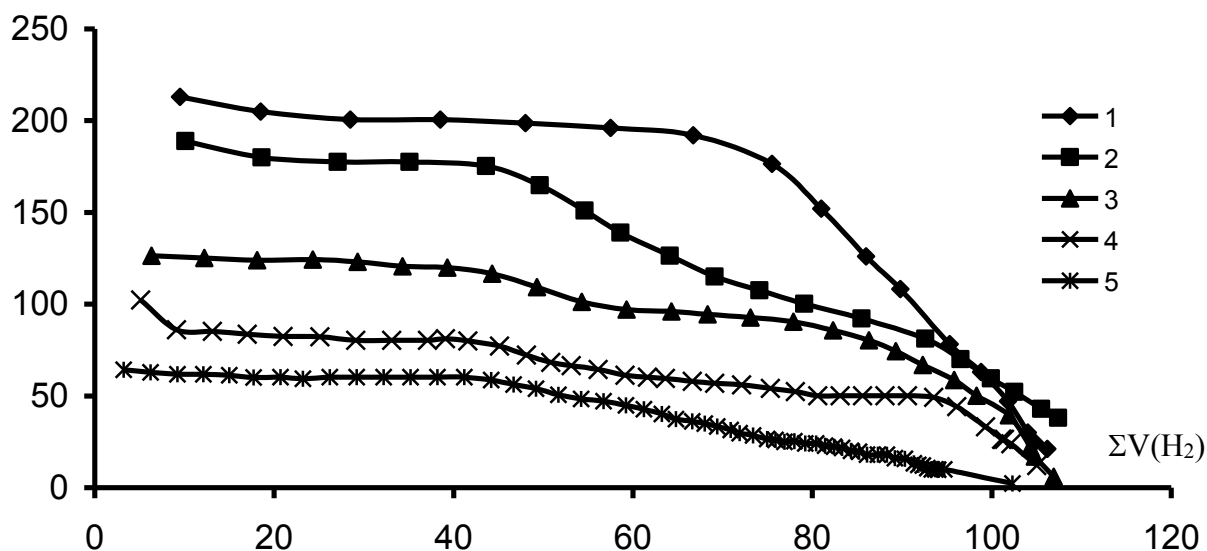


Рис. 60. Зависимости скорости реакции жидкофазной гидрогенизации малеата натрия в растворе гидроксида натрия 0,01 М от количества поглощенного водорода, с концентрациями вводимого сульфида натрия, ммоль(Na_2S)/г кт: 1-0; 2-0,025; 3-0,050; 4-0,100; 5-0,150.

Скорость реакции,
 $\text{см}^3 \text{H}_2/\text{мин} \times \text{г кат}$

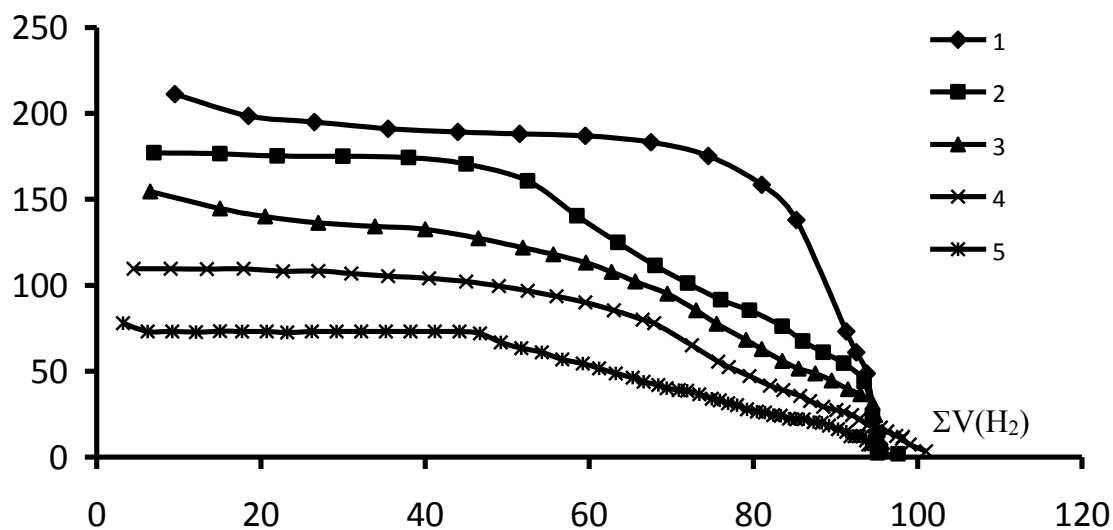


Рис. 61. Зависимости скорости реакции жидкофазной гидрогенизации малеата натрия в растворе гидроксида натрия 0,1 М от количества поглощенного водорода, с концентрациями вводимого сульфида натрия, ммоль(Na_2S)/г кт: 1-0; 2-0,025; 3-0,050; 4-0,100; 5-0,150;

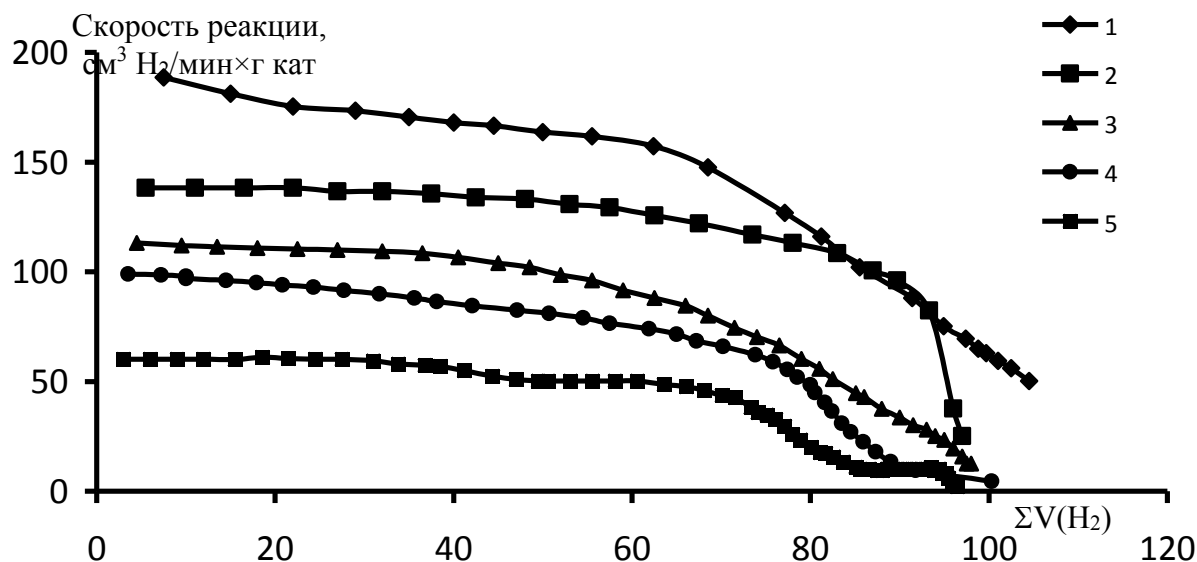


Рис. 62. Зависимости скорости реакции жидкофазной гидрогенизации малеата натрия в растворе гидроксида натрия 1 М от количества поглощенного водорода, с концентрациями вводимого сульфида натрия, ммоль(Na_2S)/г кт: 1-0; 2-0,025; 3-0,050; 4-0,100; 5-0,150.

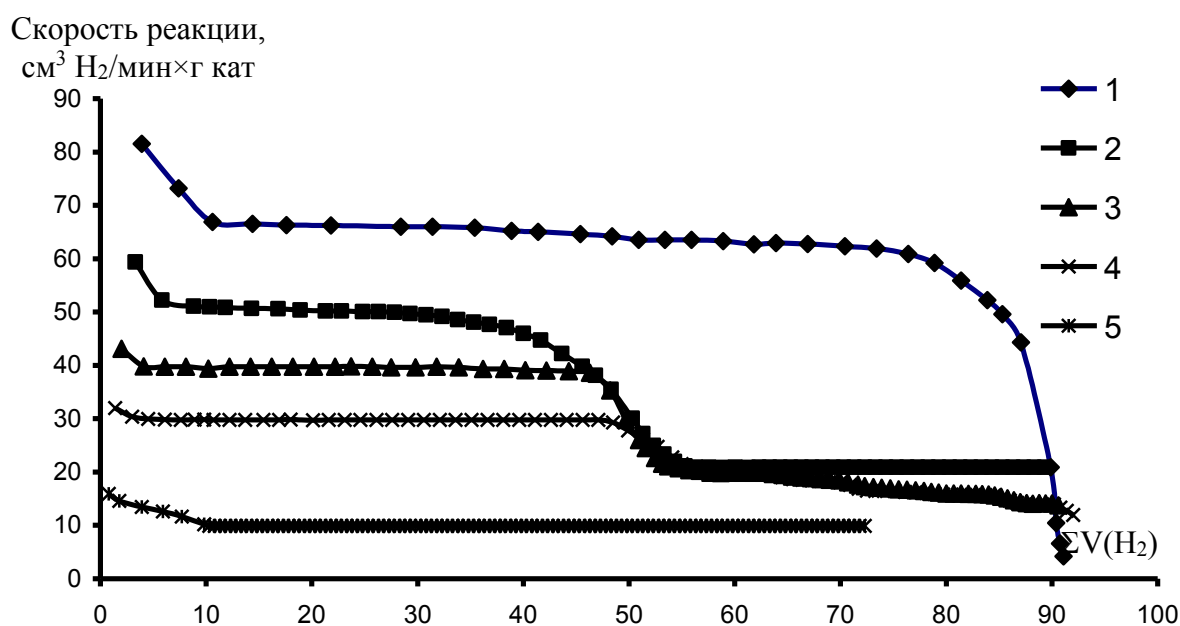


Рис. 63. Зависимости скорости реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитрофенолята натрия в растворе гидроксида натрия 0,01 М от количества поглощенного водорода, с концентрациями вводимого сульфида натрия, ммоль(Na_2S)/г кт: 1-0; 2-0,025; 3-0,050; 4-0,100; 5-0,150.

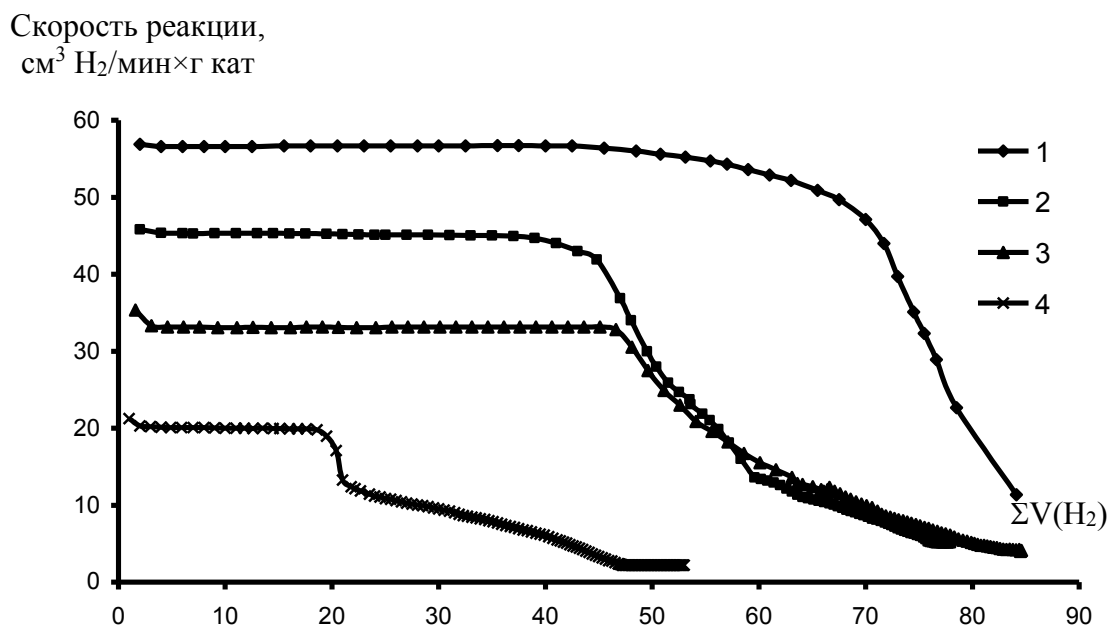


Рис. 64. Зависимости скорости реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитрофенолята натрия в растворе гидроксида натрия 0,1 М от суммарного количества поглощенного водорода, с концентрациями вводимого сульфида натрия, ммоль(Na_2S)/г кт: 1-0; 2-0,025; 3-0,050; 4-0,100.

Данные, представленные на рис. 60-64, свидетельствуют о том, что введение сульфида натрия в состав жидкой фазы значительно снижает скорость реакции гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия газообразным водородом, при этом характер кинетических закономерностей не меняется.

В табл. 35 приведены порядки реакции гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия в данных условиях при степенях превращения от 0,05 до 0,5.

Таблица 35

Порядки реакции гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия на частично дезактивированном скелетном никеле в водных растворах гидроксида натрия различной концентрации

Концентрация NaOH, моль/л	Количество введенного Na_2S , ммоль/г кат.				
	0	0,025	0,05	0,10	0,15
	Малеат натрия				
1	2	3	4	5	6
0.01	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
0.1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
1.0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1

1	2	3	4	5	6
	4-нитрофенолят натрия				
0.01	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
0.1	0,0	0,0	0,1	0,0	-
1.0	0,0	-	-	-	-

Как следует из данных табл. 35, увеличение количества вводимого сульфида натрия не влияло на порядок реакции, который оставался постоянным и близким к нулевому. Данный факт косвенно свидетельствует о том, что стехиометрический механизм протекающих процессов и участие в реакции различных форм адсорбированного водорода не меняется при введении в каталитическую систему сульфида натрия.

Полученные данные, характеризующие активность частично дезактивированного никелевого катализатора, в реакциях гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия при низких степенях превращения, представлены в табл. 36, и 14 стр. 134.

Таблица 36

Активность частично дезактивированного скелетного никелевого катализатора в реакции гидрогенизации 4-нитрофенолята натрия в водных растворах гидроксида натрия различной концентрации

Количество введенного Na_2S , ммоль/г кат.	Активность γ_n , $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{мин} \cdot \text{г.кат}$	k_n с^{-1}
0,01 моль NaOH /л		
0,000	65±3	302±15
0,025	49±2	230±11
0,050	40±2	186±9
0,100	30±1	139±7
0,150	10±0,5	49±3
0,200	-	-
0,1 моль NaOH /л		
0,000	56±3	292±15
0,025	45±2	235±12
0,050	34±2	177±9
0,100	15±1	78±4
0,150	-	-
0,200	-	-
1 моль NaOH /л		
0,000	40±2	248±13

Как следует из данных табл.36, и 14 стр. 134, кинетическая активность скелетного никелевого катализатора определяется не только количеством введенного дезактивирующего агента, но и составом исследуемых растворов. Данный факт, прежде всего, можно объяснить частичной блокировкой поверхности катализатора сульфид-ионами и перераспределением индивидуальных форм адсорбированного водорода под действием растворов гидроксида натрия [133]. Для корректной интерпретации полученных данных следует определить количественные соотношения между формами адсорбированного водорода в исследуемых средах.

Результаты проведенных исследований влияния дезактивации скелетного никелевого катализатора на кинетические характеристики реакций гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия, представленные в табл.36, и 14 стр. 134, дают возможность проводить совместный анализ влияния степени дезактивации на активность катализатора и скорость реакции на поверхности катализатора. В связи с тем, что удельное количество введенного сульфида натрия, приведенное на единицу массы катализатора, во всех сериях опытов сохранялось одинаковым, а наблюдаемая скорость и константы скорости сложным образом зависели от концентрации растворов гидроксида натрия и степени дезактивации, было предложено характеризовать степень дезактивации катализатора количеством сульфид-ионов, связанных поверхностью, или долей свободной от сульфид-ионов активной поверхности катализатора.

Корректность такого расчета подтверждает вывод о том, что сульфид-ионы необратимо связывается с поверхностью катализатора. Об этом свидетельствуют данные табл. 12 стр. 130. Параметры каталитической активности скелетного никелевого катализатора в реакциях гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия в условиях контролируемой частичной дезактивации приведены в табл.36, и 14 стр. 134.

Предварительные расчеты показали, что исследуемые реакции жидкофазной гидрогенизации протекают в области сильного внутридиффузионного торможения по водороду, поэтому необходим пересчет

полученных результатов на равнодоступной поверхности с учетом диффузионного торможения. Для учета вклада массопереноса были рассчитаны скорости r_s и константы скорости k_s жидкофазной гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия на равнодоступной поверхности, с учетом условий проведения эксперимента. Расчёт значения k_s проводился по значениям k_n с учётом размера частиц катализатора, растворимости водорода α_{H_2} и его эффективного коэффициента диффузии $D_{H_2}^*$ по глава III, п. 3.2, стр. 129, согласно методике, предложенной авторами работ [319].

Вклад внутридиффузионного торможения для исследуемых реакций на частично дезактивированном катализаторе позволяет оценить степень использования поверхности катализатора, которая может быть рассчитана по уравнению (27,28,стр. 133). Результаты расчетов приведены в табл.37. Данные свидетельствуют о том, что степень использования поверхности катализатора и вклад диффузионного торможения уменьшаются с ростом степени дезактивации катализатора. Значения степеней использования поверхности и скорости реакции гидрогенизации на поверхности катализатора, при отсутствии дезактивирующего эффекта, хорошо согласуются с наиболее надежными данными литературы [319-321].

Таблица 37

Степень использования поверхности частично дезактивированного скелетного никелевого катализатора в реакциях гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия, в водных растворах гидроксида натрия

Количество введенного Na_2S , ммоль/г кат.	Гидрируемое соединение					
	Малеат натрия			4-нитрофенолят натрия		
	f	r_s , см ³ (H ₂)/мин г.кат	k_s , с ⁻¹	f	r_s , см ³ (H ₂)/мин г.кат	k_s , с ⁻¹
0,01 моль NaOH /л						
1	2	3	4	5	6	7
0	0,311	673±67	2970±297	0,631	108±11	479±48
0,025	0,373	422±42	1864±186	0,701	74±7	329±33
0,050	0,486	215±21	952±95	0,749	56±6	249±25
0,100	0,629	100±10	445±44	0,804	39±4	174±17
0,150	0,679	77±8	341±34	0,930	11±1	50±5
0,200	-	-	-	-	-	-
0,10 моль NaOH /л						
0	0,292	661±66	3286±329	0,640	92±9	458±46

1	2	3	4	5	6	7
0,025	0,312	569±57	2829±283	0,695	68±7	338±34
0,050	0,343	457±46	2272±227	0,758	47±5	234±23
0,100	0,437	252±25	1254±125	0,884	17±2	89±9
0,150	0,604	122±12	606±60	-	-	-
0,200	-	-	-	-	-	-
1,0 моль NaOH /л						
0	0,322	446±45	2635±263	0,682	89±9	363±36
0,025	0,347	375±37	2217±222	-	-	-
0,050	0,454	206±21	1218±122	-	-	-
0,100	0,469	177±18	1049±105	-	-	-
0,150	0,603	86±9	510±51	-	-	-
0,200	-	-	-	-	-	-

* - значения рассчитаны по методике, предложенной в работе [319].

Согласно данным табл. 36-37, значительное влияние степени дезактивации катализатора наблюдается даже в присутствии следов серы в системе. Дальнейшее увеличение степени дезактивации скелетного никелевого катализатора приводит к полной потере каталитической активности в реакциях гидрогенизации. По мнению авторов работ [104,132,134], это связано с блокированием части активных центров поверхности катализатора. Однако, согласно данным табл.38, активность недезактивированного катализатора падает и при увеличении концентрации гидроксида натрия. С ростом степени дезактивации характер зависимости скорости гидрогенизационных процессов от водородного показателя среды становится более сложным [26,322]. Так в 0,01М растворе гидроксида натрия падение скорости реакции гидрогенизации малеата натрия, с ростом степени дезактивации поверхности, происходит значительно быстрее, чем в более концентрированных растворах. Подобные зависимости, могут быть связаны со смещением адсорбционного равновесия между индивидуальными формами водорода – основного участника процессов каталитической гидрогенизации, при увеличении концентраций растворов гидроксида натрия. Значения скорости и константы скорости на поверхности катализатора и их изменения в зависимости от степени дезактивации, приведенные в табл. 36-38, также указывают на сложную зависимость активности скелетного никеля, как от степени дезактивации катализатора, так и концентрации исследуемых растворов.

Из данных, приведенных в табл. 36-37, следует, что при гидрировании 4-нитрофенолята натрия в 0,01 М растворе гидроксида натрия наблюдалось более плавное падение скорости реакции в начальный момент времени, по сравнению с малеатом натрия, при введении в систему тех же количеств сульфида натрия. При увеличении концентрации раствора до 0,1 М требовалось меньшее количество сульфида натрия для полной дезактивации скелетного никелевого катализатора, а при 1 М концентрации раствора гидроксида натрия введение даже небольшого количества дезактивирующего агента приводило к полной потере активности катализатором.

Полученные кинетические закономерности для реакции гидрогенизации 4-нитрофенолята натрия можно объяснить с позиций изменения скорости отдельных стадий превращения нитрогруппы в стехиометрическом механизме реакций жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов. В связи с многостадийностью реакции концентрация растворов гидроксида натрия оказывает значительно более резкое влияние на скорости отдельных стадий химических превращений соединения, содержащего нитрогруппу, чем в случае гидрирования двойной связи в молекуле малеата натрия. Исследование влияния растворителя на кинетические закономерности гидрогенизации замещенных нитробензолов проводилось в целом ряде исследований [16-18,24,127,190,194,214,284,318]. Показано, что избыток полупродуктов реакций гидрогенизации замещенных нитробензолов на катализаторе, аналогично действию сульфид-иона, блокирует поверхность, препятствуя воспроизводству водорода, значительно снижая скорость реакции. При концентрации 1М водный раствор гидроксида натрия совместно с действием сульфид-ионов полностью прекращает реакцию. Влияние концентрации гидроксида натрия в растворе на кинетику реакций гидрогенизации 4-нитрофенолята натрия, в основном, связано с изменением характера протекания реакции. В нейтральных средах гидрогенизация нитрогруппы протекает преимущественно по гидрогенизационному направлению, без накопления в системе значительных количеств продуктов неполного восстановления нитрогруппы [10,231], а в

щелочных повышается вклад конденсационного направления и в системе накапливаются продукты неполного восстановления нитрогруппы и реакций гомогенной гидрогенизации нитрогруппы – азокси- и азофенолы.

Кинетические характеристики исследованных реакций свидетельствуют, что активность скелетного никелевого катализатора в реакциях гидрогенизации двойной связи значительно выше, чем в реакциях гидрогенизации нитрогруппы, что хорошо согласуется с данными литературы. Полученные данные позволяют утверждать, что падение активности скелетного никелевого катализатора в реакции гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия в различных растворителях непропорционально степени дезактивации катализатора.

На рис. 65,66 приведены примеры кинетических зависимостей реакций жидкофазной гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия в линейных координатах модели Лэнгмюра-Хиншельвуда с независимой адсорбцией водорода и органического соединения [323]. В расчетах принято, что изменение концентраций гидрируемых соединений в ходе реакции пропорционально количеству водорода, вступившего в реакцию.

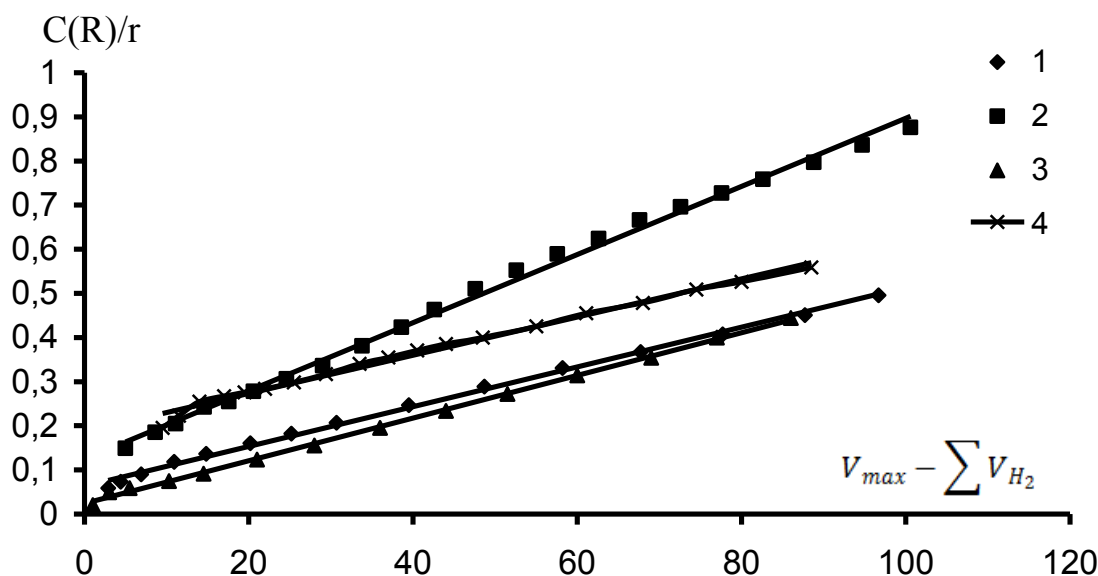


Рис. 65. Кинетические зависимости реакций жидкофазной гидрогенизации малеата натрия в линейных координатах модели Лэнгмюра-Хиншельвуда с независимой адсорбцией водорода и органического соединения в растворах гидроксида натрия 1,2-0,01 и 3,4-0,1М, при различных количествах введённого сульфида натрия ммоль(Na_2S)/г.кт: 1,3-0; 2,4-0,025.

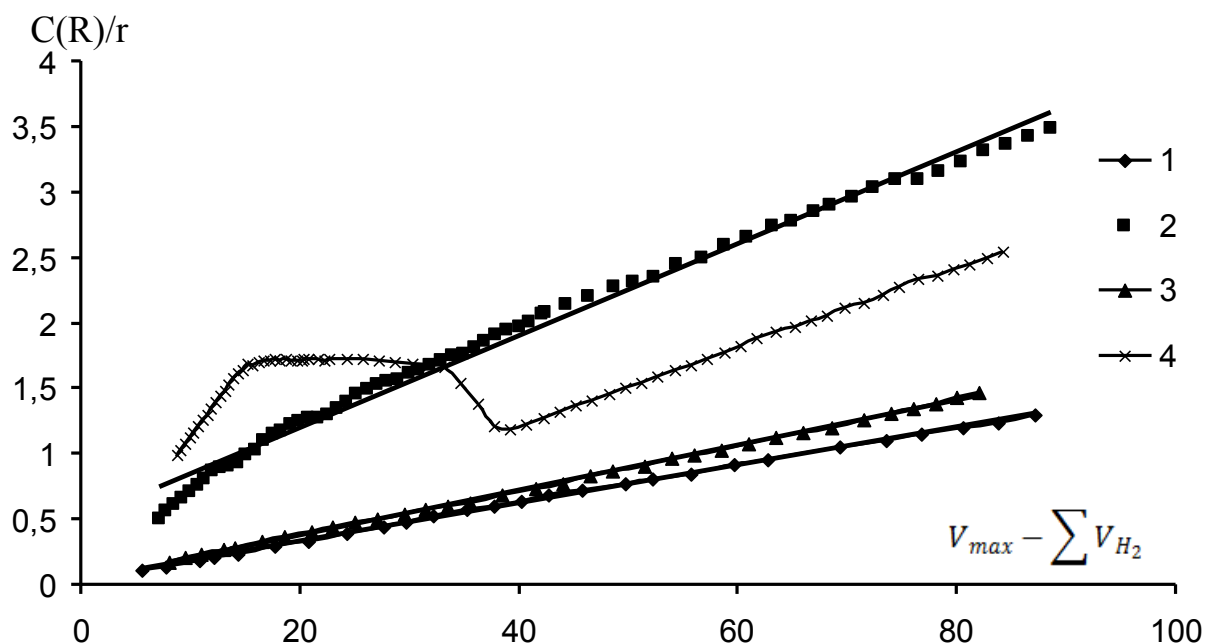


Рис. 66. Кинетические зависимости реакций жидкофазной гидрогенизации 4-нитрофенолята натрия в линейных координатах модели Лэнгмюра-Хиншельвуда с независимой адсорбцией водорода и органического соединения в растворах гидроксида натрия 1,2-0,01 и 3,4-0,1М, при различных количествах введённого сульфида натрия ммоль(Na_2S)/г.кт: 1,3-0; 2,4-0,025.

Из зависимостей, приведенных на рис. 65,66, следует, что не зависимо от степени дезактивации катализатора кинетические кривые гидрогенизации как малеата натрия, так и 4-нитрофенолята натрия в широком интервале концентраций раствора гидроксида натрия описываются данной моделью Лэнгмюра-Хиншельвуда. Для 4-нитрофенолята натрия при увеличении водородного показателя среды наблюдаются отклонения от линейных зависимостей, что связано с образованием значительных количеств промежуточных продуктов превращения нитрогруппы в щелочных средах [231].

Совокупность полученных кинетических и калориметрических данных позволяет утверждать, что природа элементарного химического акта при дезактивации катализатора остается неизменной. Изменение характера элементарного химического акта реакции должно сказываться на теплотах реакций гидрогенизации водородом из газовой фазы. Однако, данные представленные в табл. 31 стр. 186, позволяют утверждать, что теплоты гидрогенизации с ростом степени дезактивации остаются постоянными.

Постоянным остается и порядок реакции, о чем свидетельствуют данные приведенные в табл. 35 стр. 209, а также характер кинетических кривых представленных на рис. 60-64 стр. 207. Можно обоснованно утверждать, что механизм элементарного химического акта остается постоянным при увеличении степени дезактивации катализатора.

Таким образом, вывод о том, что основной причиной падения активности скелетного никелевого катализатора, при введении растворов сульфида натрия, является значительное уменьшение адсорбционной емкости катализатора по водороду, получает экспериментальное подтверждение. Это служит доказательством возможности использования уравнений, описанных в «Главе 2» для расчета параметров реакционной способности индивидуальных форм водорода, адсорбированного на поверхности массивных никелевых катализаторов.

Согласно мнению акад. Г.К. Борескова, активность катализатора пропорциональна величине каталитически активной поверхности [181]. Данное мнение базируется на предположении, что поверхностные концентрации каталитически активных центров пропорциональны величине поверхности катализатора. В табл. 38 приведены скорости реакции, отнесенные к степени дезактивации катализатора.

Таблица 38

Степень дезактивации скелетного никелевого катализатора в водных растворах гидроксида натрия, в реакциях гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия

Количество введенного Na ₂ S, ммоль/г кат.	Гидрируемое соединение				Доля активной поверхности, не занятой сульфид- ионом, %
	Малеат натрия		4-нитрофенолят натрия		
	Активность г _н , %	Активность г _с , %	Активность г _н , %	Активность г _с , %	
1	2	3	4	5	6
0,01 моль NaOH /л					
0	100	100	100	100	100
0,025	74	62	76	68	70
0,050	59	32	61	51	50
0,100	39	14	46	36	30
0,150	30	11	15	10	10
0,200	-	-	-	-	-
0,10 моль NaOH /л					
0	100	100	100	100	100
0,025	89	86	80	73	70

1	2	3	4	5	6
0,050	76	69	60	51	50
0,100	52	38	26	19	30
0,150	36	18	-	-	10
0,200	-	-	-	-	-
1,0 моль NaOH /л					
0	100	100	-	-	100
0,025	89	84	-	-	70
0,050	70	46	-	-	50
0,100	51	39	-	-	30
0,150	32	19	-	-	10
0,200	-	-	-	-	-

Согласно данным, приведенным в табл. 36-38, общее падение наблюдаемой скорости реакции и скорости реакции на поверхности катализатора не являются строго симбатным. Известно, что активность катализатора гидрогенизации существенно меняется под действием растворителя. Установлено, что под влиянием растворителя происходит перераспределение индивидуальных форм адсорбированного водорода, поэтому отсутствие явной корреляции между общим содержанием водорода в катализаторе и общим падением активности скелетного никелевого катализатора в гидрогенизационных процессах указывает на преимущественный характер гидрирования малеиновой кислоты и 4-нитрофенола той или иной формой адсорбированного водорода. В работах [22,238,239,269,314] утверждается, что при увеличении $pH > 12$ на поверхности катализатора содержится в основном прочносвязанный водород. Поэтому рост концентрации дезактивирующего агента должен приводить не только к уменьшению общего содержания водорода, но и к снижению удельного содержания прочносвязанного адсорбированного водорода.

Из данных, представленных в табл. 38, следует, что пропорциональность изменения скоростей и констант скоростей реакции гидрогенизации с ростом степени дезактивации катализатора нарушается. Очевидно, это обусловлено неравномерным удалением индивидуальных форм адсорбированного водорода. Данный факт также позволяет утверждать, что системы уравнений (9-12) стр. не будут линейно вырожденными, и могут быть решены, что позволяет использовать

их для расчетов параметров реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в реакциях гидрогенизации.

6.1.2. Селективность дезактивации поверхности скелетного никеля сульфид-ионами в водных растворах гидроксида натрия

Кинетические данные по активности частично дезактивированного пористого никеля, приведённые в п. 6.1. стр.206, с использованием методики, описанной в п.1.4.2. стр. 65, позволили оценить характер дезактивации использованного гетерогенного катализатора сульфидом натрия. На рис. 67 приведены зависимости нормированной активности от нормированного количества введённого дезактивирующего агента для системы, содержащей пористый никелевый катализатор и раствор вода-гидроксид натрия (0,01 М, 0,1 М, 1 М).

Взаимодействие поверхности любого катализатора на основе металлов с введенным в реакционную систему каталитическим ядом будет определяться количеством активных центров поверхности и избирательной адсорбцией частиц дезактивирующего соединения на определённых атомных ансамблях. В для установления подобной селективности травления был предложен метод, основанный на анализе кинетических параметров исследуемого процесса [136]. При этом характер дезактивации поверхности может меняться от селективного до антиселективного в зависимости от состава всей каталитической системы в целом, на рис. 67 представлена подобная зависимость характера дезактивации массивного никелевого катализатора от концентрации водного раствора гидроксида натрия, в реакции гидрогенизации малеата натрия при 303 К и атмосферном давлении водорода в системе.

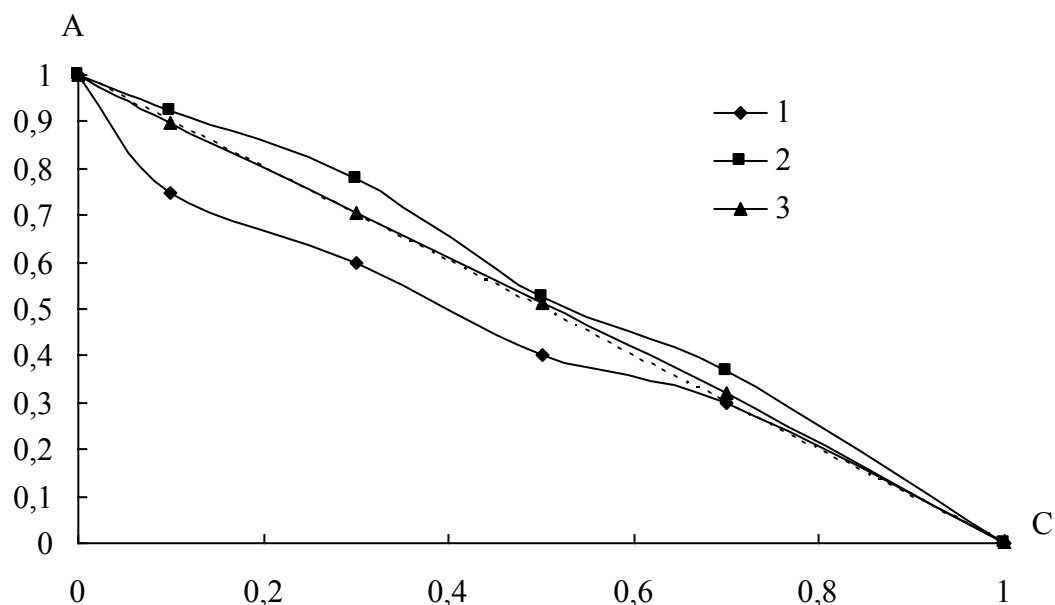


Рис 67. Зависимость нормированной активности A от нормированного количества сульфида натрия C для среды, содержащей воду и 1 – NaOH 0,01М, 2 – NaOH 0,1М, 3 – NaOH 1М.

Анализ данных графиков показывает, что при низких концентрациях гидроксида натрия (0,01М) имеет место селективное блокирование наиболее активных центров. В этом случае при наибольшей активности в исследуемой реакции слабосвязанной α -формы адсорбированного водорода, происходит вытеснение именно этих адсорбционных комплексов, имеющих наименьшую энергию связи с поверхностью. Однако при увеличении щёлочности раствора до 0,1М характер дезактивации меняется на противоположный – начинают блокироваться наименее активные центры, т.е. должна вытесняться наименее активная, прочносвязанная β -форма адсорбированного водорода.

6.1.3. Влияние повышенного давления водорода на кинетические закономерности восстановления кратных углеродных связей на скелетном никеле

В работе были получены кинетические кривые гидрогенизации малеата натрия и диэтилового эфира малеиновой кислоты на скелетном никелевом катализаторе, в том числе, обработанном различными количествами сульфида натрия, в водных растворах гидроксидов натрия различных концентраций и 2-пропанолу при повышенных давлениях водорода. На рис. 68-72 и табл. 39 приведены кинетические закономерности и параметры активности гидрогенизации малеата натрия от степени превращения.

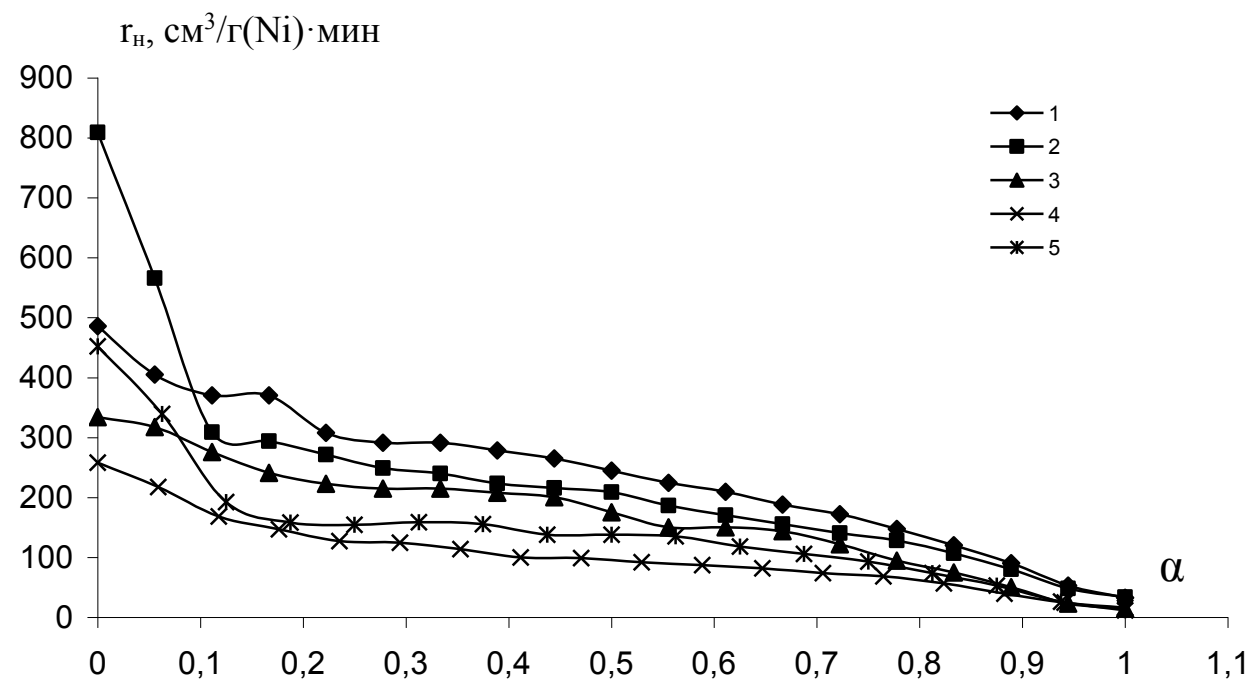


Рис. 68. Зависимости наблюдаемых скоростей гидрогенизации малеата натрия на скелетном никелевом катализаторе от степени превращения в воде с различной концентрацией модифицирующего агента: 1- 0 моль/г(Ni); 2- 0,025 ммоль/г(Ni); 3- 0,075 ммоль/г(Ni); 4- 0,25 ммоль/г(Ni); 5- 0,45 ммоль/г(Ni). Условия проведения реакции: $T=303\text{K}$; $P=0,8\text{ МПа}$; $R_s=4,8\text{ мкм}$.

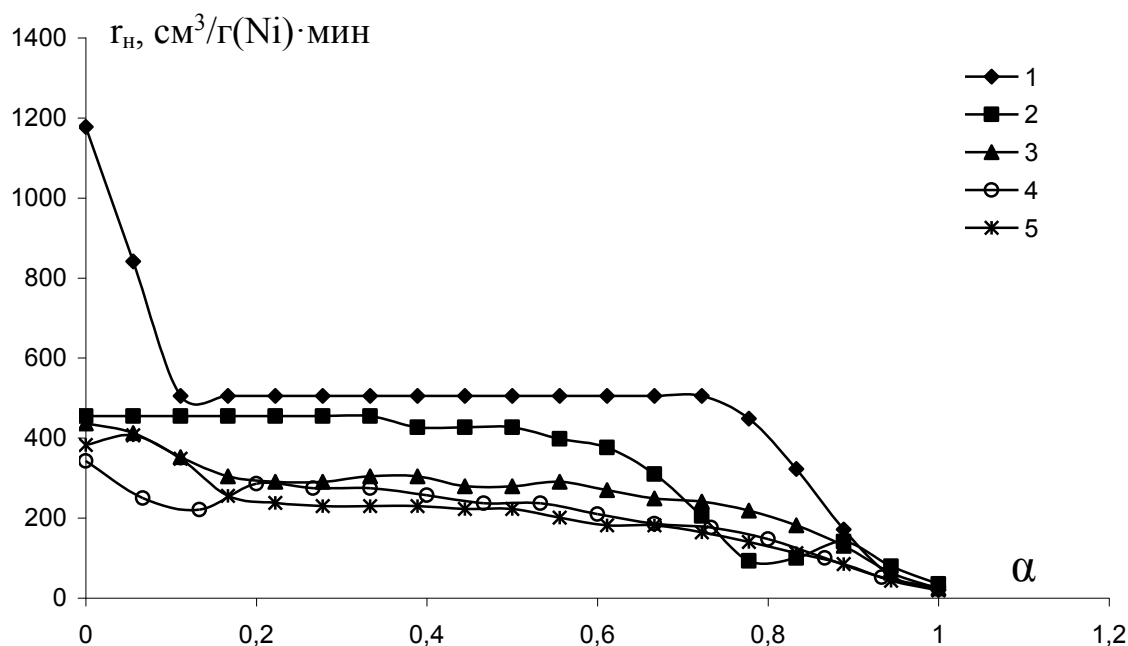


Рис. 69. Зависимости наблюдаемых скоростей гидрогенизации малеата натрия на скелетном никелевом катализаторе от степени превращения в бинарном растворителе вода-гидроксид натрия (0.01M) с различной концентрацией модифицирующего агента: 1- 0 моль/г(Ni); 2- 0,025 ммоль/г(Ni); 3- 0,075 ммоль/г(Ni); 4- 0,15 ммоль/г(Ni); 5- 0,45 ммоль/г(Ni). Условия проведения реакции: $T=303\text{K}$; $P=0,8\text{ МПа}$; $R_S=4.8\text{ мкм}$.

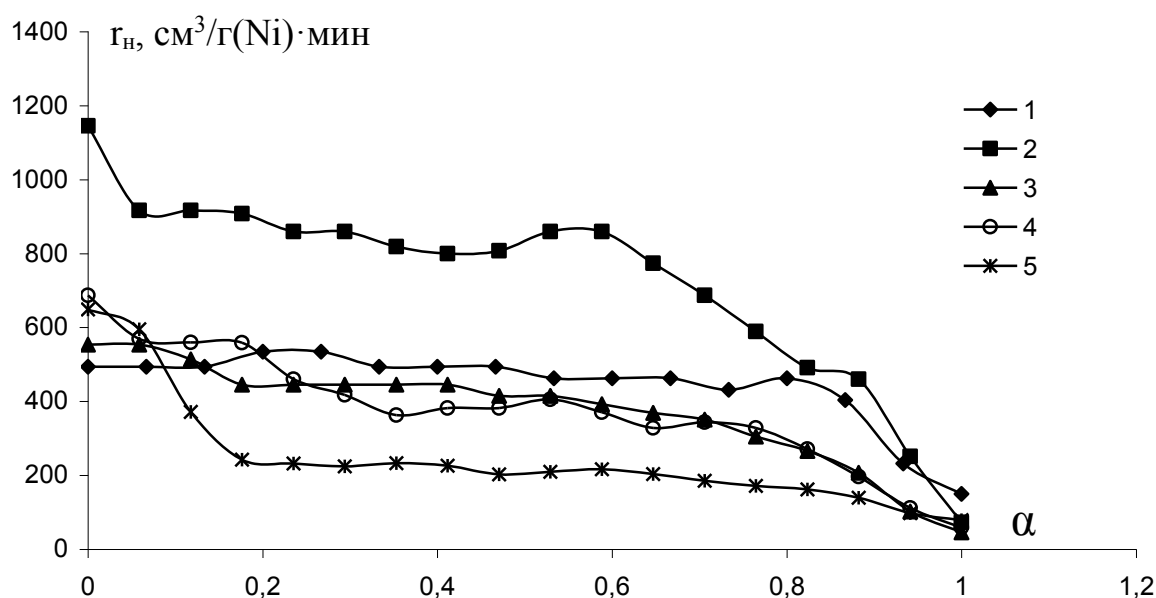


Рис. 70. Зависимости наблюдаемых скоростей гидрогенизации малеата натрия на скелетном никелевом катализаторе от степени превращения в бинарном растворителе вода-гидроксид натрия (0.1M) с различной концентрацией модифицирующего агента: 1- 0 моль/г(Ni); 2- 0,025 ммоль/г(Ni); 3- 0,075 ммоль/г(Ni); 4- 0,15 ммоль/г(Ni); 5- 0,45 ммоль/г(Ni). Условия проведения реакции: $T=303\text{K}$; $P=0,8\text{ МПа}$; $R_S=4.8\text{ мкм}$.

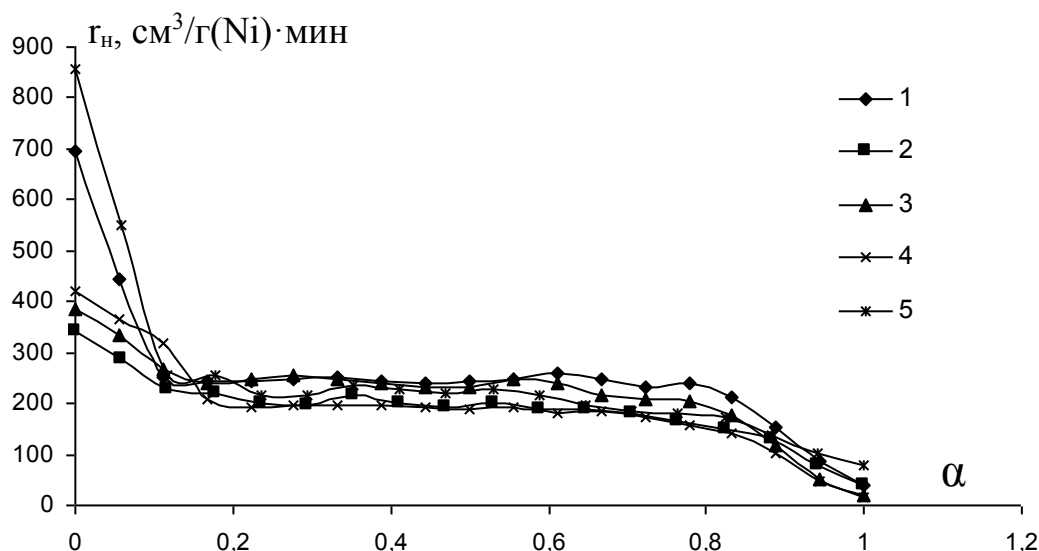


Рис. 71. Зависимости наблюдаемых скоростей гидрогенизации малеата натрия на скелетном никелевом катализаторе от степени превращения в бинарном растворителе вода-гидроксид натрия (1М) с различной концентрацией модифицирующего агента: 1- 0 моль/г(Ni); 2- 0,025 ммоль/г(Ni); 3- 0,075 ммоль/г(Ni); 4- 0,15 ммоль/г(Ni); 5- 0,45 ммоль/г(Ni). Условия проведения реакции: $T=303\text{K}$; $P=0,8\text{ МПа}$; $R_S=4,8\text{ мкм}$.

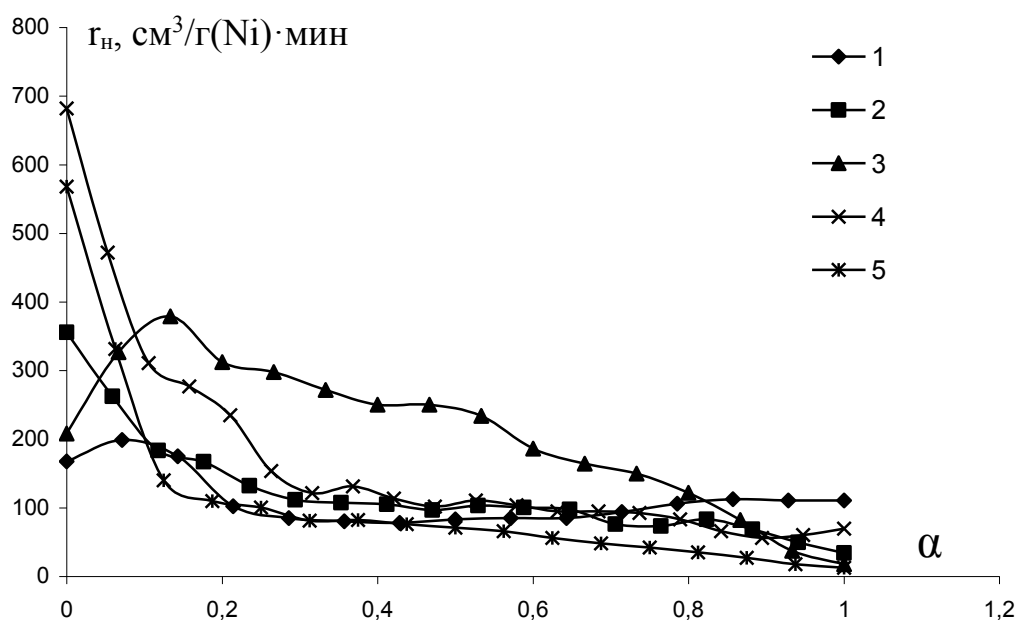


Рис. 72. Зависимости наблюдаемых скоростей гидрогенизации ДЭМК на скелетном никелевом катализаторе от степени превращения в среде 2-пропанола с различной концентрацией модифицирующего агента: 1- 0 моль/г(Ni); 2- 0,025 ммоль/г(Ni); 3- 0,075 ммоль/г(Ni); 4- 0,15 ммоль/г(Ni); 5- 0,45 ммоль/г(Ni). Условия проведения реакции: $T=303\text{K}$; $P=0,8\text{ МПа}$; $R_S=4,8\text{ мкм}$.

Таблица 39

Кинетические параметры активности скелетного никелевого катализатора в реакции восстановления двойной связи «углерод-углерод» при степенях превращения от 0,2 до 0,5 в растворителях различной природы и состава при температуре 30 °С и избыточном давлении водорода 0,8 МПа

Гидрируемое соединение	Кол-во модифицирующего агента ммоль(Na ₂ S)/г. кат.	r_H , см ³ (H ₂)/мин·г(Ni)	k_H	Порядок реакции по гидрируемому соединению
Вода				
Малеат натрия	0	400±20	383,08 ±5,27	0,65
	0,025	281±10	260,37 ±4,63	0,51
	0,075	305±15	318,78 ±3,33	0,66
	0,25	146±5	164,32 ±5,87	0,38
	0,45	147±5	171,00 ±9,85	0,29
2-пропанол				
ДЭМК	0	174±8	119,70 ±10,74	0,84
	0,025	180±8	212,91 ±18,55	1,25
	0,075	355±15	345,38 ±25,42	0,80
	0,15	276±12	377,05 ±26,58	2,40
	0,45	109±5	142,13 ±11,23	1,10
0,01М водный раствор гидроксида натрия				
Малеат натрия	0	504±25	504,66 ±5,23	0
	0,025	455±20	474,24 ±7,45	0,16
	0,075	290±15	308,21 ±11,32	0,12
	0,15	285±15	322,55 ±12,88	0,25
	0,45	255±15	255,15 ±13,59	0,22
0,1М водный раствор гидроксида натрия				
Малеат натрия	0	355±15	345,1±3,15	0,01

	0,025	330±15	340±2, 89	0,07
	0,075	230±10	270±1, 45	0,15
	0,15	200±10	215±2, 01	0,17
	0,45	190±8	185±0, 99	0,2
1М водный раствор гидроксида натрия				
Малеат натрия	0	256±15	245,92 ±2,03	0,01
	0,025	255±15	216,42 ±1,98	0,13
	0,075	195±10	256,15 ±1,99	0,14
	0,15	200±10	207,68 ±3,21	0,13
	0,45	217±10	236,86 ±5,01	0,08

Данные представленные в табл. 39 позволяют утверждать, что при повышенных давлениях водорода наблюдаемые скорости и константы скорости реакции в водных растворах в два раза выше, чем в чистом 2-пропанолe. Кроме того, порядок реакции по гидрируемому соединению, рассчитанный по методу Вант-Гоффа близок к единице в чистом 2-пропанолe, а для водных растворов близок к нулю. Данный факт может свидетельствовать об изменении механизма протекания реакции на поверхности катализатора, смещении адсорбционного равновесия форм реагирующих веществ, либо об изменении структуры поверхности. При введении в систему сульфида натрия активность катализатора, в зависимости от природы растворителя, не имела выраженной корреляции от количества введенного каталитического яда. Так при начале титрования в водных растворах скорость реакции значительно снижается, в то время как в 2-пропанолe наблюдается резкий рост активности катализатора. Подобные зависимости при проведении реакций при атмосферном давлении в тех же гидродинамических условиях перемешивания не наблюдаются.

Экспериментальные кинетические зависимости представлены на рис.68-72 позволяют утверждать, что влияние растворителя не оказывают влияние на характер кинетических кривых, однако скорость реакции при одном давлении

водорода в зависимости от природы растворителя различаются на 20-40%. Максимальные скорости реакции при атмосферном давлении водорода в выбранных растворителях наблюдаются в водном растворе NaOH с концентрацией 0.01M моль/л. В остальных растворителях скорости реакции восстановления кратных углеродных связей имеют значение ниже на 25%. При увеличении давления водорода в системе влияние природы и состава растворителя на скорость реакции резко меняется, так в 0.01M NaOH наблюдаемые скорости реакции принимают минимальные значения. Разброс значений скорости реакции и константы скорости при повышенном давлении водорода становятся более резким.

Анализ экспериментальных и литературных данных позволяют судить о влиянии на кинетические закономерности восстановления модельных соединений, содержащие различные функциональные группы, на никелевых катализаторах от физико-химических свойств растворителя и давления водорода. Характер кинетических кривых, активность, селективность и время жизни катализатора в реакциях жидкофазной гидрогенизации достаточно часто объясняется действием растворителя на адсорбционные равновесия индивидуальных форм водорода связанного поверхностью катализатора, а также растворимостью гидрируемого соединения [14,22,24,26,66,90,127,189]. Однако, данные адсорбционной калориметрии и комплекса синхронного термического анализа и масс-спектрометрии позволяют утверждать, что действием растворителя заметно изменить теплоты адсорбции водорода не возможно и в любом растворителе они колеблются от 50 до 140 кДж/моль (рис. 43-45 стр. 87). Подробные данные о влиянии растворителя на активность скелетного никелевого катализатора представлены в табл. 40.

Влияние природы растворителя и растворимости водорода на наблюдаемые кинетические параметры реакции восстановления двойной связи «углерод-углерод» при различных давлениях водорода в системе

№	Растворитель	$c_{H_2}^0 \cdot 10^2, \text{ см}^3/\text{с м}^3 \text{ ж.ф.}$	$D_{H_2}^* \cdot 10^5, \text{ см}^3/\text{с}$	Растворимость гидрируемого соединения	0,1МПа		0,8МПа	
					r_H	K_H	r_H	K_H
1	0,01M NaOH	0.017	0.87	17гр. на 100 мл	200±10	926±46	504±25	504,66 ±5,23
2	0,1M NaOH	0.015 1	0.87	19 гр. на 100 мл	190±9	962±48	494±15	535,66 ±5,56
3	1M NaOH	0.012 7	0.87	21.4гр. на 100 мл	156±8	849±42	256±15	245,92 ±2,03
4	Вода	1.90	0.86	6.5 гр. на 100 мл	115±7	674±45	400±20	383,08 ±5,27
5	2-пропанол	9.7	2.3	Хорошо растворим	-	-	174±8	119,70 ±10,74

$c_{H_2}^0$ - растворимость водорода в различных растворителях;

$D_{H_2}^*$ - эффективный коэффициент диффузии.

Из данных представленных в табл.40, можно сделать вывод об отсутствии корреляции между величинами растворения водорода и гидрированного соединения с наблюдаемыми константами и скоростями реакции восстановления модельных соединений на скелетном никеле.

В ходе работы проводился лазерный дисперсионный анализ катализатора до и после протекания реакции в различных растворителях. Функции распределения частиц катализатора по радиусу представлены на рис. 73-74.

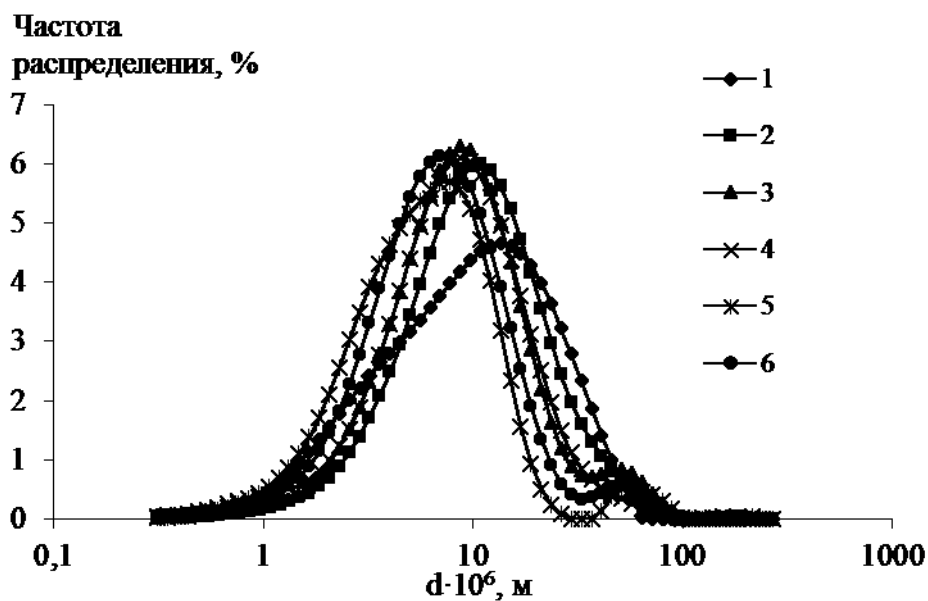


Рис. 73. Распределение частиц скелетного никеля (%) по их диаметру (мкм). 1 – NiAl сплав на воздухе; 2 – после выщелачивания и промывки в воде; 3 – наводороживание в реакторе с водой; 4- 0,05 ммоль $\text{Na}_2\text{S}/\text{г Ni}$; 5- 2 ммоль $\text{Na}_2\text{S}/\text{г Ni}$; 6- 2 ммоль $\text{Na}_2\text{S}/\text{г Ni}$ в растворителе 2-пропанол-вода. (номера образцов скелетного никеля см. в табл. 19 на стр. 157)

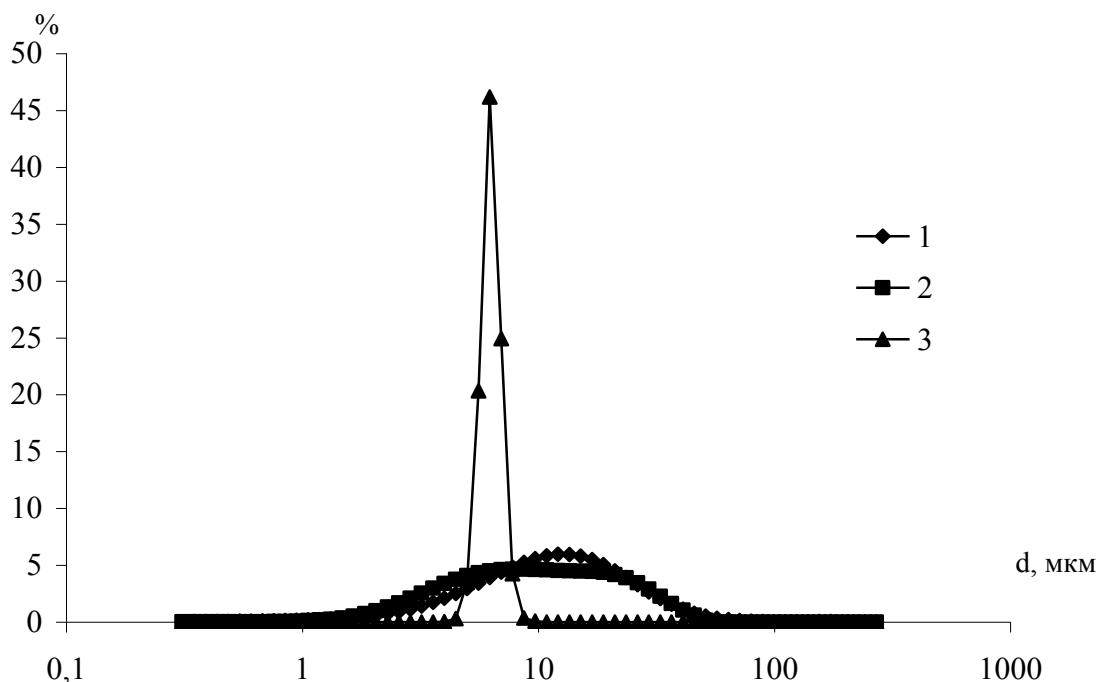


Рис.74. Функция распределения частиц скелетного никеля по диаметру, где: 1 - #7; 2 - #7 после проведение реакции восстановления кратных углеродных связей при атмосферном давлении водорода; 3 - #7 после проведение реакции восстановления кратных углеродных связей при повышенном давлении водорода.

Для анализа массива данных по влиянию химического взаимодействия на поверхность скелетного никеля на рис. 73,74 приведены, в наиболее важных системах, распределения частиц катализатора по диаметру, полученные методом ньютоновской дифракции. Согласно полученным данным можно утверждать, что размер частиц катализатора во время протекания реакции изменяется, в сторону увеличения процентного содержания частиц с меньшим радиусом. При этом решающую роль в изменении размера частиц катализатора играла природа и состав растворителя, и давление водорода в системе. Согласно экспериментальным данным, представленным на рис. 74, можно утверждать, что увеличение давления водорода в системе приводит к уменьшению размера частиц, а также к резкому изменению функции распределения в сторону частиц с одинаковым диаметром, то есть происходит появление частиц катализатора со строго заданным размером. Кроме того, были выполнены холостые опыты – катализатор насыщали водородом при соблюдении гидродинамических режимов перемешивания, использующиеся при проведении реакции восстановления, которые показали аналогичные зависимости. Также следует учитывать, что реакции гидрогенизации двойной связи протекают с выделением большого количества теплоты -140 КДж/моль , столь значительные выделения тепла так же должны приводить к изменению структуры катализатора.

6.2. Кинетические закономерности жидкофазного восстановления кратных связей «углерод-углерод» и нитрогруппы на нанесенном никелевом катализаторе

6.2.1. Кинетика реакций гидрогенизации на частично дезактивированном нанесенном никелевом катализаторе при атмосферном давлении водорода

Характер кинетических закономерностей жидкофазной гидрогенизации соединений, содержащих в своей молекуле кратные связи «углерод-углерод» и

нитрогруппу на нанесенных никелевых катализаторах однотипен с аналогичными экспериментами с использованием скелетного никелевого катализатора. На рис. 68 стр. 221 представлены зависимости наблюдаемой скорости реакции гидрогенизации малеата натрия на скелетном никелевом катализаторе и никеле нанесённом на силикагель (рис.75) в водной среде и при введении в систему выбранного каталитического яда – сульфида натрия. Согласно экспериментальным данным можно обоснованно утверждать, что устойчивость нанесённого никеля в области низких концентраций сульфид-иона выше, т.к. падение каталитической активности для скелетного никеля при введении 0.24 ммоль сульфида натрия на грамм никеля составило 84%, а для нанесённого всего 12%.

Такое различие в скорости дезактивации может быть объяснено тем, что часть атомов каталитического яда может адсорбироваться не только на никеле, но и на носителе (SiO_2), что доказано в отдельных экспериментах. Дальнейшее резкое снижение активности объясняется блокированием пор носителя сульфид-ионом.

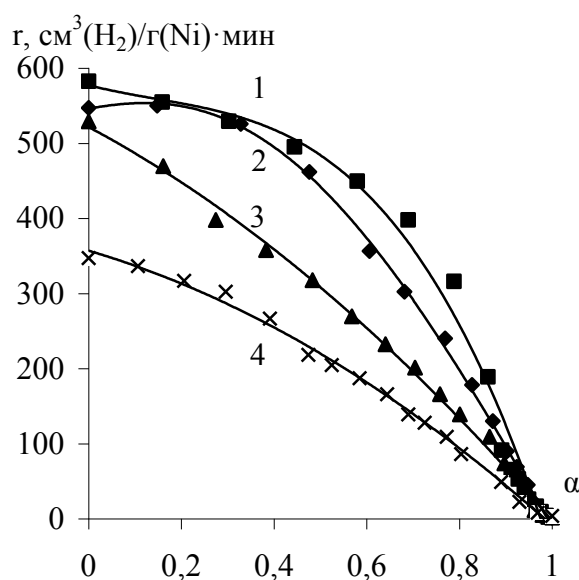


Рис. 75. Зависимость наблюдаемой скорости реакции гидрогенизации малеата натрия на никеле, нанесённом на силикагель, от степени завершенности процесса, при различном количестве введённого сульфид-иона на грамм металла: 1-0; 2-0.12; 3-0.24; 4-0.36 ммоль(Na_2S)/г(Ni). Условия проведения реакции: $T=303\text{K}$; $P=0.1\text{ МПа}$; среда: дистиллированная вода.

На рис. 76 представлены зависимости активности катализатора в реакции гидрогенизации малеата натрия от количества введённого дезактивирующего агента (сульфида натрия). При этом на рис. 76. приведены зависимости в абсолютных значениях для оценки устойчивости работы катализатора к его отравлению сульфидом, а на рис. 77 в относительных единицах, что позволяет судить о характере этой дезактивации по методу Бартоломью, т.е. о селективности блокирования активных центров катализатора.

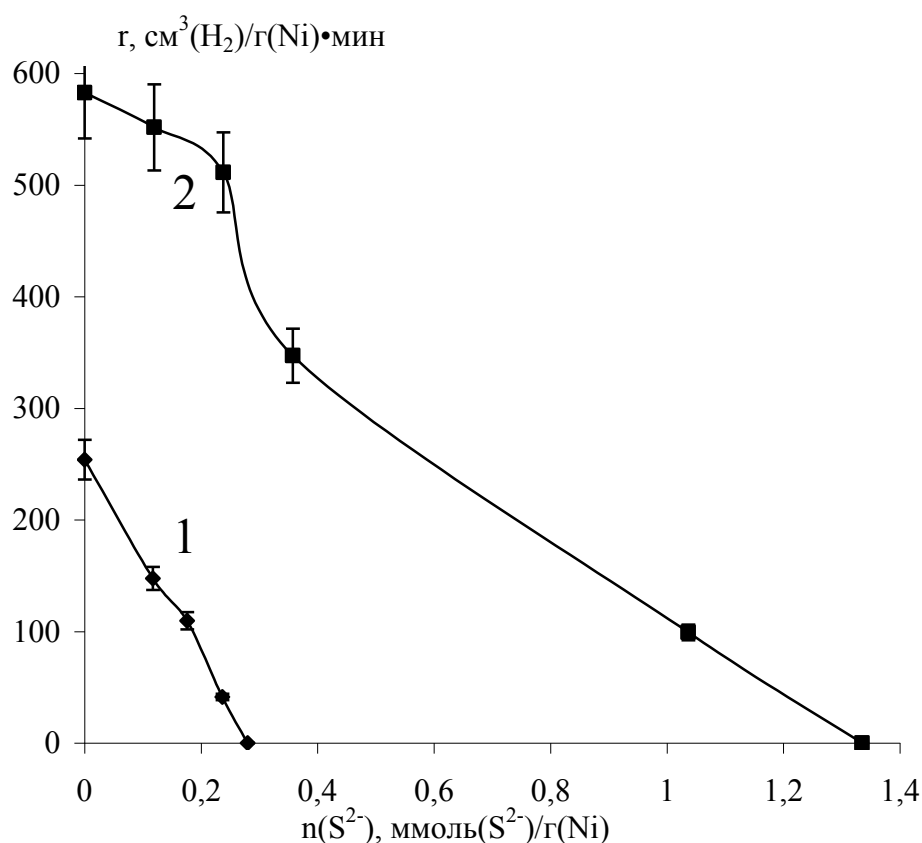


Рис. 76. Активности катализатора в реакции гидрогенизации малеата натрия на 1) скелетном никелевом катализаторе и 2) никеле, нанесённом на силикагель, от количества введённого сульфида натрия на грамм активного металла. Условия проведения реакции: $T=303\text{K}$; $P=01 \text{ МПа}$; среда: дистиллированная вода.

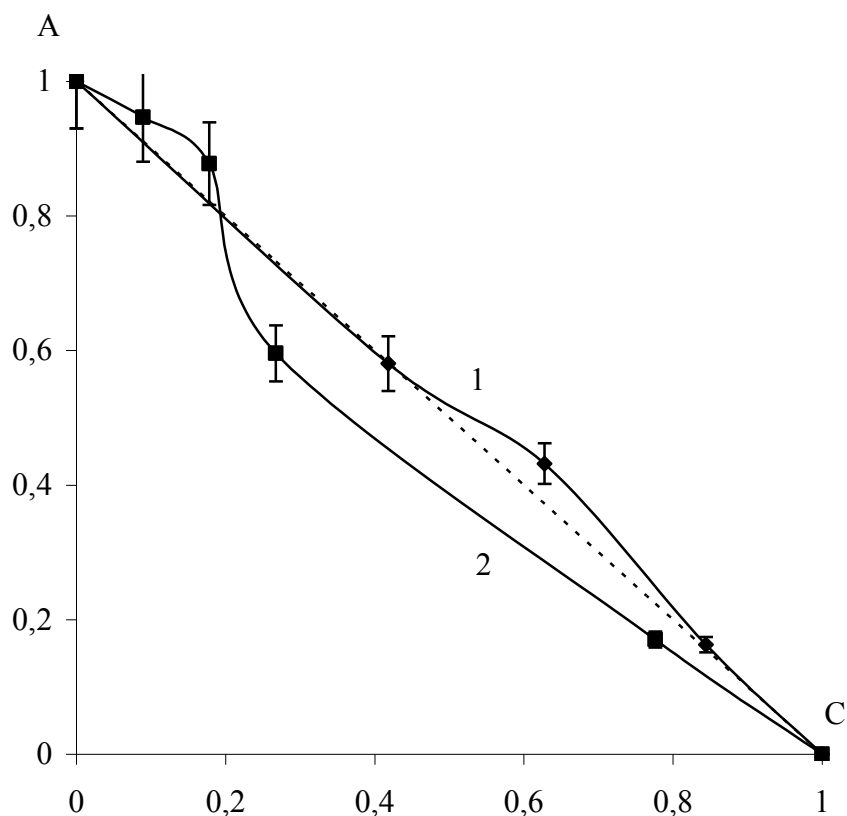


Рис. 77. Нормированные активности катализатора в реакции гидрогенизации малеата натрия на 1) скелетном никелевом катализаторе и 2) никеле, нанесённом на силикагель от нормированного количества введённого сульфида натрия на грамм никеля. Условия проведения реакции: $T=303\text{K}$; $P=0.1\text{ МПа}$; среда: дистиллированная вода.

Результаты проведённых кинетических исследований реакций восстановления ДЭМК в водной среде при атмосферном давлении водорода на частично дезактивированном нанесённом никелевом катализаторе представлены на рис. 78 – 83.

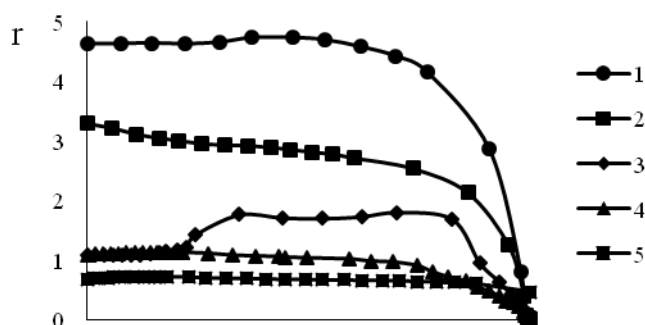


Рис.78. Зависимость наблюдаемой скорости реакции жидкофазной гидрогенизации ДЭМК Γ , $\text{см}^3(\text{H}_2) \cdot (\text{с} \cdot \text{г}(\text{Ni}))^{-1}$ от степени превращения α , ммоль(Na_2S)/г(Ni) в воде на образцах катализатора с концентрацией: 1 – 0; 2 – 0.050; 3 – 0.100; 4 – 0.150; 5 – 0.200. Условия проведения гидрирования: $T = 30^\circ\text{C}$; $m_{\text{кат}} = 2,5$ г, количество восстановленного металла (Ni) – 11%.



Рис.79. Зависимость наблюдаемой скорости реакции жидкофазной гидрогенизации ДЭМК Γ , $\text{см}^3(\text{H}_2) \cdot (\text{с} \cdot \text{г}(\text{Ni}))^{-1}$ от степени превращения α , ммоль(Na_2S)/г(Ni) в воде на образцах катализатора с концентрацией: 1 – 0; 2 – 0.050; 3 – 0.100; 4 – 0.150; 5 – 0.200. Условия проведения гидрирования: $T = 30^\circ\text{C}$; $m_{\text{кат}} = 2,5$ г, количество восстановленного металла (Ni) – 9%.

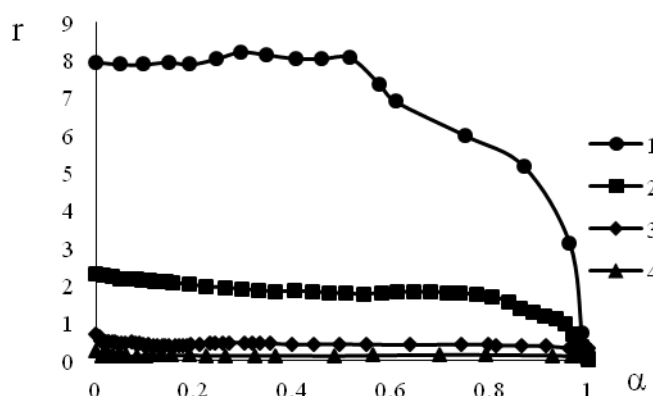


Рис.80. Зависимость наблюдаемой скорости реакции жидкофазной гидрогенизации ДЭМК Γ , $\text{см}^3(\text{H}_2) \cdot (\text{с} \cdot \text{г}(\text{Ni}))^{-1}$ от степени превращения α , ммоль(Na_2S)/г(Ni) в воде на образцах катализатора с концентрацией: 1 – 0; 2 – 0.050; 3 – 0.100; 4 – 0.150. Условия проведения гидрирования: $T = 30^\circ\text{C}$; $m_{\text{кат}} = 2,5$ г, количество восстановленного металла (Ni) – 7%.

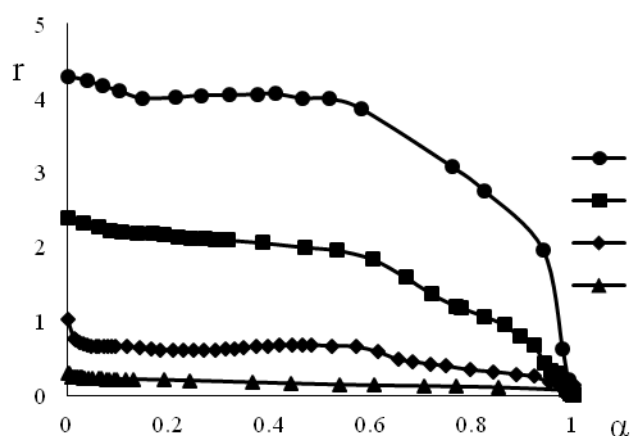


Рис.81. Зависимость наблюдаемой скорости реакции жидкофазной гидрогенизации ДЭМК Γ , $\text{см}^3(\text{H}_2) \cdot (\text{с} \cdot \text{г}(\text{Ni}))^{-1}$ от степени превращения α , ммоль(Na_2S)/г(Ni) в воде на образцах катализатора с концентрацией: 1 – 0; 2 – 0.050; 3 – 0.100; 4 – 0.150. Условия проведения гидрирования: $T = 30^\circ\text{C}$; $m_{\text{кат}} = 2,5$ г, количество восстановленного металла (Ni) – 5%.

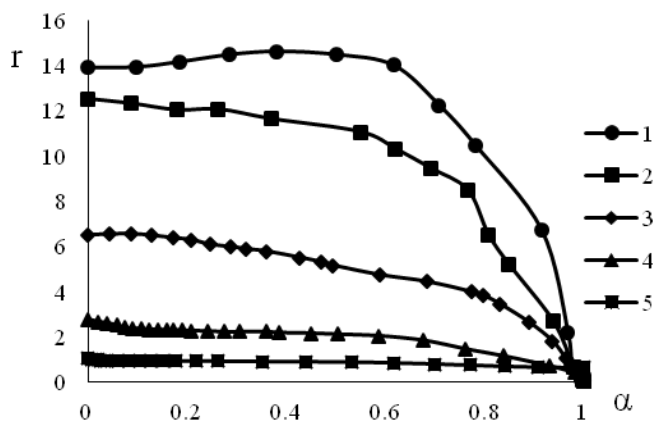


Рис.82. Зависимость наблюдаемой скорости реакции жидкофазной гидрогенизации ДЭМК r , $\text{см}^3(\text{H}_2) \cdot (\text{с} \cdot \text{г}(\text{Ni}))^{-1}$ от степени превращения α , $\text{ммоль}(\text{Na}_2\text{S})/\text{г}(\text{Ni})$ в воде на образцах катализатора с концентрацией: 1 – 0; 2 – 0.025; 3 – 0.075; 4 – 0.125; 5 – 0,175. Условия проведения гидрирования: $T = 30^\circ\text{C}$; $m_{\text{кат}} = 5,0$ г, количество восстановленного металла (Ni) – 4%.

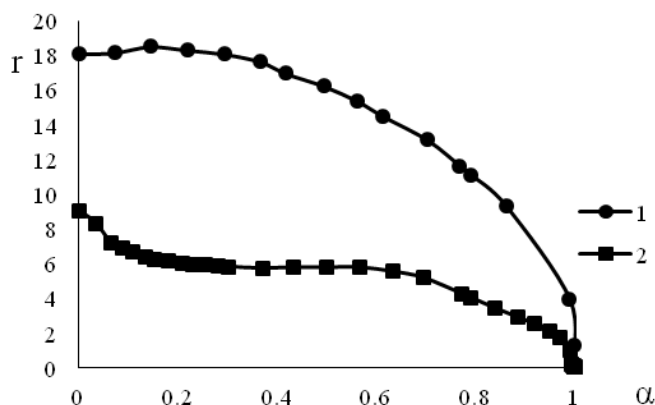


Рис.83. Зависимость наблюдаемой скорости реакции жидкофазной гидрогенизации ДЭМК r , $\text{см}^3(\text{H}_2) \cdot (\text{с} \cdot \text{г}(\text{Ni}))^{-1}$ от степени превращения α , $\text{ммоль}(\text{Na}_2\text{S})/\text{г}(\text{Ni})$ в воде на образцах катализатора с концентрацией: 1 – 0; 2 – 0.5. Условия проведения гидрирования: $T = 30^\circ\text{C}$; $m_{\text{кат}} = 5,0$ г, количество восстановленного металла (Ni) – 0,6%.

Результаты проведённых кинетических исследований гидрирования на частично дезактивированном нанесённом никелевом катализаторе в реакции восстановления пропен–2–ол–1 в водной среде при атмосферном давлении водорода представлены на рис.84–89.

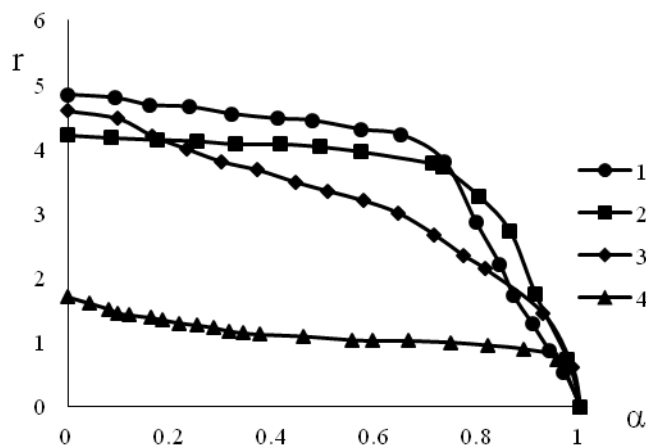


Рис.84. Зависимость наблюдаемой скорости реакции жидкофазной гидрогенизации Пропен–2–ол–1 r , $\text{см}^3(\text{H}_2) \cdot (\text{с} \cdot \text{г}(\text{Ni}))^{-1}$ от степени превращения α , $\text{ммоль}(\text{Na}_2\text{S})/\text{г}(\text{Ni})$ в воде на образцах катализатора с концентрацией: 1 – 0; 2 – 0.050; 3 – 0.100; 4 – 0.500. Условия проведения гидрирования: $T = 30^\circ\text{C}$; $m_{\text{кат}} = 2,5$ г, количество восстановленного металла (Ni) – 11%.

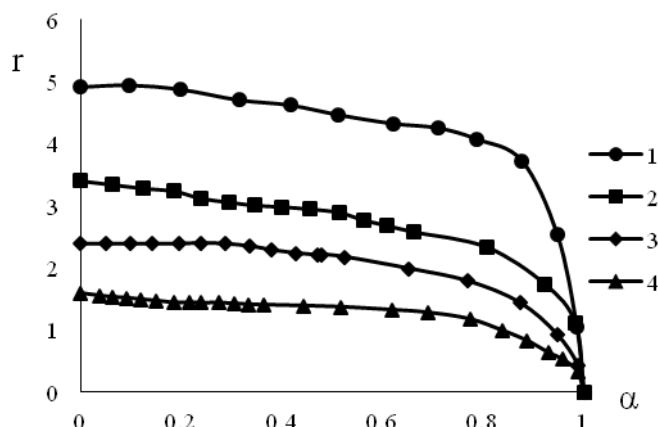


Рис.85. Зависимость наблюдаемой скорости реакции жидкофазной гидрогенизации Пропен–2–ол–1 r , $\text{см}^3(\text{H}_2) \cdot (\text{с} \cdot \text{г}(\text{Ni}))^{-1}$ от степени превращения α , $\text{ммоль}(\text{Na}_2\text{S})/\text{г}(\text{Ni})$ в воде на образцах катализатора с концентрацией: 1 – 0; 2 – 0.100; 3 – 0.200; 4 – 0.375. Условия проведения гидрирования: $T = 30^\circ\text{C}$; $m_{\text{кат}} = 2,5$ г, количество восстановленного металла (Ni) – 9%.

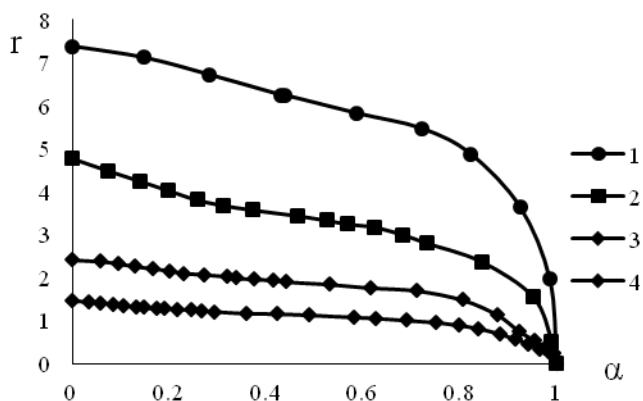


Рис.86. Зависимость наблюдаемой скорости реакции жидкофазной гидрогенизации Пропен-2-ол-1 $\text{г, см}^3(\text{H}_2) \cdot (\text{с} \cdot \text{г}(\text{Ni}))^{-1}$ от степени превращения α , $\text{ммоль}(\text{Na}_2\text{S})/\text{г}(\text{Ni})$ в воде на образцах катализатора с концентрацией: 1 – 0; 2 – 0.100; 3 – 0.200; 4 – 0.375. Условия проведения гидрирования: $T = 30^\circ\text{C}$; $m_{\text{кат}} = 2,5 \text{ г}$, количество восстановленного металла (Ni) – 7%.

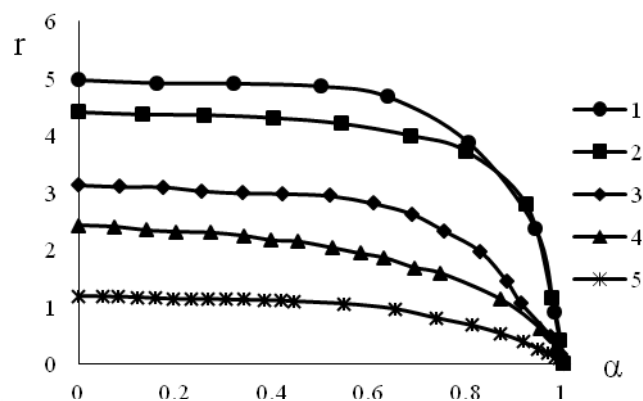


Рис.87. Зависимость наблюдаемой скорости реакции жидкофазной гидрогенизации Пропен-2-ол-1 $\text{г, см}^3(\text{H}_2) \cdot (\text{с} \cdot \text{г}(\text{Ni}))^{-1}$ от степени превращения α , $\text{ммоль}(\text{Na}_2\text{S})/\text{г}(\text{Ni})$ в воде на образцах катализатора с концентрацией: 1 – 0; 2 – 0.100; 3 – 0.200; 4 – 0.300; 5 – 0.500. Условия проведения гидрирования: $T = 30^\circ\text{C}$; $m_{\text{кат}} = 5,0 \text{ г}$, количество восстановленного металла (Ni) – 5%.

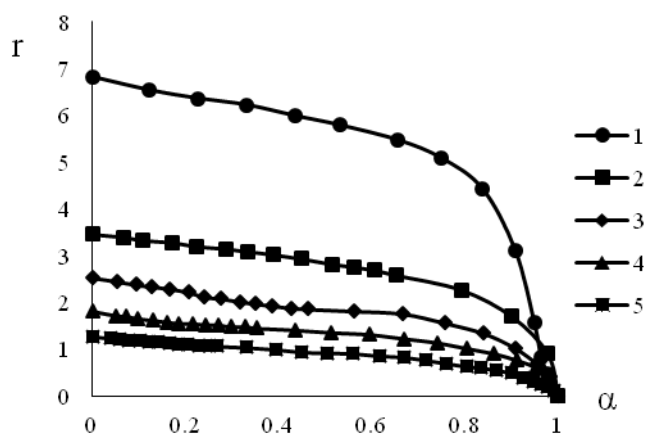


Рис.88. Зависимость наблюдаемой скорости реакции жидкофазной гидрогенизации Пропен-2-ол-1 $\text{г, см}^3(\text{H}_2) \cdot (\text{с} \cdot \text{г}(\text{Ni}))^{-1}$ от степени превращения α , $\text{ммоль}(\text{Na}_2\text{S})/\text{г}(\text{Ni})$ в воде на образцах катализатора с концентрацией: 1 – 0; 2 – 0.100; 3 – 0.200; 4 – 0.300; 5 – 0.400. Условия проведения гидрирования: $T = 30^\circ\text{C}$; $m_{\text{кат}} = 5,0 \text{ г}$, количество восстановленного металла (Ni) – 4%.

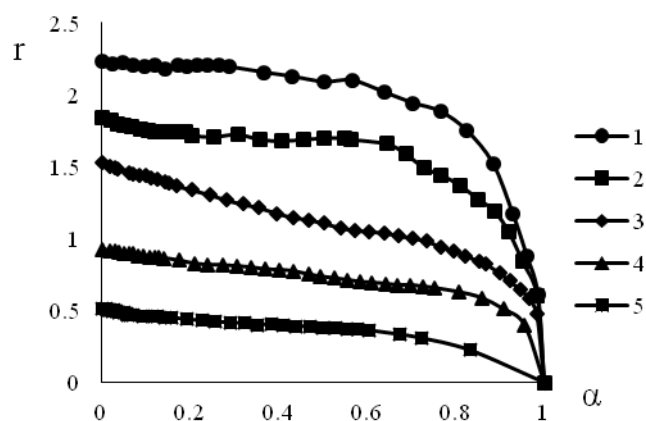


Рис.89. Зависимость наблюдаемой скорости реакции жидкофазной гидрогенизации пропен-2-ол-1 $\text{г, см}^3(\text{H}_2) \cdot (\text{с} \cdot \text{г}(\text{Ni}))^{-1}$ от степени превращения α , $\text{ммоль}(\text{Na}_2\text{S})/\text{г}(\text{Ni})$ в воде на образцах катализатора с концентрацией: 1 – 0; 2 – 0.100; 3 – 0.200; 4 – 0.300; 5 – 0.400. Условия проведения гидрирования: $T = 30^\circ\text{C}$; $m_{\text{кат}} = 5,0 \text{ г}$, количество восстановленного металла (Ni) – 0,6%.

Зависимости представленные на рис. 78 - 89 позволяют утверждать, что степень дезактивации нанесенных никелевых катализаторов не влияет на характер кинетических кривых, однако влияние природы гидрируемого субстрата сложным образом отражается на активности катализатора. В табл. 41 представлены результаты определения порядка реакции гидрогенизации ДЭМК и пропен-2-ол-1 на частично дезактивированных нанесенных никелевых катализаторах в воде «по методу Вант-Гоффа», количество введенного яда для дезактивации катализатора приведено в табл. 42.

Таблица 41

Порядок реакции гидрогенизации ДЭМК и пропен-2-ол-1 на частично дезактивированных нанесенных никелевых катализаторах в воде

kat № травления*	#1-1	#2-2	#3-3	#4-4	#5-5	#6-6
ДЭМК						
1	0.9	0.8	0.9	0.8	0.9	0.7
2	0.8	0.6	0.4	0.8	0.8	0.6
3	0.6	0.2	0.1	0.3	0.6	—
4	0.5	0.3	0	0.3	0.5	—
5	0.1	0.1	—	—	0.1	—
пропен-2-ол-1						
1	0.7	0.3	0.2	0.4	0.6	0.3
2	0.4	0.2	0.4	0.4	0.3	0.2
3	0.3	0.3	0.4	0.5	0.4	0.2
4	0.2	0.3	0.3	0.5	0.3	0.2
5	-	0.3	0.4	0.5	0.4	0.1

Таблица 42

Количество введенного сульфида натрия для дезактивации катализатора, ммоль(Na_2S)/г.кат.

kat № травления*	#1-1	#2-2	#3-3	#4-4	#5-5	#6-6
ДЭМК						
1	0	0	0	0	0	0
2	0.05	0.05	0.05	0.05	0.025	0.05
3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.075	-
4	0.15	0.15	0.15	0.15	0.125	-
5	0.2	0.2	-	-	0.175	-
пропен-2-ол-1						
1	0	0	0	0	0	0

2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
3	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
4	0.5	0.375	0.375	0.3	0.3	0.3
5	0.625	0.475	0.475	0.5	0.4	0.4

При гидрировании ДЭМК, согласно табл. 42, с увеличением количества введённого сульфида натрия наблюдается снижение порядка реакции. Так как известно [5], что сульфид натрия является каталитическим ядом и снижает активность катализатора за счёт уменьшения количества активных центров на поверхности, то можно полагать, что снижение порядка реакции происходит за счёт увеличения степени использования поверхности, так как в этом случае становится ключевым фактором количество активных центров, а не концентрация исходных реагентов. Как будет показано далее, при гидрировании пропен–2–ол–1 катализатор обладает большей устойчивостью к дезактивации. В данном случае порядок реакции гидрогенизации снижается только для #1-1, а для остальных колеблется в рамках погрешности.

6.2.2. Устойчивость работы нанесённых никелевых катализаторов при их дезактивации сульфидом натрия

Одной из важнейших характеристик катализатора, помимо его активности и селективности, является устойчивость его работы – то, как долго катализатор может оставаться активным. В работе была определена устойчивость нанесённых катализаторов к такому каталитическому яду, как сульфид натрия (способ расчёта см. в п. 2.3.6.). На рис.90–95. представлены графики зависимости активности нанесённых никелевых катализаторов от количества введённого яда. Полученные данные, характеризующие устойчивость никелевых катализаторов, были сведены в табл. 43.

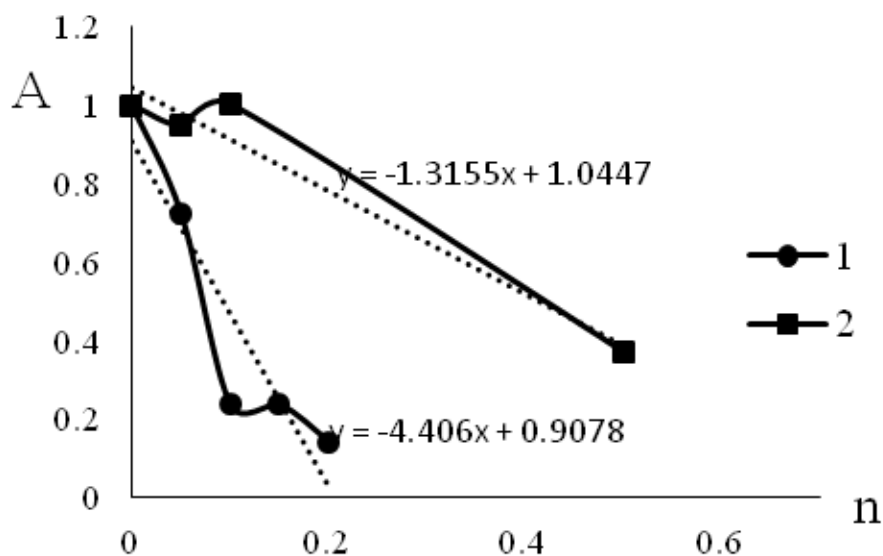


Рис.90. Зависимость нормированной активности A реакций гидрогенизации: 1 – ДЭМК, 2 – пропен-2-ол-1, от количества введенного сульфида натрия n , ммоль(Na_2S)/г(Ni). Условия проведения гидрирования: $T - 30^\circ\text{C}$; $m_{\text{кат}} - 5,0$ г, количество восстановленного металла (Ni) – 11%.

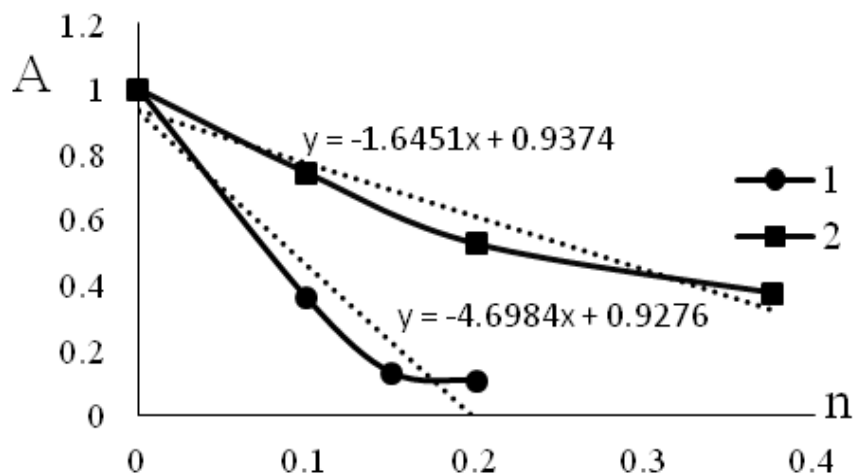


Рис.91. Зависимость нормированной активности A реакций гидрогенизации: 1 – ДЭМК, 2 – пропен-2-ол-1, от концентрации введенного сульфида натрия n , ммоль(Na_2S)/г(Ni). Условия проведения гидрирования: $T - 30^\circ\text{C}$; $m_{\text{кат}} - 5,0$ г, количество восстановленного металла (Ni) – 9%.

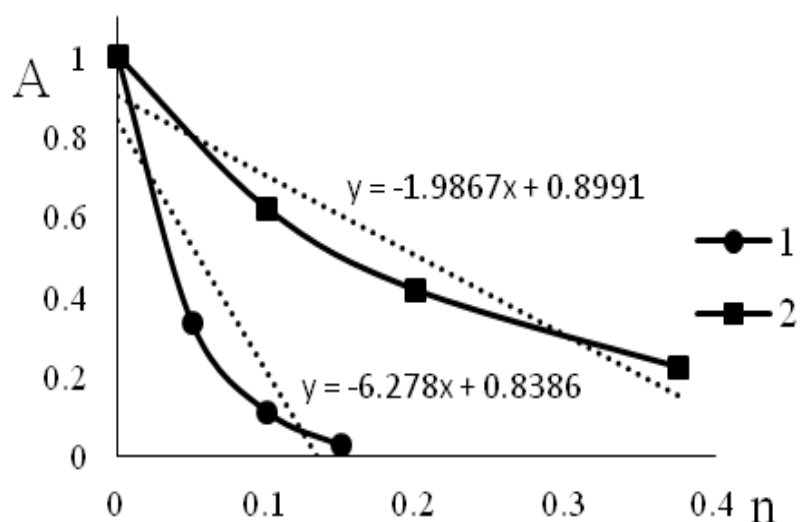


Рис.92. Зависимость нормированной активности A реакций гидрогенизации: 1 – ДЭМК, 2 – пропен-2-ол-1, от концентрации введенного сульфида натрия n , ммоль(Na_2S)/г(Ni). Условия проведения гидрирования: $T - 30^\circ\text{C}$; $m_{\text{кат}} - 5,0$ г, количество восстановленного металла (Ni) – 7%.

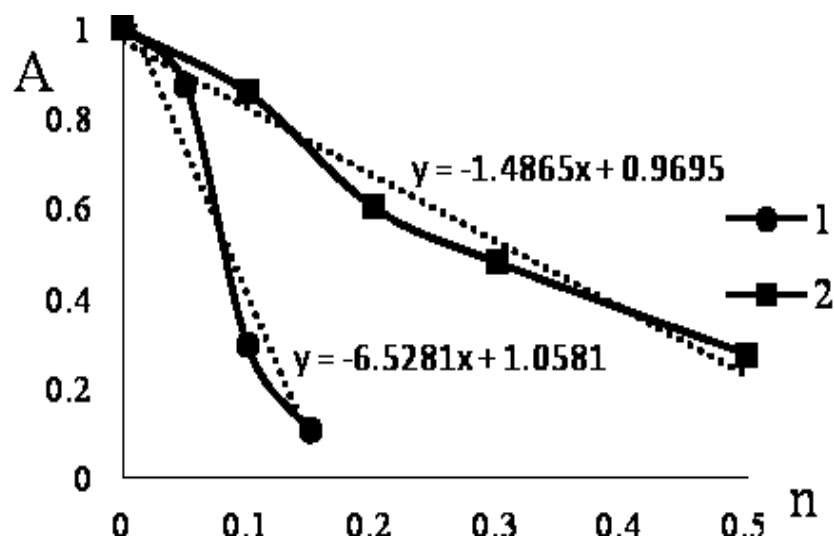


Рис.93. Зависимость нормированной активности A реакций гидрогенизации: 1 – ДЭМК, 2 – пропен-2-ол-1, от концентрации введенного сульфида натрия n , ммоль(Na_2S)/г(Ni). Условия проведения гидрирования: $T - 30^\circ\text{C}$; $m_{\text{кат}} - 5,0$ г, количество восстановленного металла (Ni) – 5%.

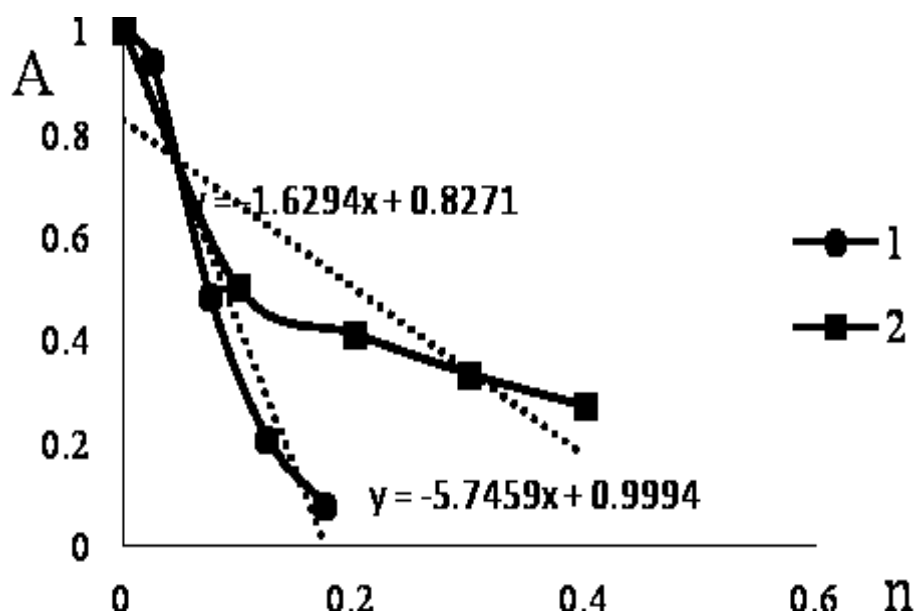


Рис.94. Зависимость нормированной активности A реакций гидрогенизации: 1 – ДЭМК, 2 – пропен-2-ол-1, от концентрации введенного сульфида натрия n , ммоль(Na_2S)/г(Ni). Условия проведения гидрирования: $T - 30^\circ\text{C}$; $m_{\text{кат}} - 5,0$ г, количество восстановленного металла (Ni) – 4%.

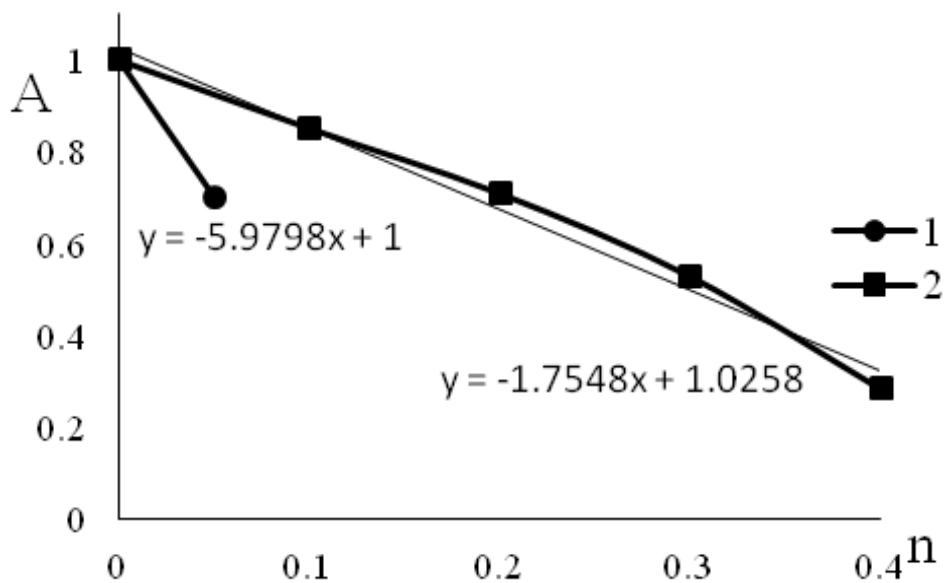


Рис.95. Зависимость нормированной активности A реакций гидрогенизации: 1 – ДЭМК, 2 – пропен-2-ол-1, от концентрации введенного сульфида натрия n , ммоль(Na_2S)/г(Ni). Условия проведения гидрирования: $T - 30^\circ\text{C}$; $m_{\text{кат}} - 5,0$ г, количество восстановленного металла (Ni) – 0,6%.

Коэффициенты падения активности нанесенного никелевого катализатора в реакции гидрогенизации ДЭМК и пропен–2–ол–1, рассчитанные по методу Бартоломью

kat Соединение	I	II	III	IV	V	VI	K₆, сред.знач.
	K ₆ , г(Ni)·(ммоль(Na ₂ S)) ⁻¹						
ДЭМК	4.4	4.7	6.3	6.5	5.8	6.0	5.6
Пропен–2–ол–1	1.3	1.6	2.0	1.5	1.6	1.8	1.6

Как видно из табл. 43, гидрирование ДЭМК приводит к более быстрой потере активности катализатора, а при гидрировании пропен–2–ол–1 катализатор обладал большей устойчивостью к дезактивации. По-видимому, это может быть объяснено меньшей теплотой гидрирования пропен–2–ол–1 ($-(127 \div 130)$ кДж/моль [38]), чем ДЭМК ($141 \div 158$ кДж/моль [39]), что приводит к меньшим адсорбционным деформациям и, соответственно, к меньшим потерям активности. Так же это может быть объяснено стерическим фактором – молекула пропен–2–ол–1 имеет меньший размер, по сравнению с молекулой ДЭМК, а значит имеет больше возможностей подойти к поверхности катализатора, которая частично заблокирована сульфид-ионами.

На рис.96–98 приведены микрофотографии катализатора после проведения травления и гидрирования на отравленном катализаторе.

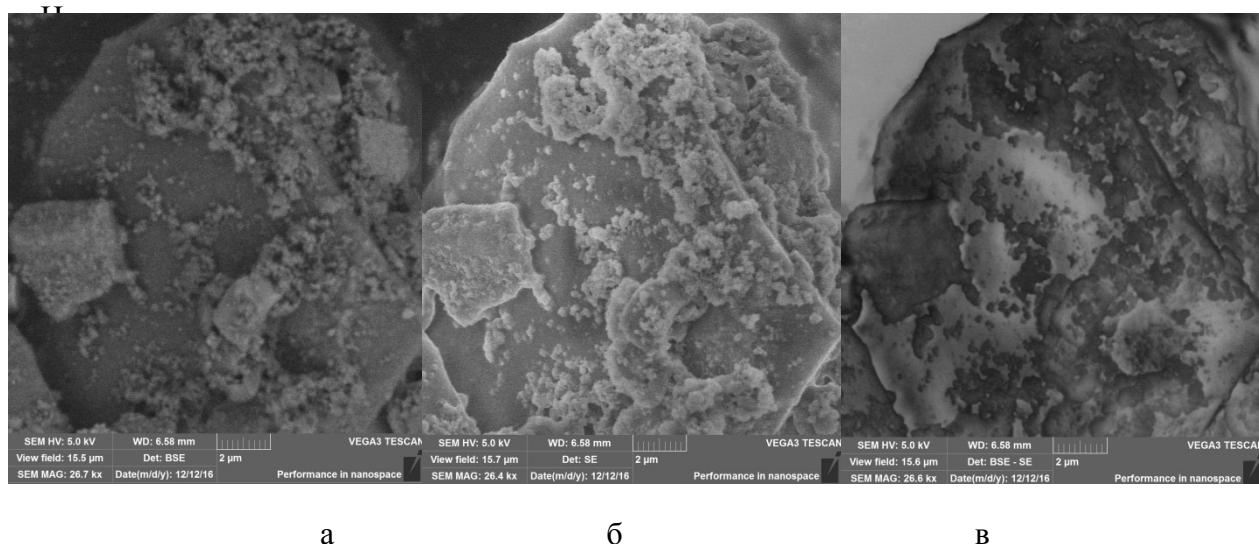


Рис.96. СЭМ изображения катализатора:

а) микрофотография катализатора ($m_{\text{кат}} = 5,0$ г, количество восстановленного металла (Ni) – 7%) после введения 0.15 ммоль (Na_2S) / г(Ni), режим съёмки BSE, шкала масштаба 2 мкм;

б) микрофотография катализатора катализатора ($m_{\text{кат}} = 5,0$ г, количество восстановленного металла (Ni) – 7%) после введения 0.15 ммоль (Na_2S) / г(Ni), режим съёмки SE, шкала масштаба 2 мкм;

в) микрофотография катализатора катализатора ($m_{\text{кат}} = 5,0$ г, количество восстановленного металла (Ni) – 7%) после введения 0.15 ммоль (Na_2S) / г(Ni), режим съёмки BSE-SE, шкала масштаба 2 мкм.

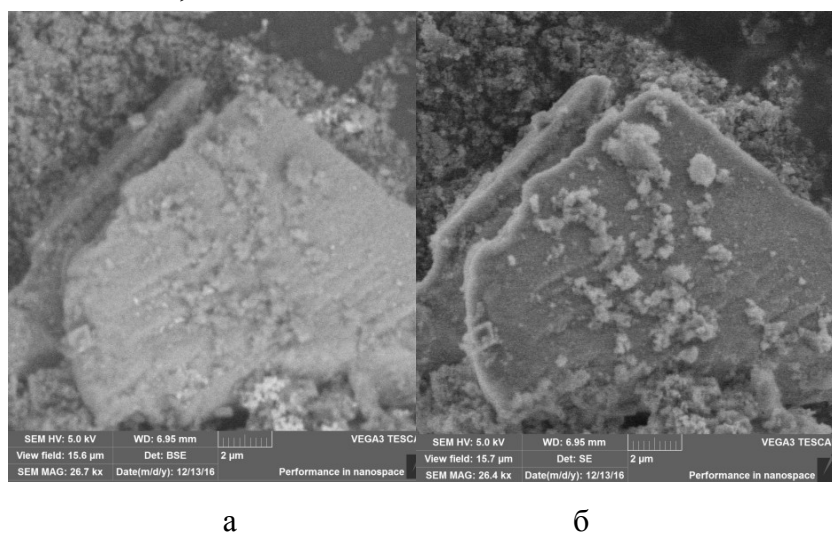
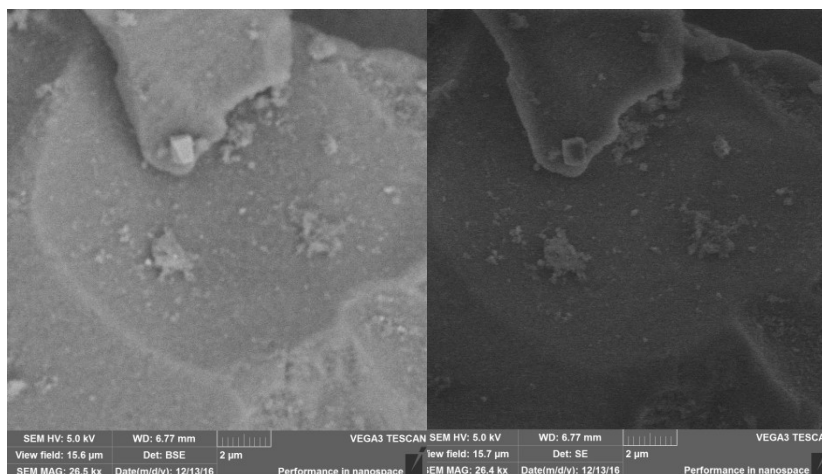


Рис.97. СЭМ изображения катализатора:

а) микрофотография катализатора ($m_{\text{кат}} = 5,0$ г, количество восстановленного металла (Ni) – 4%) после введения 0.175 ммоль (Na_2S) / г(Ni), режим съёмки BSE, шкала масштаба 2 мкм;

б) микрофотография катализатора катализатора ($m_{\text{кат}} = 5,0$ г, количество восстановленного металла (Ni) – 4%) после введения 0.175 ммоль (Na_2S) / г(Ni), режим съёмки SE, шкала масштаба 2 мкм.



а

б

Рис.98. СЭМ изображения катализатора:

а) микрофотография катализатора ($m_{\text{кат}} = 5,0$ г, количество восстановленного металла (Ni) – 0,6%) после введения 0.05 ммоль (Na_2S) / г(Ni), режим съёмки BSE, шкала масштаба 2 мкм;

б) микрофотография катализатора катализатора ($m_{\text{кат}} = 5,0$ г, количество восстановленного металла (Ni) – 0,6 %) после введения 0.05 ммоль (Na_2S) / г. кат.(Ni), режим съёмки SE, шкала масштаба 2 мкм.

Изображения, полученные в режиме BSE (см. рис. рис.96–98. а) и BSE-SE (см. рис.96–98. в) показывают, что происходит изменение катализатора по составу, то есть происходит унос активных частиц никеля, что является одной из причин изменения активности катализатора, изображения в режиме SE показывают структурные изменения поверхности катализатора.

6.2.3. Каталитическая активность нанесённого никелевого катализатора при различных степенях дезактивации поверхности в реакциях восстановления ДЭМК при повышенном давлении водорода

Результаты приведённых кинетических исследований влияния дезактивации активных центров нанесённого никелевого катализатора в реакции восстановления ДЭМК в водной среде при избыточном давлении водорода 0,8 МПа представлены на рис. 99–103.

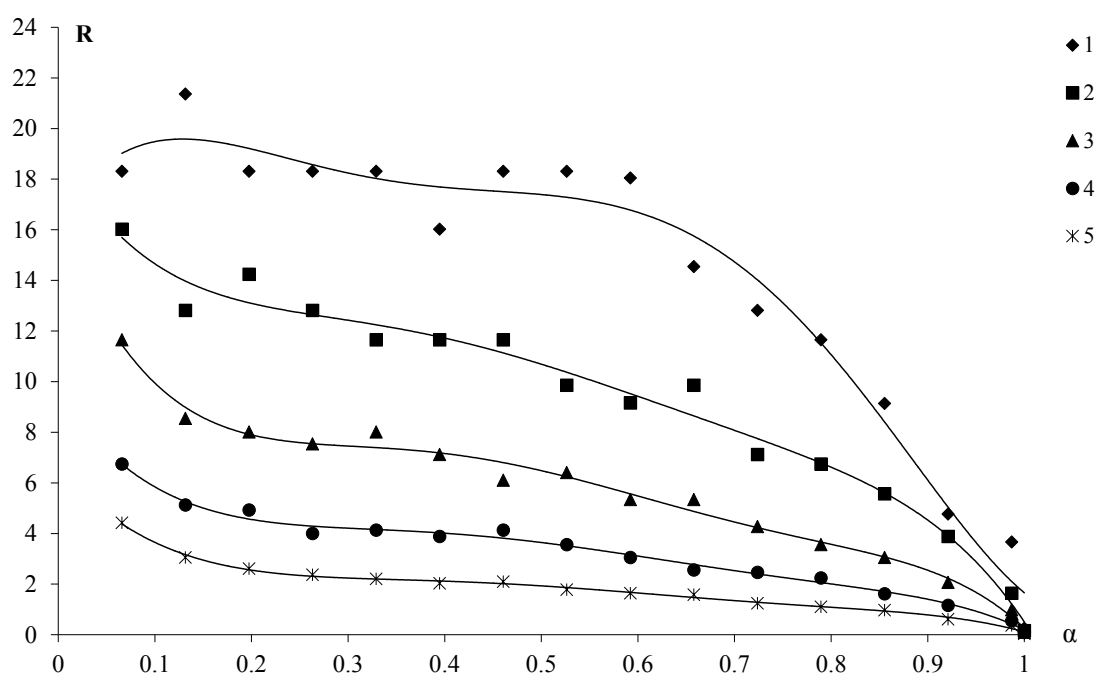


Рис.99. Зависимость наблюдаемой скорости реакции r , $(\text{см}^3(\text{H}_2) \cdot \text{с})^{-1} \cdot \text{г}(\text{Ni})$ от степени превращения α в водной системе при различных количествах введенного сульфида натрия, ммоль(Na_2S)/г(Ni): 1–0; 2–0,21; 3–0,42; 4–0,63; 5–0,84. Условия проведения гидрирования: гидрируемое соединение – диэтиловый эфир малеиновой кислоты (ДЭМК); температура – 30 °С; масса катализатора – 2,177 г; количество восстановленного металла (Ni) – 11%, давление – избыток 0,8 МПа.

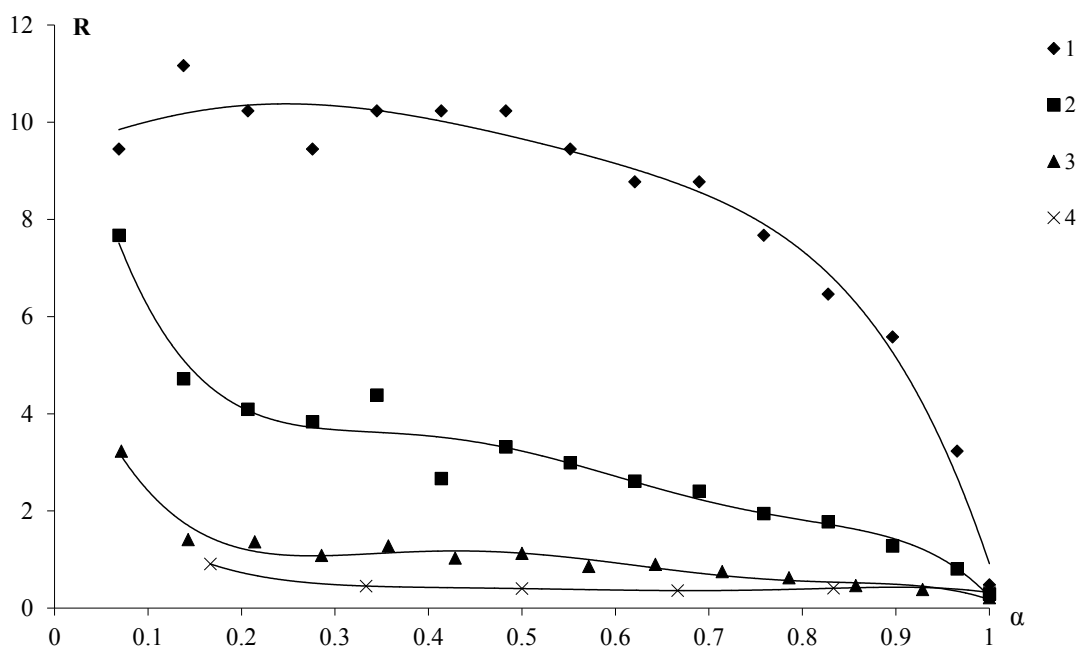


Рис.100. Зависимость наблюдаемой скорости реакции r , $(\text{см}^3(\text{H}_2) \cdot \text{с})^{-1} \cdot \text{г}(\text{Ni})$ от степени превращения α в водной системе при различных количествах введённого сульфида натрия, ммоль(Na_2S)/г(Ni): 1–0; 2–0,20; 3–0,40; 4–0,60. Условия проведения гидрирования: гидрируемое соединение – диэтиловый эфир малеиновой кислоты (ДЭМК); температура – 30°C ; масса катализатора – 2,500 г; количество восстановленного металла (Ni) – 9%, давление – избыток 0,8 МПа.

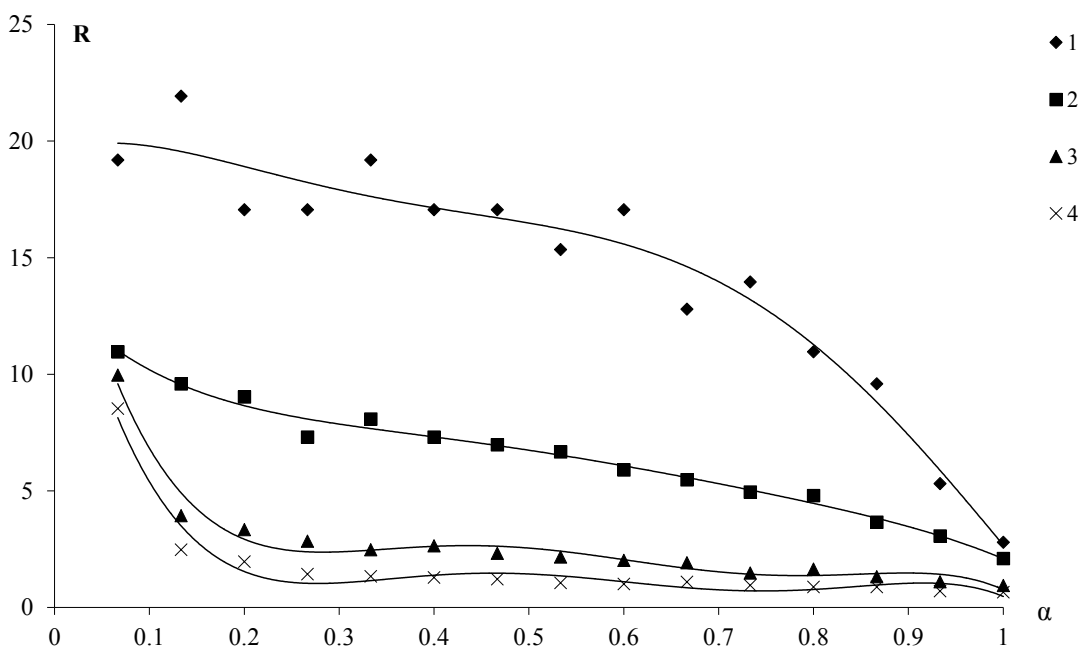


Рис.3.2.3. Зависимость наблюдаемой скорости реакции r , $(\text{см}^3(\text{H}_2) \cdot \text{с})^{-1} \cdot \text{г}(\text{Ni})$ от степени превращения α в водной системе при различных количествах введённого сульфида натрия, ммоль(Na_2S)/г(Ni): 1–0; 2–0,25; 3–0,50; 4–0,75. Условия проведения гидрирования: гидрируемое соединение – диэтиловый эфир малеиновой кислоты (ДЭМК); температура – 30°C ; масса катализатора – 5,000 г; количество восстановленного металла (Ni) – 7%, давление – избыток 0,8 МПа.

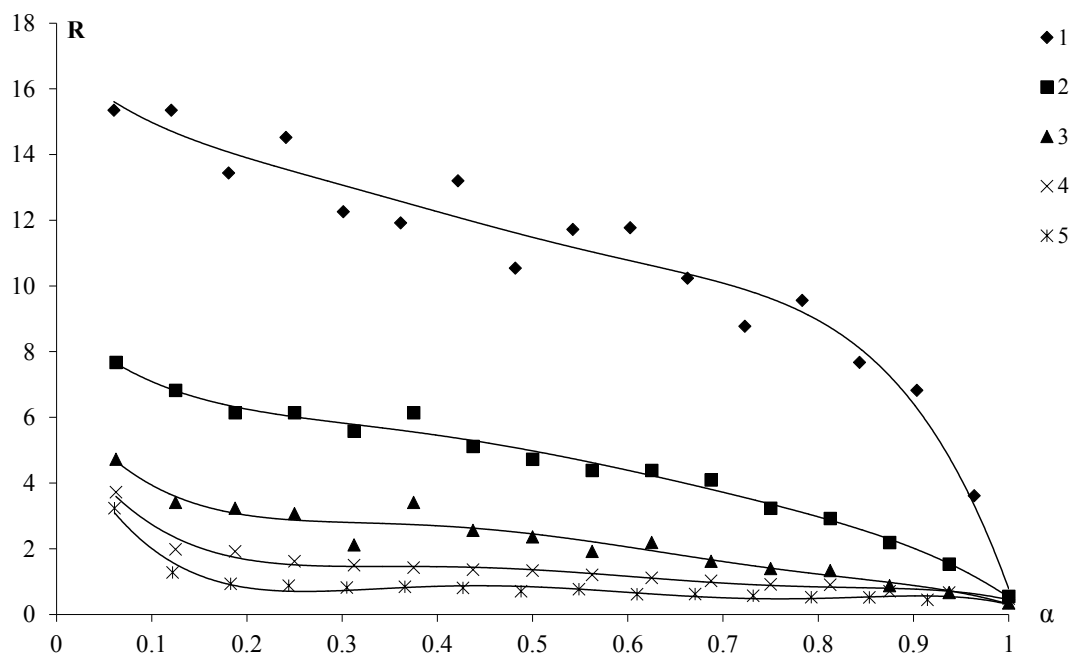


Рис.101. Зависимость наблюдаемой скорости реакции r , $(\text{см}^3(\text{H}_2) \cdot \text{с})^{-1} \cdot \text{г}(\text{Ni})$ от степени превращения α в водной системе при различных количествах введённого сульфида натрия, ммоль(Na_2S)/г(Ni): 1–0; 2–0,10; 3–0,20; 4–0,30; 5–0,40. Условия проведения гидрирования: гидрируемое соединение – диэтиловый эфир малеиновой кислоты (ДЭМК); температура – 30°C ; масса катализатора – 5,000 г; количество восстановленного металла (Ni) – 5%, давление – избыток 0,8 МПа.

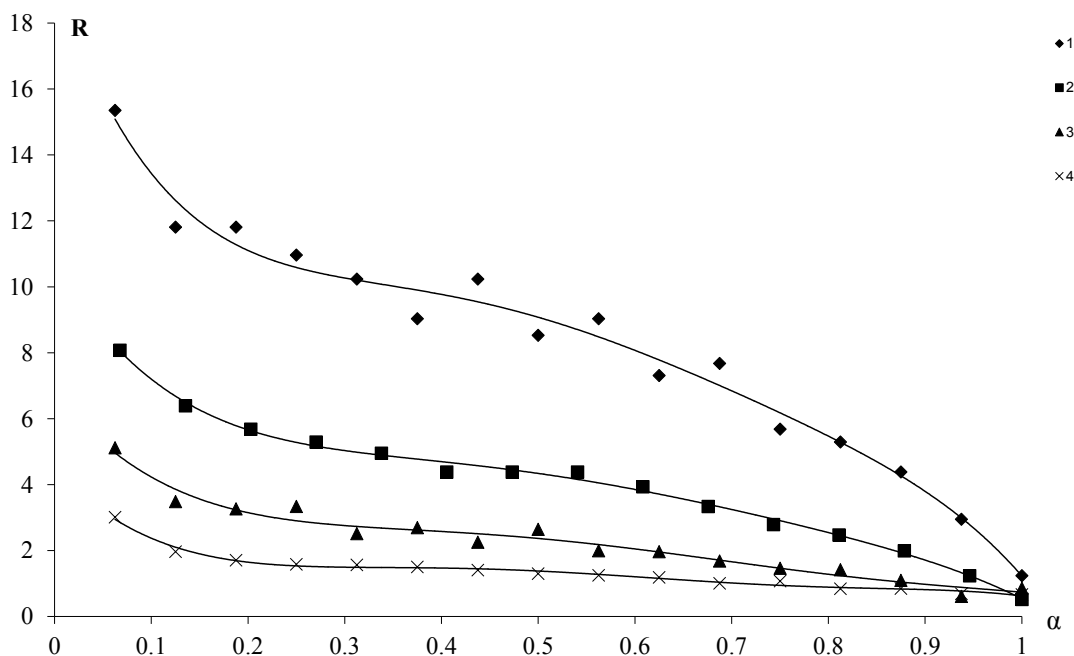


Рис.102. Зависимость наблюдаемой скорости реакции r , $(\text{см}^3(\text{H}_2) \cdot \text{с})^{-1} \cdot \text{г}(\text{Ni})$ от степени превращения α в водной системе при различных количествах введённого сульфида натрия, ммоль(Na_2S)/г(Ni): 1–0; 2–0,50; 3–1,00; 4–1,50. Условия проведения гидрирования: гидрируемое соединение – диэтиловый эфир малеиновой кислоты (ДЭМК); температура – 30°C ; масса катализатора – 5,000 г; количество восстановленного металла (Ni) – 4%, давление – избыток 0,8 МПа.

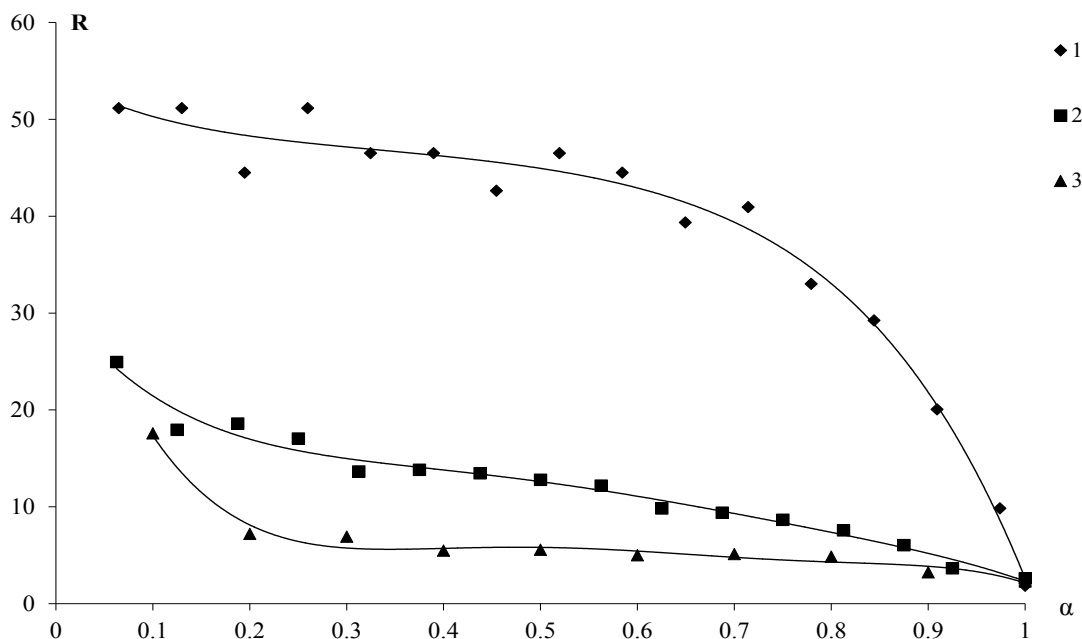


Рис.103. Зависимость наблюдаемой скорости реакции r , $(\text{см}^3(\text{H}_2) \cdot \text{с})^{-1} \cdot \text{г}(\text{Ni})$ от степени превращения α в водной системе при различных количествах введенного сульфида натрия, ммоль(Na_2S)/г(Ni): 1–0; 2–0,08; 3–0,17. Условия проведения гидрирования: гидрируемое соединение – диэтиловый эфир малеиновой кислоты (ДЭМК); температура – 30°C ; масса катализатора – 5,000 г; количество восстановленного металла (Ni) – 0,6%, давление – избыток 0,8 МПа.

Приведённые экспериментальные зависимости скоростей реакции от степени превращения, при различных количествах введенного сульфид-иона, позволяют утверждать, что характер кинетических закономерностей во всех исследуемых системах оставался постоянным. Кроме того, оставался постоянным водородный показатель среды. Значение pH гидрогенизата близко к нейтральному во всех опытах, вне зависимости от введенного количества сульфида натрия. Наблюдаемые скорости реакции зависели лишь от количества восстановленного никеля в исследуемых образцах катализатора и от степени дезактивации активных центров сульфид-ионом. Таким образом, можно сделать вывод, что основной причиной падения активности катализатора является значительное уменьшение его адсорбционной емкости по отношению к реагирующим веществам, получает экспериментальное подтверждение и хорошо согласуется с данными литературы, полученными для скелетного никелевого катализатора типа Ренея [101,134,324].

Согласно анализу экспериментальных данных каталитическая активность нанесенных никелевых катализаторов в несколько раз превышает активность

скелетного никелевого катализатора типа Ренея. Так в реакции жидкофазной гидрогенизации ДЭМК в аналогичных условиях на нанесенном никеле с концентрацией активного металла 10% активность более чем в 5 раза превышала активность скелетного никеля.

Полученные в работе экспериментальные данные не позволяют сделать однозначных выводов о процессе дезактивации катализатора сульфид-ионом при различных количествах активного никеля. В системах #1-1 и #3-3 наблюдалась наибольшая активность в реакции гидрогенизации ДЭМК в выбранных условиях, однако катализатор с большим содержанием металлического никеля являлся наиболее устойчивым к процессам дезактивации, в то время как образец #3-3 теряет свою активность при значительно меньших количествах введенного сульфид-иона. Максимальная активность нанесенного никеля наблюдалась в системе #6-6, где количество активного металла составляло всего 0,6 мас.%. Подобные экспериментальные данные можно объяснить уменьшением удельной активной поверхности с ростом концентраций нанесенного никеля, что приводит к блокировке пор носителя, а, следовательно, и катализатора в общем. Данные, представленные в табл. 24-25 стр. 174, показывают, что при увеличении количества нанесенного активного никеля до 10 мас.% уменьшается удельная поверхность катализатора на 30 % (с 364 до 264 м²/г). Подобная зависимость активности катализатора от величины удельной поверхности хорошо согласуются с традиционными теоретическими представлениями [101,105].

В данной работе был проведен анализ процесса селективности дезактивации катализатора при повышенном давлении водорода по методике Бартоломью [136]. Ранее было показано, что соответствующий метод оценки может быть применен для жидкофазных систем [300]. Зависимости нормированной активности катализатора от количества введенного сульфида натрия приведены на рис. 104–105.

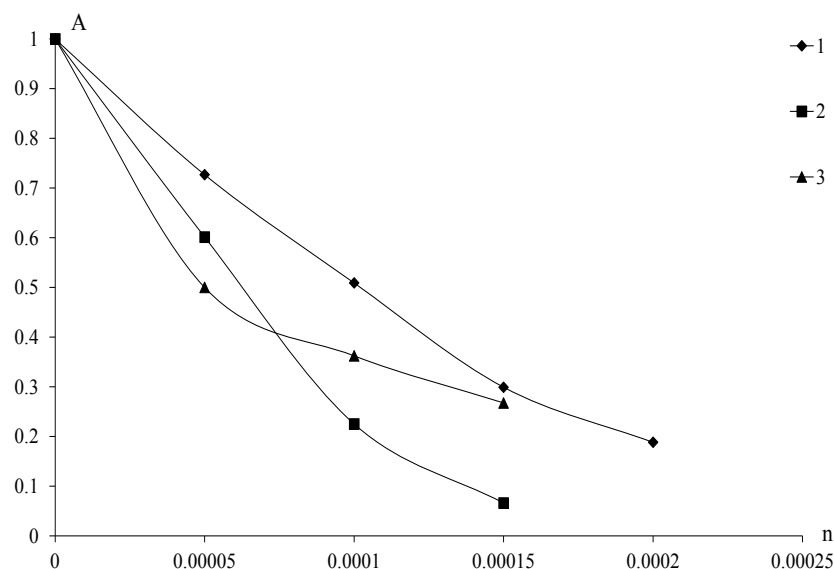


Рис.104. Зависимость нормированной активности A от количества введённого сульфида натрия n , ммоль(Na_2S) на различных образцах катализатора с концентрацией (%): 1–11; 2–9; 3–7. Условия проведения гидрирования: гидрируемое соединение – диэтиловый эфир малеиновой кислоты (ДЭМК); температура – 30°C ; давление – избыток 0,8 МПа.

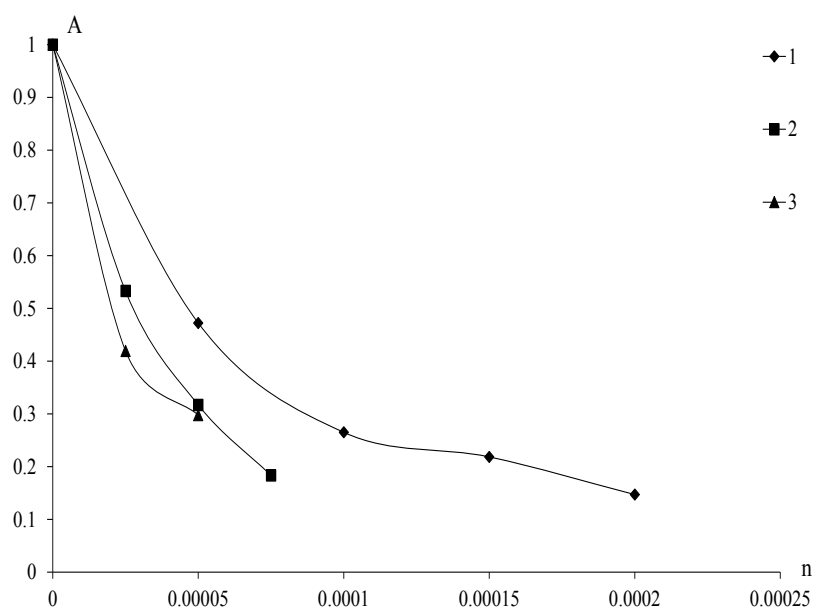


Рис.105. Зависимость нормированной активности A от количества введённого сульфида натрия n , ммоль(Na_2S) на различных образцах катализатора с концентрацией (%): 1–5; 2–4; 3–0,6. Условия проведения гидрирования: гидрируемое соединение – диэтиловый эфир малеиновой кислоты (ДЭМК); температура – 30°C ; давление – избыток 0,8 МПа.

На рис. 104–105, в отличие от методики предложенной Бартоломью, количество дезактивирующего агента не нормировалось к единице, так как определение количества серы до полной дезактивации катализатора в работе не устанавливалось. Согласно полученным данным, можно утверждать, что не зависимо от количества нанесенного металла дезактивация поверхности катализатора происходит селективно, то есть сульфид-ион уменьшает содержание наиболее реакционно-способных форм адсорбированного водорода, при этом не оказывая значительного влияния на структурно-механические свойства катализатора. В работе изучалось влияние протекания реакций гидрогенизации в выбранных условиях и процесса дезактивации на размер частиц и морфологию поверхности катализатора. На рис.106 представлены SE изображения поверхности нанесенного никеля на силикагеле до и после процесса дезактивации, где хорошо виден результат обработки поверхности катализатора серой (рис.106 «в»). Основная часть исследуемых катализаторов – частицы диаметром 5 мкм с практически гладкой поверхностью, форма частиц – неправильные многогранники. Функции распределения частиц по радиусу в ходе работы катализатора, в любых выбранных в работе условиях, практически не изменялись, что может свидетельствовать о низких значениях каталитической и адсорбционной деформациях частиц носителя и практически не изменой морфологии поверхности.

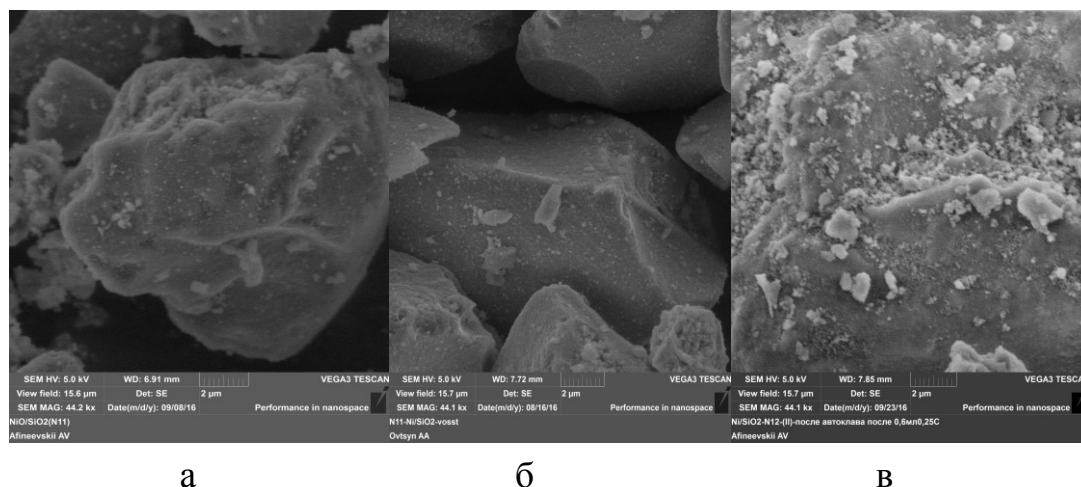


Рис.106 СЭМ изображения: а - NiO/SiO_2 ; б - $\text{Ni}_{\text{акт}} 11\%/\text{SiO}_2$; в - $\text{Ni}_{\text{акт}} 11\%/\text{SiO}_2$ при введении 0,63 ммоль (S^{2-})/г.Ni

6.2.4. Каталитическая активность нанесённого никелевого катализатора при различных степенях дезактивации поверхности в реакциях восстановления пропен-2-ол-1 газообразным водородом

Результаты кинетических исследований влияния дезактивации активных центров нанесённого никелевого катализатора в реакции восстановления пропен-2-ол-1 в водной среде при избыточном давлении водорода 0,8 МПа представлены на рис. 107–112.

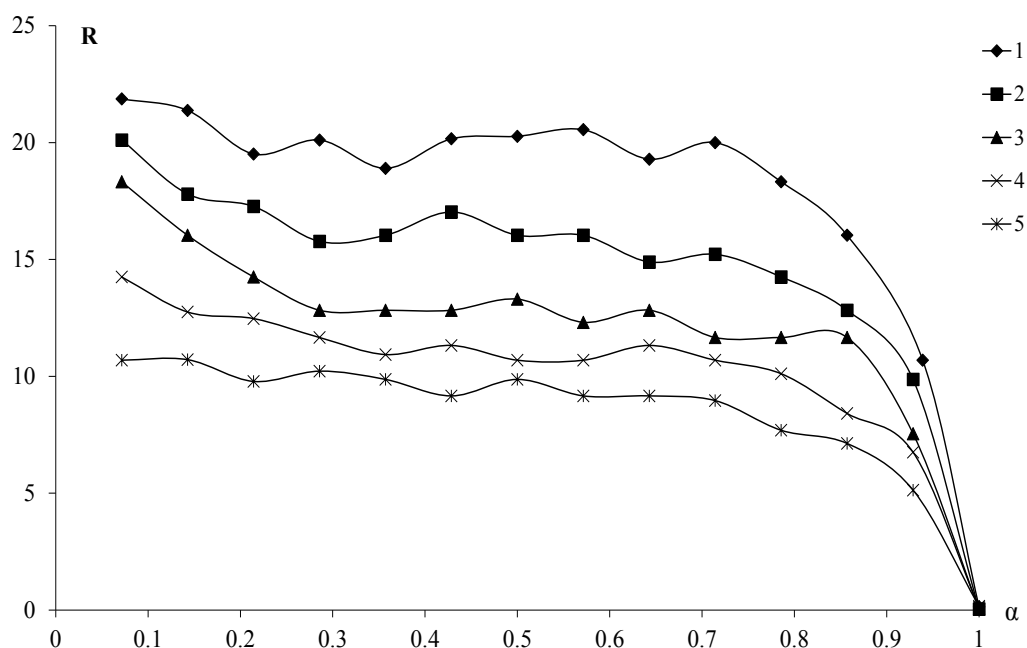


Рис.107. Зависимость наблюдаемой скорости реакции r , $(\text{см}^3(\text{H}_2) \cdot \text{с})^{-1} \cdot \text{г.кат.})$ от степени превращения α в водной системе при различных количествах введенного сульфида натрия, $\text{ммоль}(\text{Na}_2\text{S})/\text{г}(\text{Ni})$: 1–0; 2–0,21; 3–0,42; 4–0,63; 5–0,84. Условия проведения гидрирования: гидрируемое соединение – пропен-2-ол-1 (аллиловый спирт); температура – 30°C ; масса катализатора – 2,176 г; количество восстановленного металла (Ni) – 11%, давление – избыток 0,8 МПа.

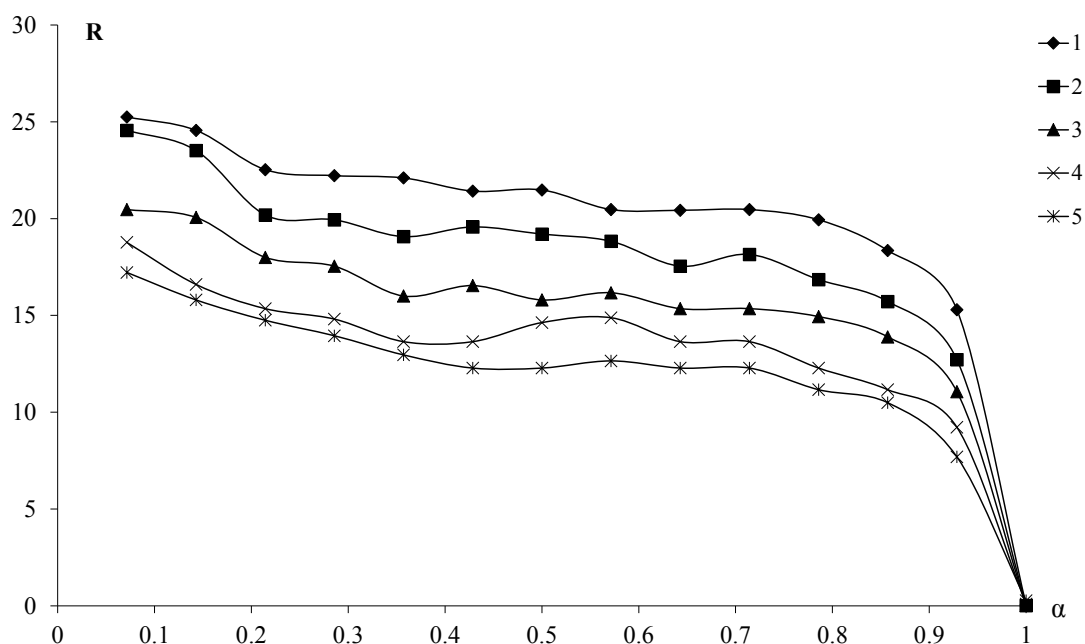


Рис.108. Зависимость наблюдаемой скорости реакции r , ($\text{см}^3(\text{H}_2) \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г.кат.})$) от степени превращения α в водной системе при различных количествах введённого сульфида натрия, ммоль(Na_2S)/г(Ni): 1–0; 2–0,20; 3–0,40; 4–0,60; 5–0,80. Условия проведения гидрирования: гидрируемое соединение – пропен-2-ол-1 (аллиловый спирт); температура – 30°C ; масса катализатора – 2,500 г; количество восстановленного металла (Ni) – 9%, давление – избыток 0,8 МПа.

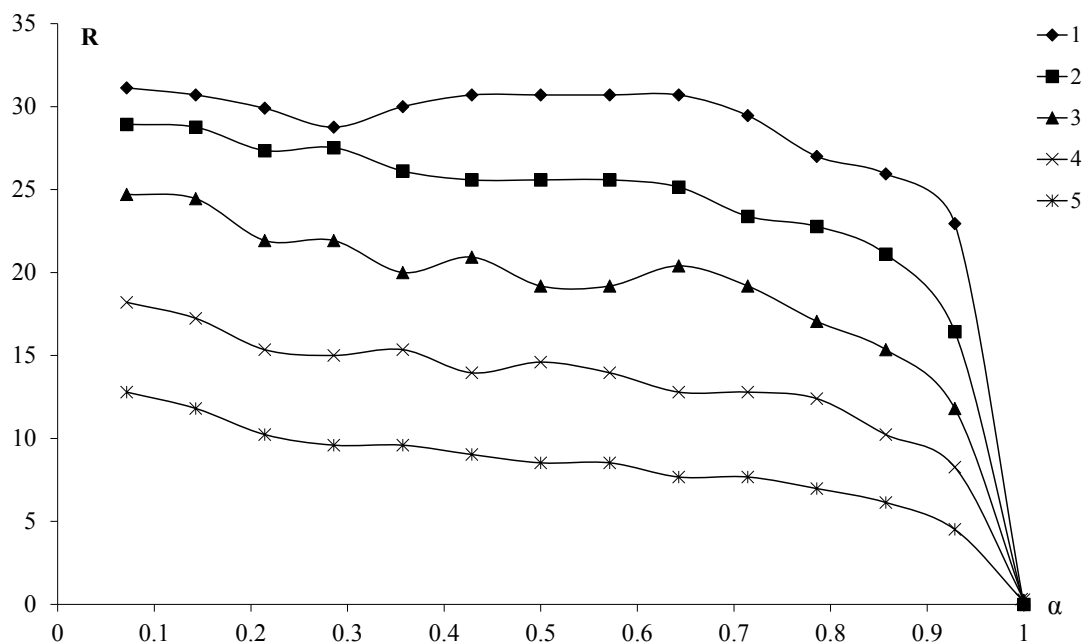


Рис.109. Зависимость наблюдаемой скорости реакции r , ($\text{см}^3(\text{H}_2) \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г.}(\text{Ni})$) от степени превращения α в водной системе при различных количествах введённого сульфида натрия, ммоль(Na_2S)/г(Ni): 1–0; 2–0,50; 3–1,50; 4–3,00; 5–5,84. Условия проведения гидрирования: гидрируемое соединение – пропен-2-ол-1 (аллиловый спирт); температура – 30°C ; масса катализатора – 2,500 г; количество восстановленного металла (Ni) – 7%, давление – избыток 0,8 МПа.

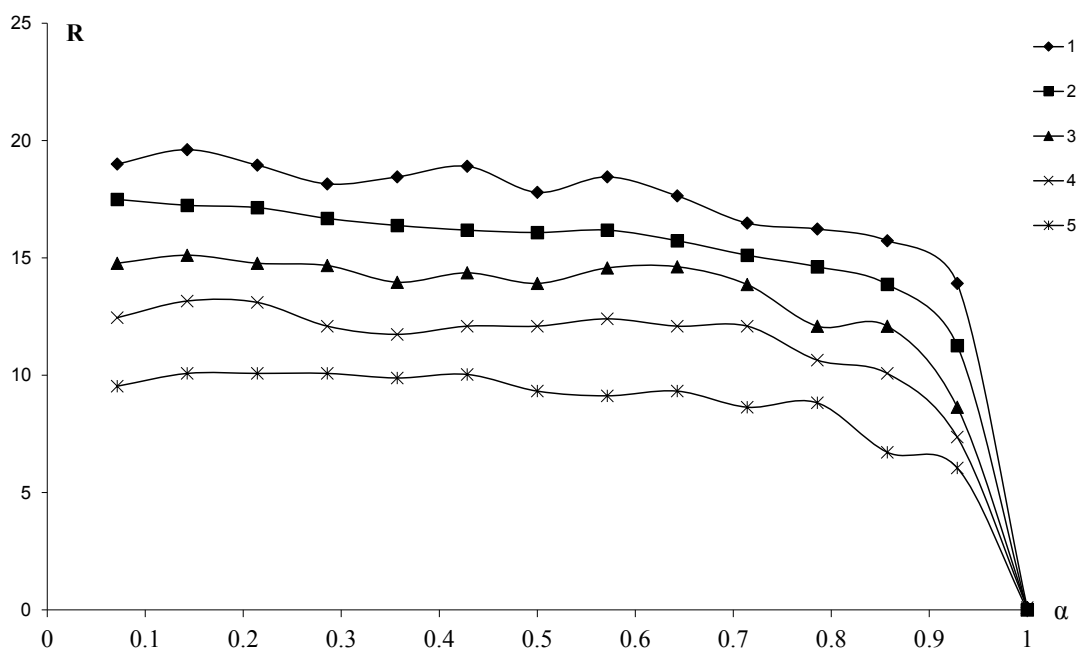


Рис.110. Зависимость наблюдаемой скорости реакции r , $(\text{см}^3(\text{H}_2) \cdot \text{с})^{-1} \cdot \text{г.кат.})$ от степени превращения α в водной системе при различных количествах введённого сульфида натрия, ммоль(Na_2S)/г(Ni): 1–0; 2–0,10; 3–0,30; 4–0,59; 5–1,08. Условия проведения гидрирования: гидрируемое соединение – пропен-2-ол-1 (аллиловый спирт); температура – 30°C ; масса катализатора – 5,079 г; количество восстановленного металла (Ni) – 5%, давление – избыток 0,8 МПа.

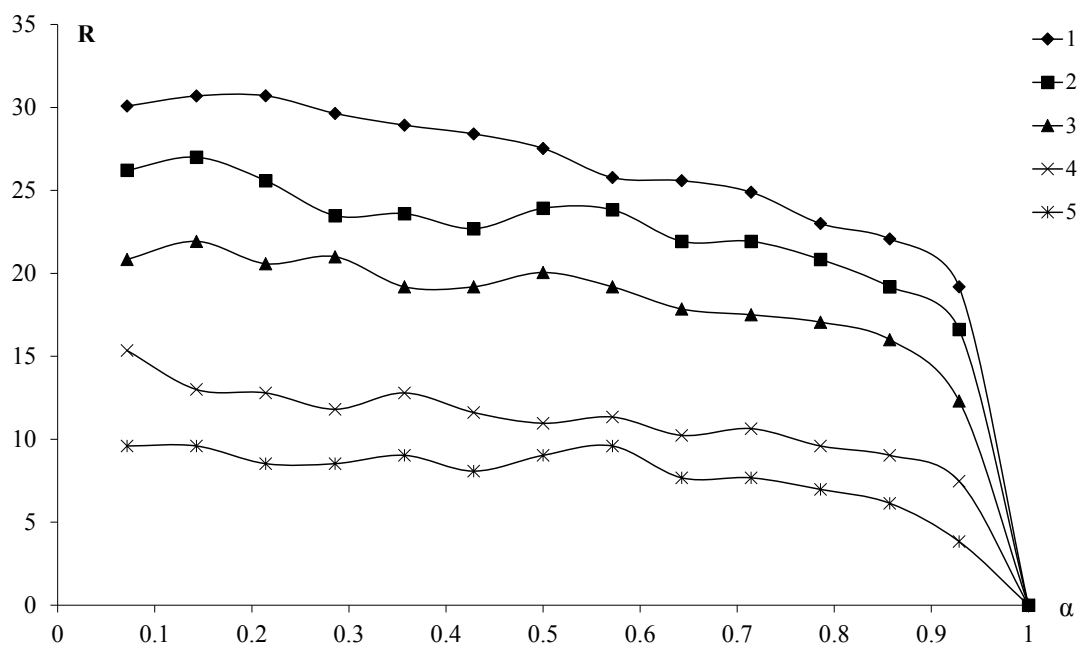


Рис.111. Зависимость наблюдаемой скорости реакции r , $(\text{см}^3(\text{H}_2) \cdot \text{с})^{-1} \cdot \text{г.кат.})$ от степени превращения α в водной системе при различных количествах введённого сульфида натрия, ммоль(Na_2S)/г(Ni): 1–0; 2–0,25; 3–0,75; 4–1,50; 5–2,75. Условия проведения гидрирования: гидрируемое соединение – пропен-2-ол-1 (аллиловый спирт); температура – 30°C ; масса катализатора – 5,000 г; количество восстановленного металла (Ni) – 4%, давление – избыток 0,8 МПа.

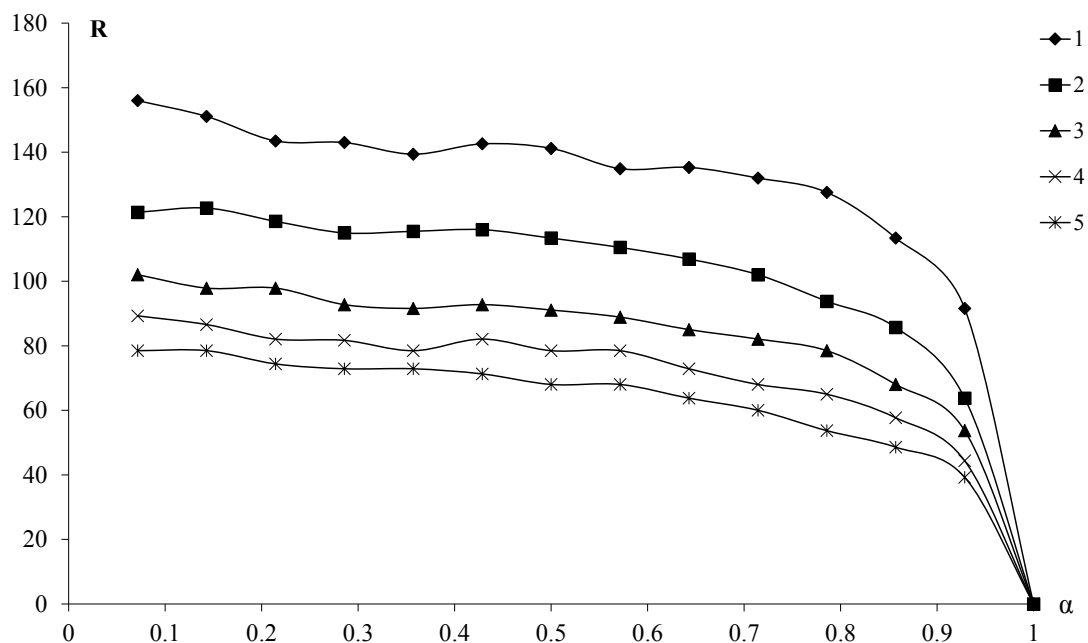


Рис.112. Зависимость наблюдаемой скорости реакции r , $(\text{см}^3(\text{H}_2) \cdot \text{с})^{-1} \cdot \text{г.кат.})$ от степени превращения α в водной системе при различных количествах введенного сульфида натрия, ммоль(Na_2S)/г(Ni): 1–0; 2–1,66; 3–3,33; 4–4,99; 5–6,65. Условия проведения гидрирования: гидрируемое соединение – пропен-2-ол-1; температура – 30°C ; масса катализатора – 5,014 г; количество восстановленного металла (Ni) – 0,6%, давление – избыток 0,8 Мпа.

Данные, представленные на рис. 107–112, позволяют утверждать, что гидрогенизация аллилового спирта в водной среде в исследуемых каталитических системах протекает с аналогичными массивным никелевым катализаторам корреляционными зависимостями активности от степени дезактивации поверхности при низких степенях превращения (до 0,5). Максимальная скорость процесса наблюдается на катализаторе с минимальной степенью нанесения никеля, но максимальной удельной поверхностью. При этом порядок для реакции гидрогенизации ДЭМК и пропен-2-ол-1 в выбранных условиях слабо зависит от степени дезактивации поверхности, порядок реакции рассчитывали по методу Вант-Гоффа, данные представлены в табл. 44.

Порядок реакции по методу Вант–Гоффа

катализатор № травления	#1-1	#2-2	#3-3	#4-4	#5-5	#6-6
	ДЭМК					
1	0.42	0.34	0.38	0.35	0.55	0.44
2	0.52	0.59	0.46	0.57	0.59	0.64
3	0.55	0.64	0.59	0.66	0.66	0.46
4	0.56	0.37	0.56	0.52	0.43	—
5	0.54	—	—	0.51	—	—
	пропен-2-ол-1					
1	0.23	0.13	0.10	0.12	0.19	0.17
2	0.22	0.18	0.18	0.15	0.17	0.23
3	0.25	0.17	0.25	0.18	0.19	0.22
4	0.23	0.18	0.27	0.18	0.23	0.25
5	0.29	0.21	0.35	0.20	0.30	0.27

Полученные кинетические данные по активности частично дезактивированного нанесенного на силикагель никеля при избыточном давлении водорода в системе, приведенные на рис 107–112, позволили с использованием методики описанной в п. 1.4.2 стр. 65 оценить характер процесса дезактивации активных центров поверхности сульфид–ионом.

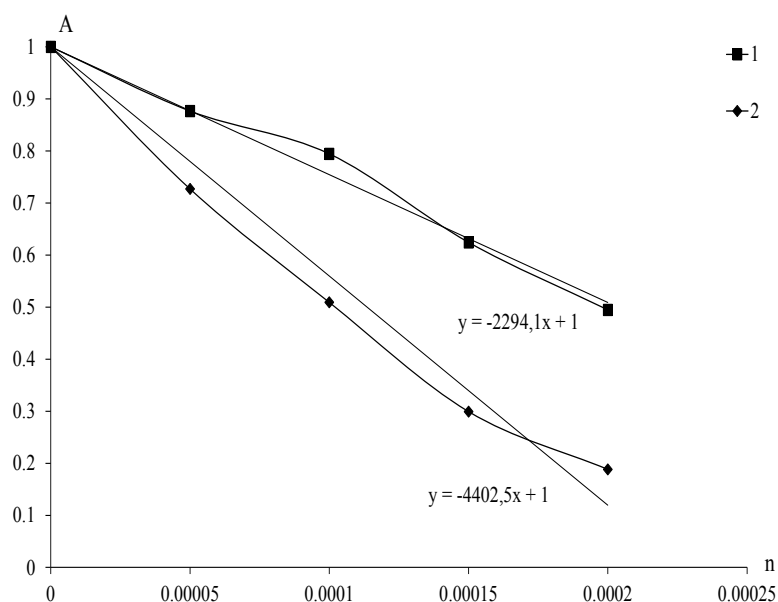


Рис.113. Зависимость нормированной активности A нанесённого никелевого катализатора с концентрацией активного металла равной 11 % от количества введённого сульфида натрия n , ммоль(Na_2S) в реакции гидрогенизации: 1–пропен-2-ол-1; 2–ДЭМК. Условия проведения гидрирования: температура – 30 °С; давление – избыток 0,8 МПа.

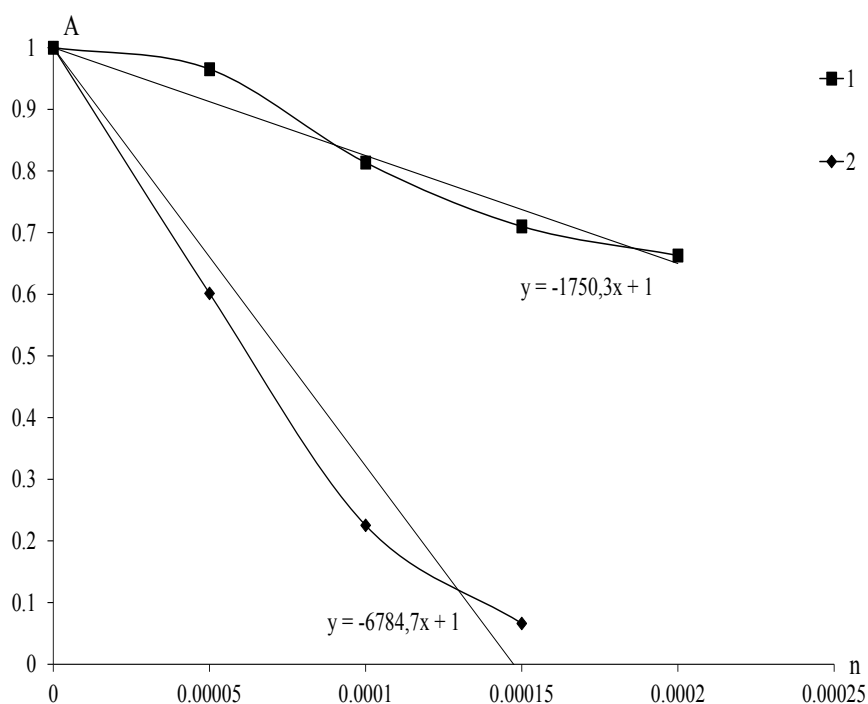


Рис.114. Зависимость нормированной активности A нанесённого никелевого катализатора с концентрацией активного металла равной 9 % от количества введённого сульфида натрия n , ммоль(Na_2S) в реакции гидрогенизации: 1–пропен-2-ол-1; 2–ДЭМК. Условия проведения гидрирования: температура – 30°C ; давление – избыток 0,8 МПа.

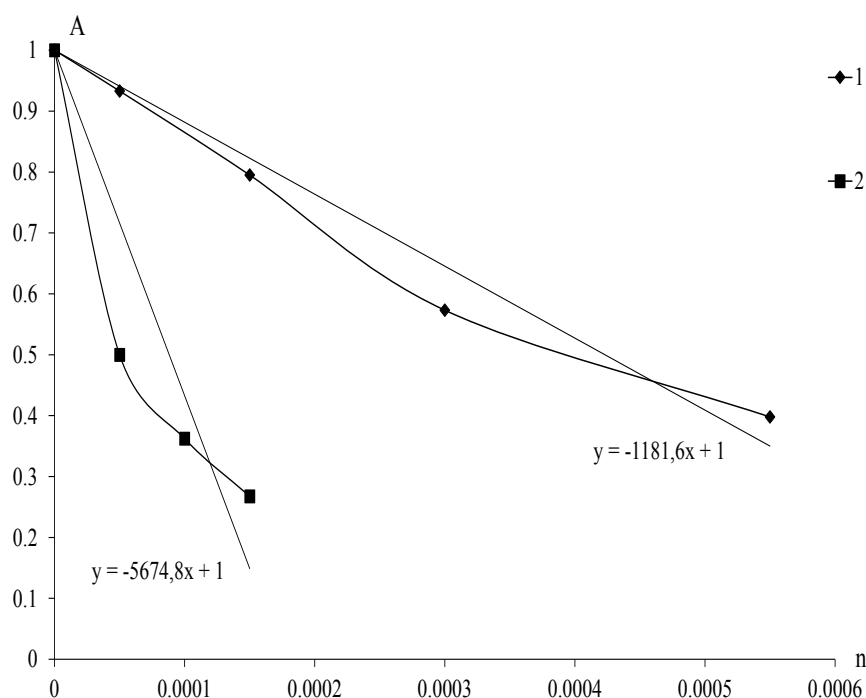


Рис.115. Зависимость нормированной активности A нанесённого никелевого катализатора с концентрацией активного металла равной 7 % от количества введённого сульфида натрия n , ммоль(Na_2S) в реакции гидрогенизации: 1–пропен-2-ол-1; 2–ДЭМК. Условия проведения гидрирования: температура – 30°C ; давление – избыток 0,8 МПа.

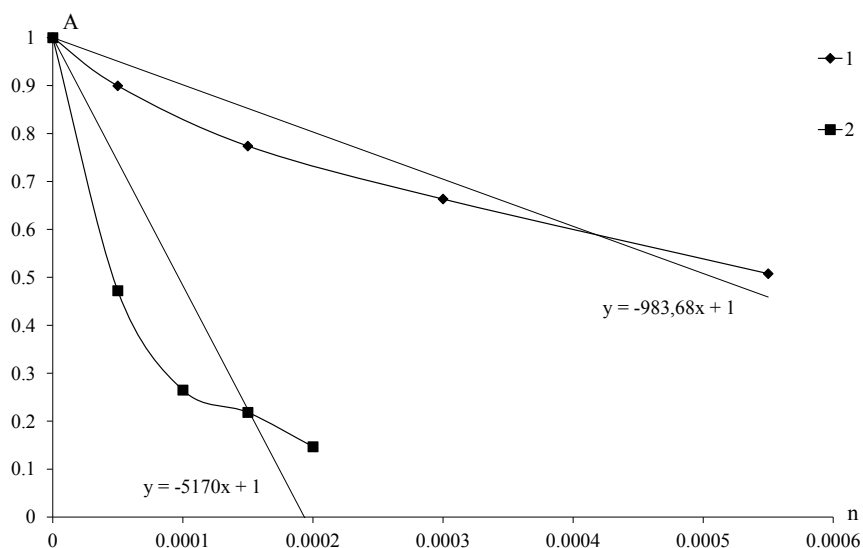


Рис.116. Зависимость нормированной активности A нанесённого никелевого катализатора с концентрацией активного металла равной 5 % от количества введённого сульфида натрия n , ммоль(Na_2S) в реакции гидрогенизации: 1—пропен-2-ол-1; 2—ДЭМК. Условия проведения гидрирования: температура – 30°C ; давление – избыток 0,8 МПа.

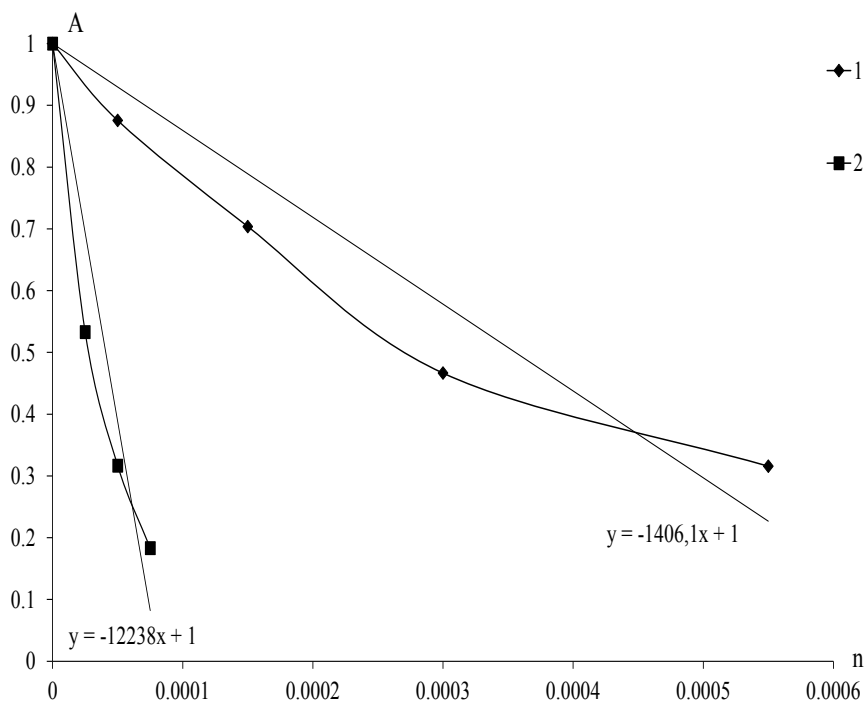


Рис.117. Зависимость нормированной активности A нанесённого никелевого катализатора с концентрацией активного металла равной 4 % от количества введённого сульфида натрия n , ммоль(Na_2S) в реакции гидрогенизации: 1—пропен-2-ол-1; 2—ДЭМК. Условия проведения гидрирования: температура – 30°C ; давление – избыток 0,8 МПа.

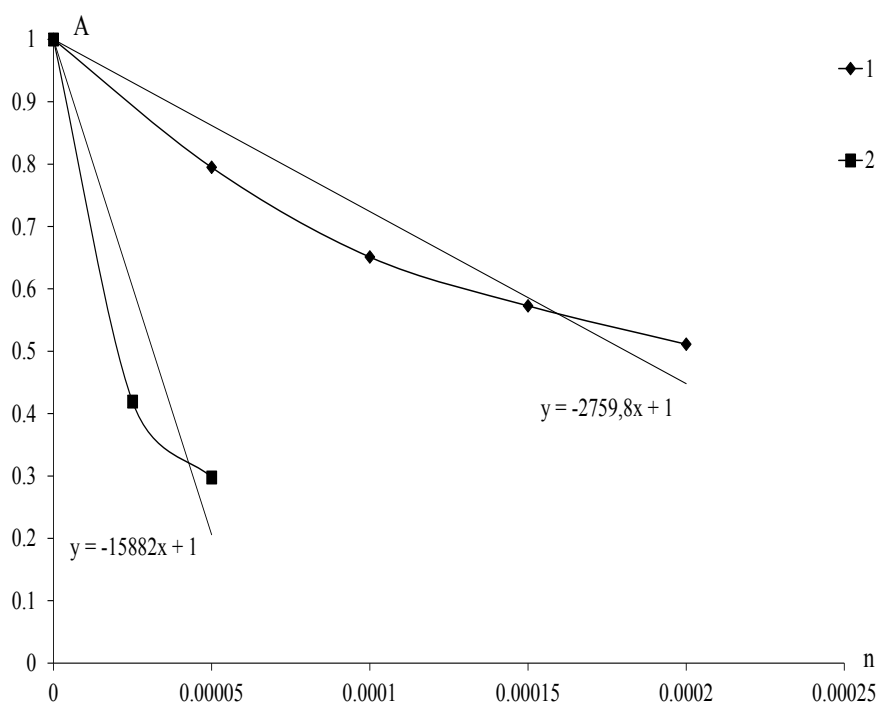


Рис.118. Зависимость нормированной активности A нанесённого никелевого катализатора с концентрацией активного металла равной 0,6 % от количества введённого сульфида натрия n , ммоль(Na_2S) в реакции гидрогенизации: 1–пропен-2-ол-1; 2–ДЭМК. Условия проведения гидрирования: температура – 30°C ; давление – избыток 0,8 МПа.

Анализ данных графиков рис. 113–118 показывает, что во всех системах при гидрогенизации аллилового спирта имеет место селективное блокирование наиболее активных центров поверхности, в то время как для ДЭМК селективно выводить из зоны реакции наиболее активные центры, с помощью блокировки поверхности сульфид-ионом, удастся и в системах #3-3 – #6-6. Для максимальных концентраций активного никеля процесс дезактивации протекает не селективно при малых количествах яда и антиселективно – при больших.

Согласно данным литературы [57], наибольшую активность при восстановлении кратных связей «углерод–углерод» проявляют слабосвязанные молекулярные формы водорода. Таким образом, можно предполагать, что при дезактивации поверхности нанесенных никелевых катализаторов серой происходит селективное вытеснение именно этих адсорбционных комплексов. При этом с ростом количества введенного сульфида натрия во всех каталитических системах, при гидрировании как ДЭМК, так и пропен-2-ол-1,

процесс дезактивации носит антиселективный характер, т.е. выводятся из зоны реакции любые адсорбционные комплексы «металл–водород».

В табл. 45 приведены модули коэффициента угла наклона прямой, отвечающей за неселективную дезактивацию поверхности, в линейном уравнении по методу Бартоломью.

Таблица 45

Модуль коэффициента угла наклона прямой в уравнение Бартоломью

Катализатор	Гидрируемое соединение	
	пропен-2-ол-1	ДЭМК
#1-1	2294.1	4402.5
#2-2	1750.3	6784.7
#3-3	1181.6	5674.8
#4-4	983.7	5170
#5-5	1406.1	12238
#6-6	2759.8	15882

Анализ кинетических данных полученных в работе позволяет утверждать, что все каталитические системы при повышенных давлениях водорода проявляли большую устойчивость к дезактивации при гидрогенизации аллилового спирта, чем ДЭМК. Согласно данным полученным в работе распределение водорода на поверхности массивных и нанесенных катализаторов на основе никеля по индивидуальным формам остается похожим. Однако, кинетические закономерности гидрогенизации соединений, содержащих двойные связи «углерод–углерод», хоть и имеют однотипный характер при давлениях водорода в системе от 1 до 9 атм., но различаются в активности при низких степенях превращения гидрируемого соединения и восприимчивости к процессам дезактивации путем целенаправленного введения в систему каталитических ядов. Данный факт может быть объяснен различной реакционной способностью не только отдельных адсорбционных форм водорода, но и его акцептора.

ГЛАВА VII

Научно-обоснованные подходы к управлению селективностью реакций жидкофазной гидрогенизации на никелевых катализаторах

7.1. Параметры реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в реакции гидрогенизации язей и нитрогруппы

Согласно теоретическим представлениям, изложенным в «Главе 2» и систематизированным в виде уравнений (20-23), расчет характеристик реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода базируется на результатах экспериментального определения параметров каталитической активности скелетного никеля в условиях контролируемой дезактивации с одной стороны, и поверхностных концентраций адсорбционных форм водорода с другой. Значения поверхностных концентрации индивидуальных форм водорода, связанных поверхностью скелетного никеля, при разной степени предварительной дезактивации, могут быть получены из результатов адсорбционно-калориметрического эксперимента с использованием модели поверхности с дискретной неоднородностью [22].

Согласно данной модели, на поверхности катализатора существует ограниченное число активных центров доступных для водорода, причем в зависимости от физико-химических свойств поверхности возможно образование как молекулярных, так и атомарных индивидуальных адсорбционных форм водорода. Адсорбция водорода происходит одновременно на всех типах активных центрах поверхности, и при заданном давлении водорода в объемной фазе - в системе устанавливаются адсорбционные равновесия. Авторы работы [22] предложили уравнения, связывающие величины адсорбции $a(P)$ и значения дифференциальных теплот адсорбции $\Delta_a H(H_2)$ с термодинамическими характеристиками форм адсорбированного водорода:

$$a(P) = \sum_{i=1}^m \frac{a_{m_i} b_i P}{1 + b_i P} + \sum_{j=n-m}^n \frac{a_{m_j} \sqrt{b_j P}}{1 + \sqrt{b_j P}} \quad (8)$$

$$\Delta_a H(H_2) = \frac{\sum_{i=1}^m \frac{a_{m_i} b_i}{(1 + b_i P)^2} \Delta_a H_i(H_2) + \sum_{j=n-m}^n \frac{1}{2\sqrt{b_j P}} \cdot \frac{a_{m_j} b_j}{(1 + \sqrt{b_j P})^2} \Delta_a H_j(H_2)}{\sum_{i=1}^m \frac{a_{m_i} b_i}{(1 + b_i P)^2} + \sum_{j=n-m}^n \frac{1}{2\sqrt{b_j P}} \cdot \frac{a_{m_j} b_j}{(1 + \sqrt{b_j P})^2}} \quad (9)$$

где: i, j – соответствуют молекулярным и атомарным формам адсорбата соответственно, $b_{i,j}$ – адсорбционные коэффициенты индивидуальных форм адсорбированного водорода, n и m – число индивидуальных форм.

На основе модели поверхности с дискретной неоднородностью с использованием подходов, описанных в [22], была разработана методика, позволяющая на основании экспериментальных зависимостей теплот адсорбции водорода от величин адсорбции рассчитывать термодинамические характеристики процесса адсорбции индивидуальных форм водорода. Для решения данной задачи были использованы различные методы многомерной оптимизации, в том числе метод минимизации суммы квадратов отклонений и усовершенствованная оценка воспроизводимости результатов адсорбционно-калориметрических опытов с использованием критерия Фишера, сформирован массив изотерм адсорбции и зависимостям теплот адсорбции от степени заполнения поверхности катализатора и фиксировалось как общее число, так и число диссоциативных форм адсорбированного водорода [326,327]. Критерием надежности определения термодинамических характеристик индивидуальных форм водорода являлось отклонение расчетных и экспериментально определенных величин адсорбции и теплот адсорбции водорода, которое не выходило за пределы коридора погрешностей эксперимента. Результаты этих расчетов представлены в табл. 46.

**Термодинамические характеристики адсорбции индивидуальных форм
водорода на частично дезактивированном скелетном никеле в водных
растворах гидроксида натрия при 303 К**

Q_{Na2S} ммоль/г.кат	$H_2^{\delta+}$			$H^{\delta+}$			$H^{\sigma-}$		
	a_m см ³	b_i	$\Delta_a H$ кДж/моль	a_m см ³	b_i	$\Delta_a H$ кДж/моль	a_m см ³	$b_i \cdot 10^{-4}$	$\Delta_a H$ кДж/моль
0,01 моль NaOH /л									
0,000	1.6	350	30	6	4800	59.3	9.6	103	139.8
0,025	4.5	80	20	5.5	2000	45	7	120	147
0,05	3	100	35	5	2000	59	7	100	148
0,1	5	2000	50	3	5000	65	5.5	150	149
0,15	2.9	500	20	3.4	8000	40	3	200	142
0,1 моль NaOH /л									
0,000	1.6	389	33.6	6.9	4900	75.9	7.9	112	145
0,025	2.6	800	34	4.5	2000	61	8	170	147
0,05	2.7	1000	35	5.5	7000	59	5	150	148
0,1	3.2	900	45	3.5	6000	79	2.3	140	149
0,15	1.9	1500	45	1.4	5000	79	2.7	170	149
1 моль NaOH /л									
0,000	1.8	400	37.6	6.5	5080	105.2	7.3	115	148.3
0,025	2	800	40	4	1000	65	8.5	120	145
0,05	2.5	1000	42	4.6	900	67	3.5	150	145
0,1	3	500	45	3.5	10000	69	2	140	149
0,15	1.2	1700	35	1	5000	68	1.9	150	148
Погрешность при расчетах термодинамических характеристик адсорбированного водорода составляет: 10% для величин адсорбции a_m , 8% для адсорбционного коэффициента b_i , и 5% для дифференциальных теплот адсорбции $\Delta_a H$.									

*- расчеты термодинамических характеристик индивидуальных форм адсорбированного водорода проведены совместно с Шепелевым М.В.

Анализ полученных ранее данных [68,89,314,326,328], позволяет утверждать, что наиболее оптимальные термодинамические характеристики процессов адсорбции форм водорода в рамках модели поверхности с дискретной неоднородностью, могут быть получены в предположении существования трех форм адсорбированного на поверхности скелетных никелевых катализаторов водорода – одной молекулярной α -формы $H_2^{\delta+}$ и двух атомарных γ - и β_2 -форм $H^{\delta+}$ и $H^{\sigma-}$, что наиболее физически обосновано. Полученные данные по долевого

распределению форм адсорбированного водорода наглядно иллюстрируют, что уменьшение общего содержания адсорбированного водорода не приводит к значительному перераспределению адсорбированного водорода по индивидуальным формам.

Согласно приведенным в табл. 46 данным, адсорбционные коэффициенты как у молекулярной, так и у атомарной форм адсорбированного водорода возрастают с увеличением степени дезактивации поверхности катализатора. Очевидно, данный факт обусловлен тем, что с увеличением степени дезактивации катализатора возрастает энергия связи адсорбирующегося водорода с активными центрами поверхности.

Проведенные расчеты позволяют признать обоснованным утверждение о том, что увеличение степени дезактивации катализатора не приводит к существенному изменению адсорбционных свойств поверхности катализатора по отношению к водороду, а сульфид-ионы лишь физически блокируют часть поверхности, вытесняя реакционноспособный водород.

По мнению авторов [22,26], влияние среды на полученные закономерности также быть обусловлено специфической и неспецифической сольватацией реагирующих веществ. Если неспецифическая сольватация связана с макроскопическими свойствами реакционной среды, то специфическая сольватация обусловлена донорно-акцепторными и электростатическими силами связей молекул растворителя и растворенных веществ. Однако специфическая сольватация не является единственной причиной влияния растворителя. Следует учитывать также и комплексное влияние донорно-акцепторных и кислотно-основных свойств среды на закономерности адсорбции индивидуальных форм водорода. Полученные данные свидетельствуют о том, что основной причиной влияния pH растворителя на термодинамические характеристики и долевое распределение адсорбции водорода на поверхности частично дезактивированного скелетного никелевого катализатора является перераспределение индивидуальных форм адсорбированного водорода и гетеролитические взаимодействия гидроксил ионов с адсорбированным водородом.

Таким образом, рассчитанные величины адсорбции индивидуальных форм адсорбированного водорода при атмосферном давлении (которое поддерживалось постоянным в ходе всех кинетических опытов), а также подходы и уравнения предложенные в «Главе 2» позволяют рассчитать константы скорости реакций гидрогенизации исследуемых соединений с участием отдельных форм адсорбированного водорода. Для решения систем линейных уравнений использовали приближенный метод простой итерации. Значения корней систем уравнений приведены в табл. 47.

Предварительные расчеты показали, что физически обоснованные результаты дает только модель, учитывающая участие в реакции молекулярного и двух атомарных форм водорода. В качестве иллюстрации данного положения в табл. 47 приведены корни для уравнений, подразумевающих участие молекулярной и одной атомарной формы адсорбированного водорода [329]. Найденные значения констант реакционной способности водорода не имеют физического смысла, поэтому все дальнейшие расчеты проводились для кинетической модели реакции соответствующей уравнению (21) стр. 125.

Таблица 47

Константы реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в реакции гидрирования кратных углеродных связей и нитрогруппы в водных растворах гидроксид натрия различной концентрации

Функциональная группы	Уравнение №	k_α	k_γ	k_β
Кратная углеродная связь	4.11	Среда: 0,01 моль(NaOH)/л		
		4,8±0,7	1,5±0,2	3±0,4
		Среда: 0,1 моль(NaOH)/л		
		49±7	3±0,4	2,4±0,3
		Среда: 1 моль(NaOH)/л		
		30±4	3±0,4	1,14±0,15
	4.10	Среда: 0,01 моль(NaOH)/л		
		-40,31	115,66	-65,15
		Среда: 0,1 моль(NaOH)/л		
		-64,0	13,08	81,63
		Среда: 1 моль(NaOH)/л		
		33,78	-25,8	35,74

Нитрогруппа	4.11	Среда: 0,01 моль(NaOH)/л		
		0,99±0,15	0,22±0,03	0,49±0,07
		Среда: 0,1 моль(NaOH)/л		
		0,49±0,07	0,59±0,09	0,46±0,06
	4.10	Среда: 0,01 моль(NaOH)/л		
		-3,613	-5,114	12,29
		Среда: 0,1 моль(NaOH)/л		
		-4,3	2,236	8,256

Однако, реакции с участием различных форм адсорбированного водорода имеют различные порядки, что не дает возможности проводить сравнительный анализ полученных констант. Поэтому в качестве параметров реакционной способности можно принять парциальные скорости реакций, характеризующих вклад определенных форм адсорбированного водорода в общую скорость процесса гидрогенизации. Значение скоростей реакции гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия адсорбированным водородом, соответствующим различным адсорбционным формам представлены в табл. 48-49.

Таблица 48

Скорости реакций гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия в водных растворах гидроксида натрия различной концентрации индивидуальными формами адсорбированного водорода

Количество введенного Na ₂ S, ммоль/г кат.	Г _{экспер} см ³ (H ₂)/мин г.кат	Г _{расчет} см ³ (H ₂)/мин г.кат	Г _α см ³ (H ₂)/мин г.кат	Г _γ см ³ (H ₂)/мин г.кат	Г _β см ³ (H ₂)/мин г.кат
1	2	3	4	5	6
Малеат натрия					
0,01 моль NaOH /л					
0,000	673±34	674±67	7,7±0,7	106±11	560±56
0,025	422±21	411±41	24±2	89±9	297±30
0,050	215±10	202±20	24±2	26±3	152±15
0,100	100±5	138±14	14±1	26±3	97±10
0,150	77±4	71±7	4,8±0,5	11±1	54±5
0,1 моль NaOH /л					
0,000	661±33	644±64	73±7	281±28	289±29
0,025	569±28	536±57	119±12	119±11	296±30
0,050	457±22	419±42	124±12	178±17	115±11
0,100	252±13	244±24	147±15	72±7	24±2
0,150	122±6	132±13	87±9	11±1	33±3
1 моль NaOH /л					
0,000	446±22	417±42	59±6	189±19	167±17

1	2	3	4	5	6
0,025	375±19	365±37	66±7	71±7	226±23
0,050	206±10	216±22	83±8	95±9	38±4
0,100	177±9	167±17	99±10	55±5	12±1
0,150	86±4	55±5	39±5	4,4±0,4	11±1
4-нитрофенолят натрия					
0,01 моль NaOH /л					
0,000	108±5	107±10	1,6±0,2	16±1,6	89±9
0,025	74±4	66±7	5±0,5	13±1,3	47±5
0,050	56±3	33±3	5±0,5	4±0,4	24±2
0,100	39±2	22±2	3±0,3	4±0,4	15±1,5
0,150	11±0,6	11±1	1±0,1	1,7±0,2	8,7±0,8
0,1 моль NaOH /л					
0,000	92±5	91±9	0,95±0,1	43±4	46±5
0,025	68±3	68±7	1,5±0,2	18±2	48±5
0,050	47±2	48±5	1,6±0,2	27±3	18±2
0,100	17±1	17±2	1,9±0,2	11±1	3,9±0,4

Таблица 49

Скорости реакций гидрогенизации малеата натрия в воде и ДЭМК в 2-пропаноле при участии различных индивидуальных форм адсорбированного водорода на нанесенных никелевых катализаторе; образец (#1-1)

Количество введенного Na ₂ S, ммоль/г. кат	Г _{экспер} см ³ (H ₂)/мин г.кат	Г _{расчет} см ³ (H ₂)/мин г.кат	Г _α см ³ (H ₂)/мин г.кат	Г _γ см ³ (H ₂)/мин г.кат	Г _β см ³ (H ₂)/мин г.кат
Вода					
0	294,2	267,9	35.3	150.0	82.5
0,12	155,4	141,5	18.6	79.2	43.5
0,18	93,8	85,4	11.2	47.8	26.3
0,24	56,4	51,3	6.7	28.7	15.8
2-пропанол					
0	330	300	39.6	168.3	92.5
0,025	210	191	25.2	107.1	58.9
0,075	180	163	21.6	91.8	50.5
0,15	95	86	11.4	48.4	26.6
0,45	95	300	39.6	168.3	92.5

Совокупность данных, приведенных в табл. 48,49 позволяет оценить, как реакционную способность каждой формы при гидрировании исследуемых

соединений, так и их вклад в общую скорость реакции гидрогенизации, протекающей с участием отдельных форм адсорбированного водорода.

Согласно данным литературы при гидрировании кратных связей «углерод-углерод» наибольшую активность проявляют слабосвязанные с поверхностью катализатора формы водорода [26,106,272]. Как следует из данных табл.47, в 0,1М и 1,0 М растворах гидроксида натрия максимальные значения констант скорости действительно наблюдаются для α -формы водорода, которая традиционно обладает минимальной энергией связи с поверхностью. Однако, для раствора с концентрацией 0,01 М все константы находились примерно в одном диапазоне значений. Данное явление может быть связано с особым строением молекулы малеиновой кислоты в растворе. При данных значениях рН малеиновая кислота в растворе диссоциирует с образованием иона Mal^- . Дальнейшее повышение рН раствора приводит к двукратной ионизации и образованию иона Mal^{2-} . Квантово-химические расчеты позволили оценить заряды на атомах углерода, образующих двойную связь и являющимися основными центрами атаки адсорбированного водорода. В неионизированной и двукратно ионизированной формах на данных атомах наблюдаются заряды, стремящиеся к нулю. В то время как при однократной ионизации заряд на одном атоме углерода при двойной связи остается практически равным нулю, а на другом, становится заметно положительным, тем самым открываясь для атаки прочносвязанному водороду H^δ . Следует отметить, что описание гидрогенизационных процессов с участием адсорбированного водорода в 0,01М водном растворе гидроксида натрия не всегда укладывается в рамки традиционных подходов. Однако, при условии выполнения данных закономерностей подобные экспериментальные факты становятся физически обоснованными.

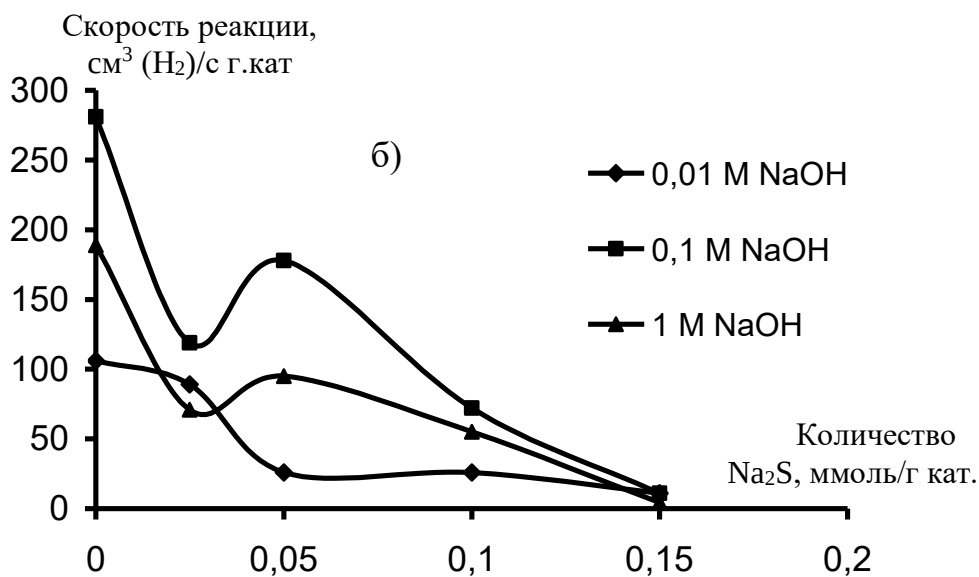
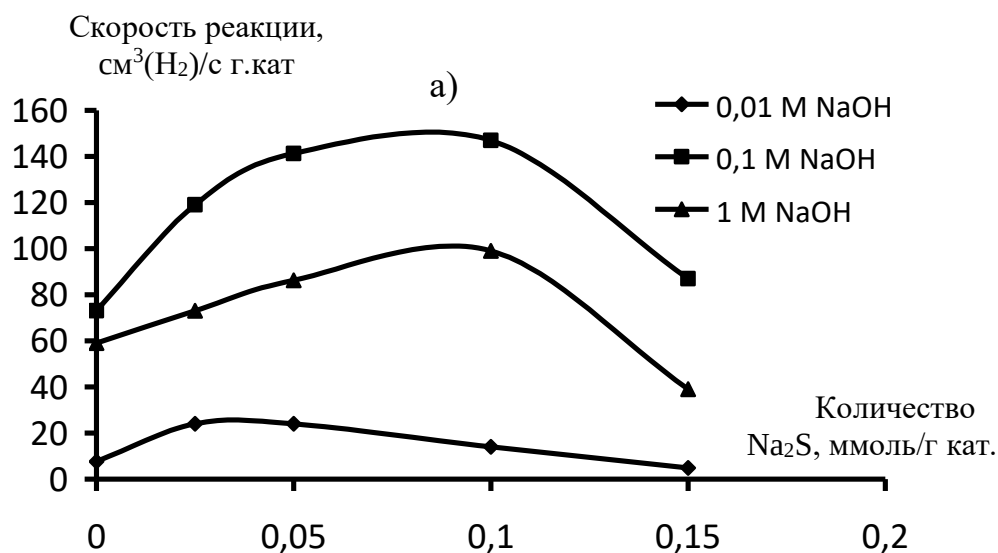
Данные, приведенные в табл. 47 свидетельствуют о том, что константы реакционной способности водорода при гидрировании нитрогруппы имеют один порядок и не имеют четкой зависимости от концентрации гидроксида натрия в растворе, что хорошо согласуется с теоретическими представлениями об участии в реакции гидрирования нитрогруппы всех форм адсорбированного водорода

[26,106,272]. Однако, скорости реакций гидрогенизации с участием прочно- и среднесвязанного водорода заметно падают. Данное явление однозначно объясняется уменьшением относительного содержания водорода с высоким и средними энергиями связи с поверхностью катализатора.

Тем не менее, концентрация водных растворов гидроксида натрия оказывает влияние не только на константы реакционной способности, но и на количественное распределение адсорбированного водорода. В этом случае, согласно данным табл. 47, в 0,01М растворе гидроксида натрия константы реакционной способности атомарных форм адсорбированного водорода близки к значениям для более концентрированных растворов, поэтому определяющим фактором, влияющим на скорость гидрогенизационных процессов, становится относительное количество индивидуальной формы адсорбированного водорода. Данные, приведенные в табл. 46, показывают, что при общем снижении количества адсорбированного водорода, с ростом степени дезактивации, относительное количество слабосвязанной молекулярной формы значительно возрастает, а количества прочно- и среднесвязанного водорода уменьшается. Это приводит к экстремальной зависимости той части общей скорости процесса гидрогенизации, которая определяется взаимодействием с молекулярной формой водорода и плавному снижению скорости гидрирования двойной связи в молекуле малеата натрия водородом с высокими и средними энергиями связи с поверхностью катализатора. Данный факт иллюстрируют зависимости парциальных скоростей реакций гидрогенизации от степени дезактивации катализатора в исследуемых растворах представленные на рис. 119.

Подобные закономерности наблюдаются и в реакциях гидрогенизации 4-нитрофенолята натрия. Вклад скорости гидрирования одной из предполагаемых индивидуальных форм водорода в общую скорость процесса будет определяться не только константами реакционной способности этих форм, но и содержанием всех форм на поверхности скелетного никелевого катализатора. Можно обосновано утверждать, что общая скорость любого гидрогенизационного процесса будет обусловлена количественным распределением форм водорода на

поверхности катализатора. В этом случае для научно-обоснованного подбора каталитических систем на основе гетерогенных катализаторов требуется совместный анализ кинетических данных об активности катализаторов в реакциях гидрогенизации определенного типа связи и термодинамических характеристик адсорбированных веществ.



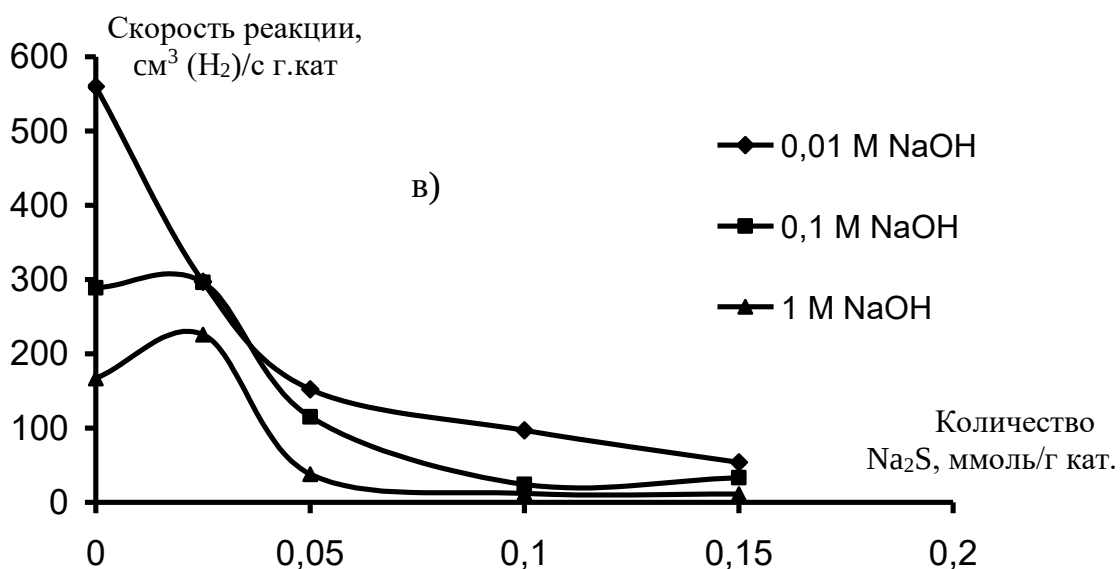


Рис. 119. Зависимости скорости реакции жидкофазной гидрогенизации малеата натрия в исследуемых растворах гидроксида натрия различной концентрации для а) молекулярной, б) атомарной неионизированной, в) атомарной ионизированной форм адсорбированного водорода от количества введенного сульфида натрия.

Таким образом, предложен метод расчета констант скорости реакции гидрогенизации с участием индивидуальных форм адсорбированного водорода. В результате проведенных в работе расчетов впервые получены количественные характеристики реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в реакциях гидрогенизации молекул содержащих кратные углеродные связи и нитрогруппу. Показано, что сочетание комплекса кинетических и адсорбционно-калориметрических исследований реакций жидкофазной гидрогенизации дает возможность путем целенаправленного изменения адсорбционных свойств поверхности создавать оптимальные каталитические системы с заданными параметрами активности и селективности.

7.2. Контроль селективности каталитических систем на основе никеля для реакций жидкофазной гидрогенизации

На основании проведенных в работе исследований по реакционной способности индивидуальных форм водорода, с помощью разработанных методик контролируемого смещения адсорбционных равновесий с помощью модификации поверхности каталитическими ядами, а также действием растворителя, появляется возможность предсказать каталитическую активность в реакциях восстановления различных функциональных групп, а также изменять селективность катализаторов на основе переходных металлов.

Согласно теории формальной кинетики [87,88,102,138], скорость химической реакции численно равна числу элементарных актов взаимодействий реагирующих веществ, протекающих в единичном объёме реакционного пространства за единицу времени. В свою очередь, при протекании гетерогенно-каталитических процессов, количество актов химического взаимодействия напрямую зависит от величин адсорбции реагирующих веществ и их реакционной способности. Экспериментальные данные, полученные в работе, наглядно доказывают данный вывод. Так анализ функций распределения адсорбированного водорода по теплотам (табл. 46, Глава V п. 5.4, стр. 190) позволяет сделать вывод, что каталитическая активность пористого никеля в большинстве случаев коррелирует с распределением адсорбированного водорода, в т.ч. с долей слабосвязанного водорода на поверхности гетерогенного катализатора. В этом случае рост содержания адсорбционных комплексов водород-металл с высокими энергиями связи понижает начальную скорость процесса, а увеличение количества слабосвязанного водорода вызывает подъём каталитической активности.

Ярким примером подобной корреляции следует считать однотипный характер распределения адсорбированного водорода по теплотам приведённым на

рис. 49-51, стр. 195., а также практически совпадающую каталитическую активность пористого никеля в системах:

- 0,01М растворе с концентрацией яда $2,5 \times 10^{-5}$ моль/г(Ni)
- 0,10М растворе с концентрацией яда $12,5 \times 10^{-5}$ моль/г(Ni)
- 1,00М растворе с концентрацией яда $2,5 \times 10^{-5}$ моль/г(Ni)

Согласно Ахметову Б.В. и др. [330,331] под **селективностью** катализаторов подразумевают их свойство ускорять преимущественно одну из нескольких реакций, возможных в рассматриваемой системе. При этом Лисичкин Г.В. [331] 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 [332] 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):

$$\varphi = \frac{\Delta n_{\text{целевой}}}{\sum_{i=1}^n \Delta n_i} \quad (39)$$

Так как ДЭМК и 4-нитротолуол восстанавливаются разным количеством водорода на один моль вещества (1:1 и 1:3 соответственно), в случае их одновременном присутствии в смеси 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:

$$\Phi = \frac{\Delta N_{\text{целевой}}}{\sum_{i=1}^n \Delta N_i} \quad (40)$$

Убыль исходного реагента при проведении кинетических исследований определялась по данным анализов гидрогенизатов смесей с помощью хроматографии.

Возможность использования метода модификации поверхности никеля каталитическими ядами для создания селективных реакционных систем восстановления ненасыщенных органических соединений проверена в следующих реакциях: жидкофазное гидрирование изомеров нитротолуола, смеси соединений, содержащих две различные функциональные группы, жирной карбоновой кислоты с целью минимизации появления транс-изомеров исходной кислоты при одинаковых степенях превращения кратной углеродной связи.

7.2.1. Селективность и устойчивость никелевых катализаторов в реакции восстановления смеси изомеров моонитротолуола

Кинетика жидкофазного восстановления изомеров нитротолуола по отдельности в различных растворителях с использованием катализаторов на основе переходных металлов достаточно хорошо изучена [66,125,182,336]. Анализ данных литературы и проведенного в работе эксперимента позволяют утверждать, что в зависимости от положения функциональных групп в молекуле замещенных нитробензолов скорости и константы скорости их восстановления в одинаковых условиях будут различны. Можно обоснованно предполагать, что будет различаться и их адсорбционная способность на активных центрах поверхности катализатора. Однако, исследование закономерностей адсорбции органических соединений в условиях протекания реакций гидрирования, особенно в жидкой фазе, сопряжены с трудностями учета конкурентного характера адсорбции между органическим субстратом, водородом и растворителем. Исследование адсорбции органических соединений поверхностью катализаторов на основе переходных металлов различными научными коллективами позволяют сделать определенные обобщения:

1. Адсорбция органических соединений, вне зависимости от наличия определенных функциональных групп, на поверхности катализаторов гидрирования протекает с образованием полимолекулярных слоев [66,143,146,334];
2. Возможно образование прочных хемосорбированных форм органических соединений, которые во многом будут определять активность и селективность каталитической системы в целом;
3. Описание процессов адсорбции органических соединений из растворов возможно с помощью различных известных изотерм [335], однако каждое из аналитических уравнений хорошо описывает наблюдаемые при эксперименте закономерности лишь при определенных условиях протекания адсорбции.
4. Исходя из результатов проведенных исследований и основываясь на данных литературы можно утверждать, что изомеры моонитротолуола будут иметь различный адсорбционный потенциал и, скорее всего, смогут вытеснять с поверхности слабосвязанные молекулярные формы реакционноспособного водорода.

В работе проведены исследования восстановления смеси изомеров нитротолуола в различных растворителях на массивных и нанесенных никелевых катализаторах, синтез изомеров нитротолуола осуществлялся по методике [336]. На рис. 120 приведены зависимости активности свежеприготовленного массивного скелетного никеля (образец #1) при его постоянной концентрации изомеров моонитротолуола в растворе. Выбор растворителей обусловлен хорошей растворимостью гидрируемых соединений и продуктов реакций и легкостью извлечения готового продукта.

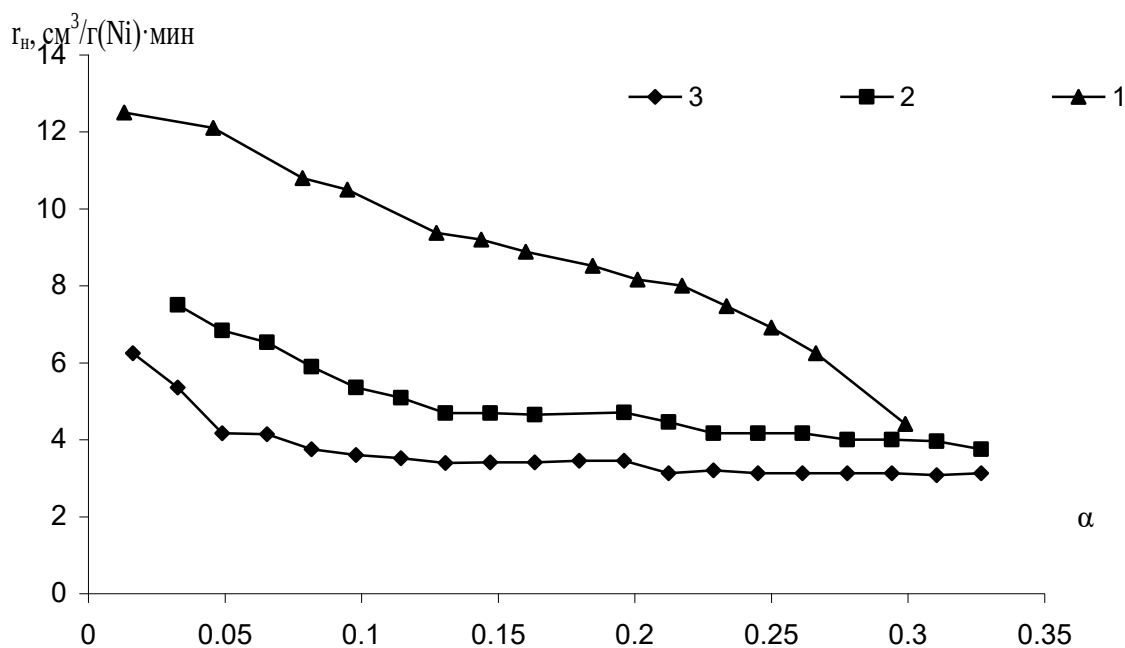


Рис.120. Зависимость наблюдаемой скорости гидрогенизации изомеров моонитротолуола на скелетном никелевом катализаторе от степени превращения в изопропиловом спирте. Условия проведения реакции: $T=303\text{K}$; $P=0,1 \text{ МПа}$; $m_{\text{кат}}=1 \text{ г}$. Количество водорода поглощаемого за реакцию:

- 1- 500 см^3 водорода поглотилось
- 2- 3000 см^3 водорода поглотилось
- 3- 6000 см^3 водорода поглотилось.

Кинетические закономерности восстановления смеси изомеров моонитротолуола позволяют утверждать, что активность скелетного никелевого катализатора с течением времени достаточно сильно уменьшается, и уже после поглощения 3000 см^3 водорода на одни грамм катализатора его активность падает в 4 раза и в дальнейшем не восстанавливается, даже при смене растворителя и насыщении его водородом. Подобная закономерность наблюдается при самых разных условиях проведения реакции. При модификации поверхности скелетного никеля сульфид ионом в количестве $0,025 \text{ ммоль}(\text{S}^{2-})/\text{г.Ni}$ активность катализатора составляет $8 \text{ см}^3(\text{H}_2)/\text{г.Ni} \cdot \text{мин}$ и остается постоянной при работе катализатора до поглощения 15000 см^3 водорода. Более высокие концентрации серы в системе приводят к потере 90% активности катализатора.

Нанесенные никелевые катализаторы, так же как в случае восстановления кратных углеродных связей, показали значительно большую устойчивость катализатора при гидрировании смеси изомеров моонитротолуолов (рис.121).

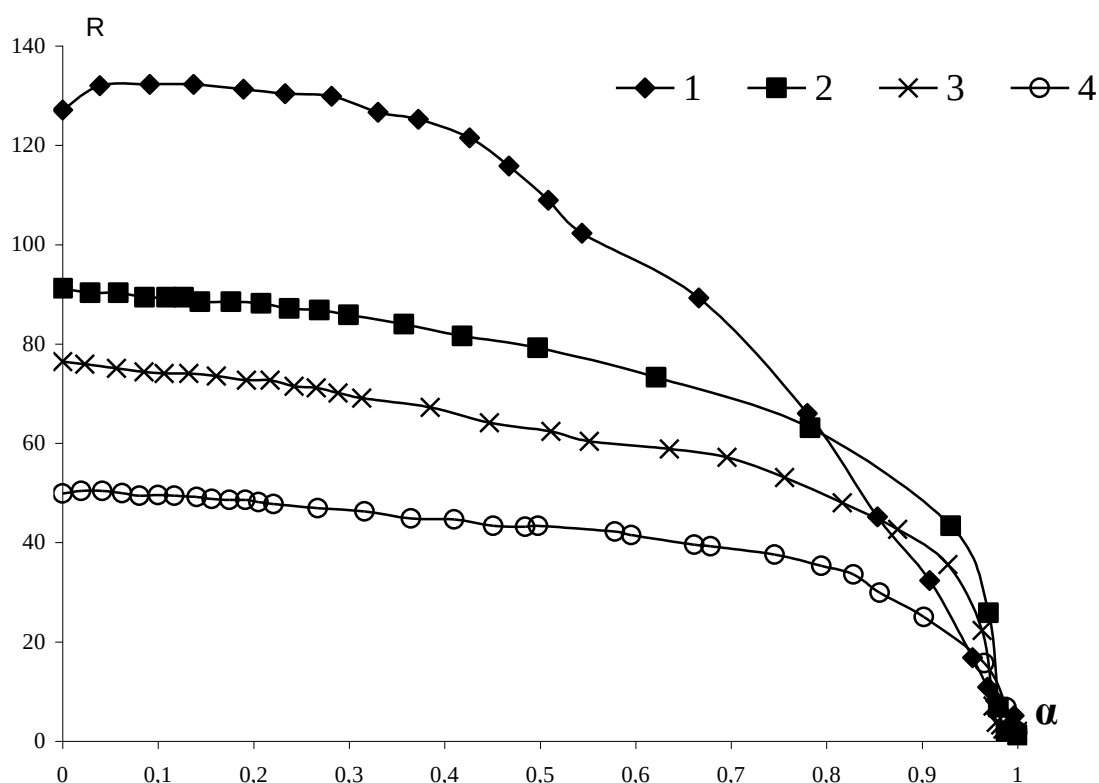


Рис.121. Зависимость наблюдаемой скорости реакции r , ($\text{см}^3(\text{H}_2) \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г.кат.})$) от степени превращения α в водной системе при различных количествах введённого сульфида натрия, ммоль(Na_2S)/г(Ni): 1–0; 2–0,20; 3–0,9; 4–1,5; 5–2,5. Условия проведения гидрирования: гидрируемое соединение – нитротолуол; температура – 30°C ; масса катализатора – 2,500 г; количество восстановленного металла (Ni) – 23%, давление – атмосферное.

Характер изменения кинетических закономерностей при дезактивации нанесенного на силикагель никелевого катализатора сульфид ионом не отличается от аналогичного процесса для массивного никелевого катализатора. Время работы нанесенных никелевых катализаторов исследованных в работе превышает скелетный катализатор более чем в 10 раз, модификация поверхности каталитическими ядами позволяет увеличить время жизни каталитической системы, однако такая зависимость не имеет выраженной корреляции с

величинами нанесенного активного металла. Проведенные в работе исследования позволяют утверждать, что смещение скоростей гидрирования отдельных изомеров моонитротолуола в их смеси возможно лишь при варьировании условий протекания процесса и подбором растворителя.

7.2.2. Селективность и устойчивость никелевых катализаторов в реакции восстановления смеси соединений с кратными углеродными связями и нитрогруппой

В работе был изучен процесс восстановления смеси ДЭМК и 4-нитротолуола на скелетном никелевом катализаторе, в том числе, обработанном различными количествами растворов сульфида натрия. Данные по гетерогенно-каталитическому восстановлению ДЭМК на скелетном никеле свидетельствуют о том, что вид кинетических кривых однотипен с кинетическими кривыми жидкофазной гидрогенизации других молекул с двойной связью углерод-углерод: малеиновой кислоты [337] и стирола [338]. Элементарный химический акт данного процесса идёт одностадийно, без образования побочных соединений. Установлено что, модификация поверхности катализатора небольшими количествами каталитического яда приводит к повышению активности гидрирования ДЭМК, что отражается как в изменении скорости поглощения водорода, так и в форме кинетической кривой. Поэтому ДЭМК был выбран в качестве В качестве второго модельного соединения, содержащего нитрогруппу, был выбран 4-нитротолуол, кинетика гидрогенизации которого также достаточно хорошо изучена [339,340].

Хроматографический анализ продуктов реакции восстановления 4-нитротолуола показал, что селективность процесса по 4-аминотолуолу в выбранных условиях превышает 95% (0,1-0,9 МПа и 303К), а нитрозосоединения не обнаруживаются. Процесс гидрогенизации 4-нитротолуола, имеет порядок по

нитросоединению близкий к нулевому, на протяжении всего времени реакции. Данный факт свидетельствует о постоянстве концентрации водорода в зоне реакции и постоянстве свободной для поглощения водорода поверхности катализатора [26]. 4-нитротолуол гидрировали в количестве 4.7×10^{-3} моль/г(Ni). Данное количество нитросоединения было выбрано для исследования области достаточно низких концентраций гидрируемого соединения, чтобы избежать протекания побочных процессов, например, окисления активных центров поверхности нитросоединениями. Гидрогенизацию проводили в водных растворах 2-пропанола с мольной долей спирта $x_2 = 0.073$. Параметры каталитической активности массивного никелевого катализатора в реакциях восстановления данных соединений представлен в табл. 50.

Таблица 50

Параметры каталитической активности модифицированного скелетного никелевого катализатора в модельных реакциях гидрогенизации 4-нитротолуола и ДЭМК, $T=303\text{K}$, $n_{4\text{-НТ}}=4,4 \cdot 10^{-3}$ моль/г(Ni),
 $n_{\text{ДЭМК}}=13.9 \cdot 10^{-3}$ моль/г(Ni) $m_{\text{кат}}=0.50 \pm 0.01$ г: $x_2=0.073$

$n_{\text{Na}_2\text{S}} \cdot 10^5, \text{ моль/г(Ni)}$	$r_{\text{H}}^{\circ} \cdot 10^2$	$k_{\text{H}}^{\circ}, \text{ с}^{-1}$	$r_{\text{S}}^{\circ} \cdot 10^2$	$k_{\text{S}}^{\circ}, \text{ с}^{-1}$	$r_{\text{H}}^{\circ} \cdot 10^2$	$k_{\text{H}}^{\circ}, \text{ с}^{-1}$	$r_{\text{S}}^{\circ} \cdot 10^2$	$k_{\text{S}}^{\circ}, \text{ с}^{-1}$
	4-нитротолуол				ДЭМК			
0	3.8 ± 0.2	400 ± 16	13 ± 0.2	674 ± 15	13.6 ± 0.2	815 ± 19	36.0 ± 0.2	1941 ± 18
2.5	4.5 ± 0.2	467 ± 12	16 ± 0.2	851 ± 16	12.9 ± 0.2	777 ± 18	31 ± 0.2	1632 ± 18
5	5.2 ± 0.2	541 ± 13	20 ± 0.2	1068 ± 17	10.6 ± 0.2	626 ± 16	39 ± 0.2	2079 ± 19
60	3.4 ± 0.2	381 ± 11	11.7 ± 0.2	628 ± 14	9.9 ± 0.2	585 ± 13	7.5 ± 0.2	401 ± 12
100	2.5 ± 0.2	149 ± 10	3.4 ± 0.2	182 ± 9	3.6 ± 0.2	217 ± 11	5.2 ± 0.2	280 ± 11

* моль(H_2) $\cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{кг}^{-1}$ (Ni)

Гидрогенизацию смеси 4-нитротолуола и ДЭМК проводили в следующих условиях: $T=303\text{K}$, $P_{\text{H}_2}=0.1$ МПа; $m_{\text{кат}} = 0.50 \pm 0.01$ г, $V_{\text{ж.ф.}} = 102 \text{ см}^3$. Подбор концентраций гидрируемых соединений в смеси производился из расчёта поглощения 160 см^3 водорода за один опыт, где каждый из компонентов смеси должен поглощать одинаковое количество водорода.

На рис. 122 приведён пример кинетической кривой гидрогенизации смеси ДЭМК и 4-нитротолуола, содержащей 0.75 м.д. ДЭМК и 0.25 м.д. 4-нитротолуола. Данное соотношение реагентов обеспечивает одинаковое количество поглощённого водорода по отношению к каждому реагенту. Сравнение начальных скоростей гидрогенизации ДЭМК и 4-нитротолуола, приведённых в табл. 50, позволяет сделать предположение, что линейный участок зависимости должен отвечать за гидрогенизацию нитросоединения, а последующий максимум – за ДЭМК. Согласно сделанному предположению и рис. 122, сульфидирование поверхности оказывает существенное влияние только на гидрогенизацию ДЭМК, в то время как гидрогенизация 4-нитротолуола проходит без существенных изменений.

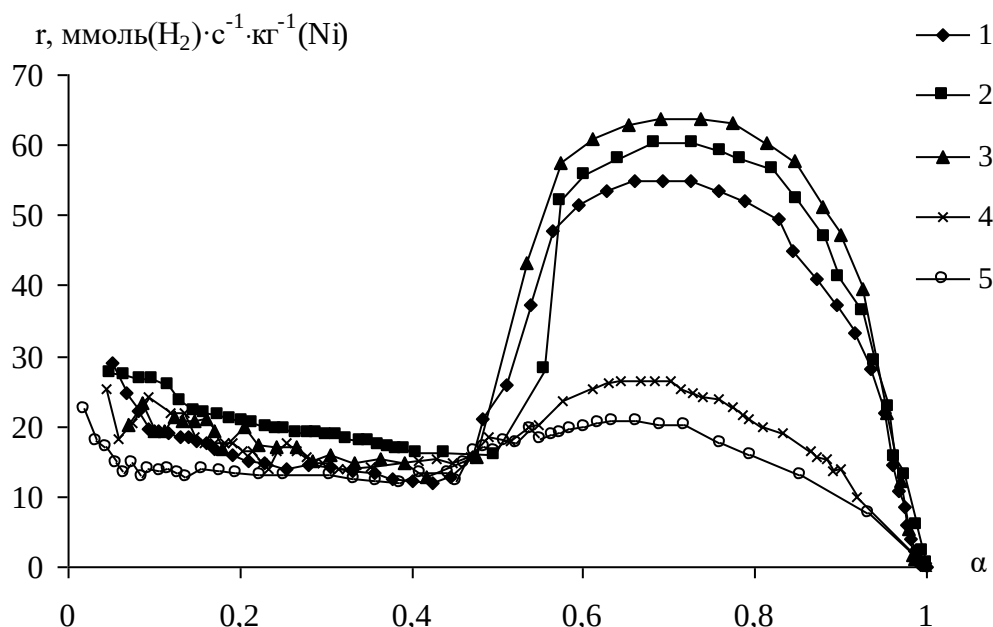


Рис. 122. Кинетические кривые гидрогенизации смеси 4-нитротолуола и ДЭМК в растворителе 2-пропанол-вода с $x_2 = 0.073$: $T=303\text{K}$, $n_{4\text{-нт}}=4.4 \cdot 10^{-3}\text{моль/г(Ni)}$, $n_{\text{ДЭМК}}=13.9 \cdot 10^{-3}\text{моль/г(Ni)}$ на скелетном никеле ($m_{\text{кат}}=0.5 \pm 0.01\text{г}$) и катализаторе модифицированном сульфидом натрия, 1 - $n_{\text{Na}_2\text{S}}=0$; 2 - $0.025\text{ ммоль(Na}_2\text{S)/г(Ni)}$; 3 - $0.05\text{ ммоль(Na}_2\text{S)/г(Ni)}$; 4 - $0.6\text{ ммоль(Na}_2\text{S)/г(Ni)}$; 5 - $1\text{ ммоль(Na}_2\text{S)/г Ni}$.

Зависимости, представленные на рис.122, по всей видимости, в первую очередь объясняются взаимным влиянием органических субстратов друг на друга. Действительно, заметное промотирующее действие сульфида натрия на скелетный никель в реакции гидрирования 4-нитротолуола оказывается

нивелировано присутствием ДЭМК, а сложный характер зависимости активности скелетного никеля при присоединении водорода к двойной связи углерод-углерод в ДЭМК заменён на аналогичную экстремальную зависимость r_n^o от степени дезактивации катализатора.

Для определения параметров селективности каталитической системы были проведены анализы гидрируемых смесей. По этим данным рассчитаны интегральные селективности по продуктам реакции гидрогенизации смеси 4-нитротолуола и ДЭМК в растворителях 2-пропанол-вода различного состава с помощью жидкостной хроматографии в точке резкого изменения скорости реакции, соответствующей $\alpha \approx 0,5$, приведенные в табл. 51. Анализ всех данных полученных в работе при гидрировании смеси соединений показал, 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 ДЭМК 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 $S_{ДЭМК} = 30\%$.

Таблица 51

Интегральные селективности (S) по продуктам реакции гидрогенизации смеси 4-нитротолуола и диэтилового эфира малеиновой кислоты в растворителе 2-пропанол-вода с $x_2 = 0.073$: $n_{4-нт} = 4,4 \cdot 10^{-3}$ моль/г Ni, $n_{ДЭМК} = 13,9 \cdot 10^{-3}$ моль/г Ni, $T = 303$ K, $\alpha \approx 0,5$.

$n (S^{2-}), \text{ ммоль/г(Ni)}$	$S_{4-AT}, \%$	$S_{ДЭМК}, \%$
0	40	60
0,025	54	46
0,05	66	34
0,6	70	30

7.2.3. Селективность и устойчивость модифицированных никелевых катализаторов в реакции восстановления олеиновой кислоты

Проблема интенсификации и стереоселективности процесса жидкофазной гидрогенизации жиров для получения пищевых саломас и синтетических смазок является одной из актуальнейших задач промышленности. На существующих катализаторах при используемых в промышленности гидродинамических режимах работы реакторов протекания данной реакции можно ускорить лишь до определенных пределов. Согласно существующим теоретическим представлениям: от скорости целевой реакции восстановления кратных углеродных связей зависит скорость образования транс-изомеров исходных соединений, данный процесс также происходит на активных центрах поверхности с определенной энергией [341,342]. Таким образом, можно ожидать, что физическая блокировка активных центров поверхности, на которых протекает образование транс-изомеров, с помощью каталитических ядов способна существенно снизить скорости образования стереоизомеров жирных карбоновых кислот.

С целью экспериментального подтверждения данного предположения, в работе была проведена серия опытов жидкофазного восстановления олеиновой кислоты. В качестве растворителя был выбран ацетон, он обладает хорошей растворяющей способностью, легко регенерируется, кроме того, согласно данным литературы [26], гидрирование масел в полярных растворителях полученные саломасы обладали высоким качеством, ацетон достаточно часто применяется в технологии переработки жиров как хорошее экстрагирующее средство. Реакцию восстановления проводили на массивных и нанесенных никелевых катализаторах, исследуемых в работе. Реакцию проводили при атмосферном давлении водорода и температуре 323К. При этом скорости реакции и устойчивость работы катализаторов была практически одинакова для скелетного никеля (образец #1) и нанесенного никелевого катализатора (образец #1-1) и составляла 30 ± 5

$\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{г}(\text{Ni})\cdot\text{мин}$ при степени превращения равной 0,1. Степень превращения в конце опытов составляла 0,6-0,8. Данная степень превращения двойной связи «углерод-углерод» достигалась за 5-10 минут, дальнейшее увеличение времени реакции до 1 часа увеличивало степень превращения кратных углеродных связей до 0,85. Аналитический контроль образования элаидиновой кислоты и трансизомера олеиновой кислоты осуществлялся с помощью метода ЯМР.

На рис. 123 представлены результаты анализа полученной саломасы с помощью ЯМР, на немодифицированном и модифицированном скелетном никеле при разном времени восстановления.

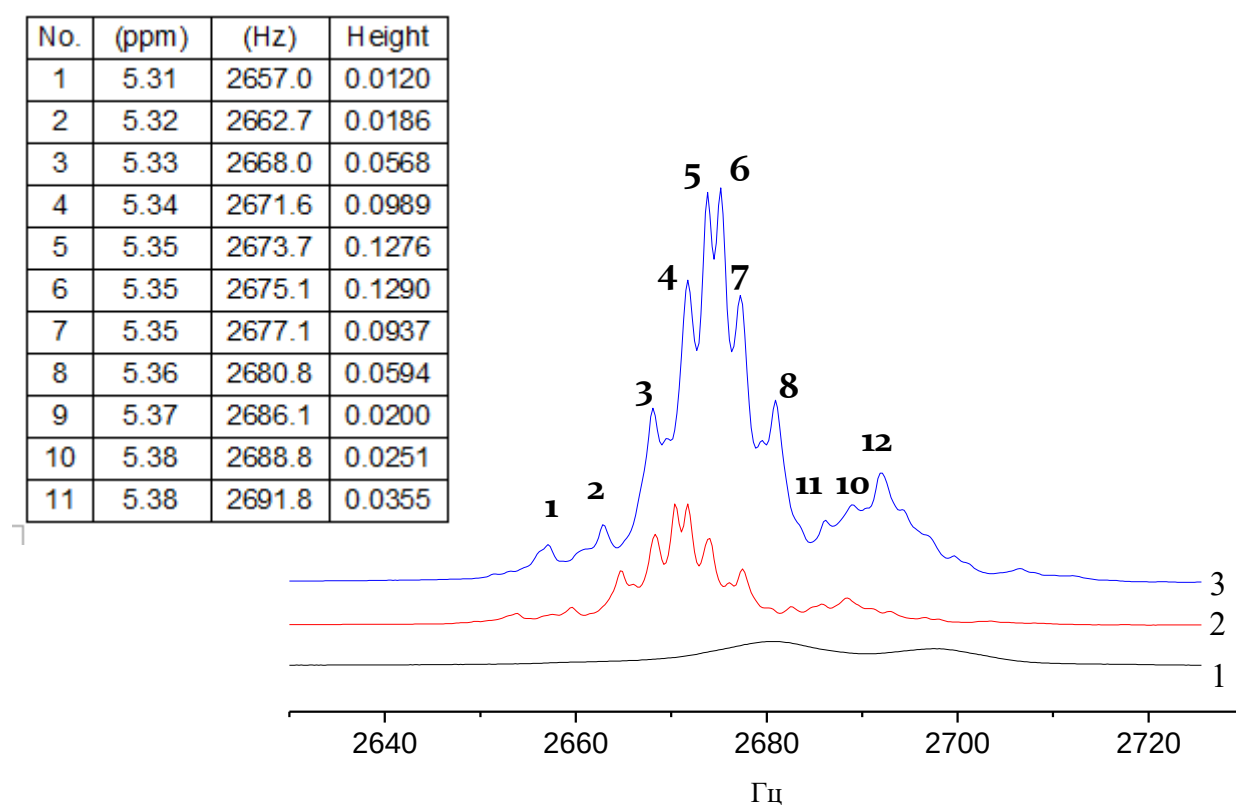


Рис. 123. ЯМР-спектр продукта восстановления олеиновой кислоты на скелетном никелевом катализаторе (образец #1): 1 - время проведения реакции более 1 часа , степень превращения 0,85; 2 - время проведения реакции 6 минут, степень превращения кратных связей 0,68; 3- модифицированный катализатор ($0,025 \text{ ммоль}(\text{S}^{2-})/\text{г}(\text{Ni})$) время проведения реакции 6 мин, степень превращения кратных связей 0,72. Условия проведения реакции: $T=323\text{K}$; $P=0.1 \text{ МПа}$.

В результате проведенных исследований можно утверждать, что степень дезактивации массивных и нанесенных никелевых катализаторов практически симбатно уменьшает выход трансизомеров олеиновой кислоты, при этом не снижая, а в определенных случаях увеличивая скорость основной реакции восстановления углеродной связи.

7.3 Основные принципы синтеза каталитических систем жидкофазной гидрогенизации

Предложенные в работе теоретические подходы и комплекс данных калориметрического и кинетического эксперимента позволяют сформулировать основные принципы подбора каталитических систем на основе переходных металлов, с заданными параметрами активности и селективности, для реакций жидкофазной гидрогенизации органических соединений различных классов:

I. Индивидуальные адсорбционные формы водорода и их равновесия

1. Основным фактором, определяющим активность и селективность катализаторов реакций жидкофазной гидрогенизации на основе переходных металлов, является их адсорбционные свойства по отношению к водороду;
2. Водород адсорбируется на поверхности металла в адсорбционных состояниях, отличающихся по типу и энергии связи с активным центром катализатора;
3. Распределение водорода по индивидуальным адсорбционным формам зависит от методик синтеза катализатора;
4. Сместить равновесия водорода на активных центрах катализатора в сторону выбранной адсорбционной формы, не меняя физико-химических свойств поверхности, возможно введением в состав растворителя соединений с высоким адсорбционным потенциалом – каталитических ядов;
5. Каталитический яд, в случае отсутствия химического взаимодействия, физически блокирует активные центры поверхности с определенной энергией.

II. Реакционная способность индивидуальных форм адсорбированного водорода

1. Адсорбционные комплексы «металл-водород» имеют различную реакционную способность по отношению к различным классам органических соединений;
2. Мерой реакционной способности может служить константа скорости реакции гидрогенизации с участием отдельной формой адсорбированного водорода;
3. Определение констант реакционной способности возможно на основании комплекса кинетического и калориметрического исследований; (теоретические основы определения констант скорости реакции гидрогенизации с участием отдельной формой адсорбированного водорода приведены в **Главе III стр. 119**)
4. Константы реакционной способности адсорбированных форм водорода не зависят от природы используемого растворителя и условий протекания процесса, а определяются лишь энергией связи «металл-водород».

III. Выбор оптимальных каталитических систем для жидкофазного гидрирования органических соединений

1. Прогнозирование активности и селективности катализатора реакций жидкофазной гидрогенизации возможно на основании адсорбционно-калориметрического эксперимента, заключающимся в следующем:
 - а. Экспериментальное определение зависимости теплот адсорбции водорода от степени заполнения поверхности на свежем катализаторе используя в качестве обезводораживающего субстрата соединения содержащие одну определенную функциональную группу;
 - б. На основании изотерм и функций распределения адсорбции водорода по теплотам рассчитывают распределение водорода по индивидуальным адсорбционным формам.
2. Используя рассчитанные в настоящей работе константы скорости реакции с участием отдельных адсорбционных форм водорода, рассчитывают скорости реакции жидкофазной гидрогенизации соединений, содержащих кратную углеродную связь или нитрогруппу;

3. Расчет активности катализатора в реакциях восстановления других классов органических соединений возможен при проведении экспериментального определения констант реакционной способности водорода для выбранных функциональных групп (теоретические основы определения констант скорости реакции гидрогенизации с участием отдельной формой адсорбированного водорода приведены в Главе III стр. 119).

IV. Точность прогнозирования каталитической активности катализаторов жидкофазной гидрогенизации

Точность расчета активности гидрогенизационных процессов, протекающих в заданных условиях (давление, температура) и различных растворителях значительно возрастает при проведении адсорбционно-калориметрического эксперимента в условиях протекания каталитического процесса. При соблюдении данного условия точность расчета активности катализатора в реакциях восстановления молекул, содержащих кратные углеродные связи и нитрогруппу может достигать $\pm 2\%$, теплоты адсорбции форм водорода с наибольшей реакционной способностью представлены в Главе V стр. 179 Главе VII стр. 260.

V. Селективность катализаторов жидкофазной гидрогенизации

Оценка селективности гетерогенно-каталитических процессов гидрогенизации возможна в случае установления адсорбционной способности активного металла по отношению к органическому субстрату.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Экспериментальными методами доказано существование ограниченного числа реакционноспособных индивидуальных форм адсорбированного водорода на поверхности никелевых катализаторов реакций гидрогенизации. С помощью комплекса синхронного термического анализа и масс-спектрометрии, а также методом адсорбционной калориметрии получены термохимические характеристики адсорбированного на поверхности катализатора водорода.
2. Предложен принцип определения констант реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода, на металлических катализаторах реакций гидрогенизации ненасыщенных органических соединений различных классов, основанный на анализе данных кинетического и адсорбционного эксперимента. С использованием предложенного в работе метода рассчитаны константы, характеризующие реакционную способность индивидуальных форм адсорбированного водорода, связанного поверхностью никелевых катализаторов, в жидкофазных реакциях восстановления соединений, содержащих углеродную связь и нитрогруппу.
3. Адсорбционно-калориметрическим методом изучены процессы адсорбции водорода на скелетном, пористом и нанесенном никелевом катализаторе, при их контролируемой дезактивации добавками сульфид-иона в различных растворителях. Получены величины максимальной адсорбции водорода и зависимости теплот адсорбции водорода в широком интервале степеней заполнения поверхности, для частично дезактивированного массивного никелевого катализатора. Измерены тепловые эффекты адсорбции и величины адсорбции отдельных поверхностных форм водорода на нанесенных никелевых катализаторах с помощью комплекса синхронного термического анализа и масс-спектрометрии.
4. Доказана принципиальная возможность изменения селективности дезактивации скелетного и нанесенного никелевых катализаторов сульфидом натрия путем варьирования состава растворителя: проведено экспериментальное исследование

кинетики реакций гидрогенизации малеата натрия, диэтилового эфира малеиновой кислоты, аллилового спирта, изомеров нитротолуола, 4-нитрофенолята натрия, олеиновой кислоты на массивном и нанесенных никелевых катализаторах, с различной степенью дезактивации добавками сульфида натрия. Получены значения скоростей и констант скоростей реакций при различных степенях дезактивации поверхности катализатора и при различных условиях проведения процесса.

5. Контролируемая дезактивация поверхности никелевого катализатора с помощью сульфид-иона протекает необратимо, выводя из зоны реакции центры с определенной энергией. Анализ структуры поверхности модифицированного скелетного никеля, показал, что обработка скелетного никеля сульфидом натрия уменьшает как размер частиц катализатора, так и количество фазы кристаллического никеля на поверхности катализатора.

6. На основании кинетических закономерностей жидкофазного восстановления ряда модельных соединений на никелевых катализаторах с контролируемой степенью дезактивации, дана оценка селективности процесса дезактивации активных центров поверхности по отношению к индивидуальным формам адсорбированного водорода.

7. Установлены причины влияния природы и состава растворителя на активность никелевых катализаторов реакций жидкофазной гидрогенизации. Определенно влияние каталитической и адсорбционной деформации поверхности массивного и нанесенного никелевого катализатора, а также влияние на них процессов адсорбции и протекания реакции гидрогенизации кратных углеродных связей и нитрогруппы на структурно-механические свойства поверхности.

8. Совместный анализ кинетических и термохимических экспериментальных данных позволяет сделать вывод об участие различных форм адсорбированного водорода в реакциях жидкофазной гидрогенизации. Рассчитаны парциальные скорости реакции восстановления малеата натрия, ДЭМК, нитротолуола и 4-нитрофенолята натрия в водных средах с участием отдельных форм адсорбированного водорода.

9. Модификация скелетного и нанесенного никелевого катализатора с помощью каталитических ядов может приводить к изменению селективности реакции в сторону одного из реагентов. Предложены оптимальные условия каталитического гидрирования смеси соединений, содержащих двойные углеродные связи и нитрогруппу, обеспечивающие максимально возможный выход заданного соединения, а также подобраны системы для восстановления олеиновой кислоты с повышенным выходом заданных стереоизомеров.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

В качестве продолжения исследований, для формулировки общих научно-обоснованных принципов синтеза каталитических систем на основе переходных металлов необходимо решить следующие задачи:

1. На основании предложенного способа определить константы реакционной способности индивидуальных форм адсорбированных веществ, как реакционноспособных газов, так и органических субстратов;
2. Исследовать кинетические закономерности процесса жидкофазного и газофазного восстановления смеси соединений, содержащие различные функциональные группы, показать возможность регулирования селективности каталитических систем на основе переходных металлов путем регулирования адсорбционных свойств активной поверхности (измерение и табулирование констант реакционной способности адсорбционных форм реагирующих веществ);
3. Поиск корреляций структурно-механических свойств поверхности металлических катализаторов с их адсорбционной способностью по отношению к веществам-участникам реакции, а также влияния энергетического профиля поверхности активного металла с константами реакционной способности адсорбционных форм реагирующих веществ;
4. Формулировка научно-обоснованных принципов создания катализаторов с заданным изменением структурно-механических свойств поверхности в процессе протекания реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Navalikhina, M.D. Krylov O.V. Heterogeneous hydrogenation catalysts/ M.D. Navalikhina, O.V. Krylov // Russian chemical reviews. – 1998. – Т. 67. – №. 7. – С. 587.
2. Каирбеков, Ж.К. Гидрирования бутиндиола-1, 4 до бутандиола-1, 4 на скелетных никелевых катализаторах модифицированных Ti, Mo / Ж.К. Каирбеков, К.К. Катаева, Ж.К. Мылтыкбаева, М.З. Есеналиева // Вестник КазНУ. Сер. хим. – 2009. – №. 1. – С. 53.
3. Украинцев, В.Б. Катализаторы гидрирования на основе наноразмерного палладия, нанесенного на наноуглеродные материалы / В.Б. Украинцев, К.А. Хохряков // Журн. Рос. хим. о-ва им. ДИ Менделеева. – 2006. – Т. 50. – №. 4. – С. 154-156.
4. Быховский, М.Я. Модифицирование катализаторов гидрирования на основе оксидов кобальта и никеля сверхмалыми добавками металлов платиновой группы / М.Я. Быховский, О.В. Удалова, Т.И. Хоменко, Д.П. Шашкин, М.Д. Шибанова, В.Н. Корчак // Технологии нефти и газа. – 2012. – №. – 2. – С. 16-21.
5. Никошвили, А.Ж. Влияние режимов термического восстановления на формирование, устойчивость и каталитические свойства полимерстабилизированных наночастиц палладия в реакциях селективного гидрирования ацетиленовых спиртов /А.Ж. Никошвили// Катализ в промышленности. – 2014. – №.2. – С. 72-79.
6. Попов, Ю.В. Наноразмерные частицы в катализе: получение и использование в реакциях гидрирования и восстановления (обзор) /Ю.В. Попов, В.М. Мохов, Д.Н. Небыков, И.И. Будко// Известия волгоградского государственного технического университета. – 2014. – Т. 12. – №. 7 (134).
7. Николаев, С.А. Каталитическое гидрирование примесей алкинов и алкадиенов в олефинах. Практический и теоретический аспекты /С.А. Николаев, Л.Н.

- Занавескин, В.В. Смирнов, В.А. Аверьянов, К.Л. Занавескин// Успехи химии. – 2009. – Т. 78. – №. 3. – С. 248-265.
8. Мохов, В.М. Гидрирование карбонильных соединений при катализе коллоидными частицами никеля и атмосферном давлении водорода / В.М. Мохов, Ю.В. Попов, И.Б. Бессей// Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2013. – Т. 10. – №. 4 (107).
9. Мохов, В.М. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе. VI. Гидрирование и гидрогенолиз карбонильных соединений /В.М. Мохов, Ю.В. Попов, Д.Н. Небыков// Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84. – №. 9. – С. 1414-1419.
10. Morandi, F. Homogeneous hydrogenation of alk-1-enes and alkynes catalyzed by the 1-[Ir(CO)(PhCN)(PPh₃)]-7-C₆H₅-1,7-(σ -C₂B₁₀H₁₀) complex /F. Morandi, B. Longato, S. Bresadola // Journal of Organometallic Chemistry. – 1982. – V. 239. – P. 377-384.
11. Патент № 2102145 РФ, МПК В01J 37/04. Способ получения никелевого катализатора гидрирования /М.А. Кипнис, Н.Р. Газимзянов, А.И. Алешин, В.С. Агоронов; заявитель и патентообладатель ЗАО НПФ «Химтэк». - № 96117610/04; заяв. 05.09.1996; опубл. 20.01.1998.
12. Abildin, T. Catalytic synthesis of aliphatic and aromatic primary amines of mono-, dinitriles /T. Abildin// Chemical Bulletin of Kazakh National University. – 2013. – №. 3. – С. 76-82.
13. Попов, Ю.В. Синтез симметричных и несимметричных диалкиламинов при гидрировании карбонитрилов при катализе коллоидным никелем /Ю.В. Попов, В.М. Мохов, К.В. Щербакова// Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2015. – №. 4 – С.159.
14. Ключев, М.В. Влияние растворителя на каталитическое гидрирование бензонитрила /М.В. Ключев// Вестник Ивановского государственного университета. Серия: Естественные, общественные науки. – 2014. – №. 2. – С. 36-39.
15. Латышова, С.Е. Жидкофазное гидрирование олефинов газообразным водородом в условиях нанокатализа / С.Е. Латышова, Д.Н. Небыков, А.О. Панов, Е.В. Байбакова, А.В. Мурзин, П.М. Ширханян, А.А. Бурцев // International

Scientific and Practical Conference World science. ROST. – 2015. – Т. 2. – №. 4. – С. 10-12.

16. Лефедова, О.В. Влияние природы заместителя на адсорбционную способность и скорость жидкофазной гидрогенизации нитробензолов /О.В. Лефедова, И.В. Смирнова, М.П. Немцева// Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83. – №. 10. – С. 1911-1914.

17. Пат. 2226187 (13) Российская Федерация, МПК С 07 С 205/06. Способ жидкофазного восстановления ароматических нитросоединений в реакторе с жестким ячеистым катализатором [Текст] / Н.И. Вавилов, В.Л. Збарский, А.И. Козлов и др.; заявитель и патентообладатель Козлов А.И. – № 2002131309/04; заявл. 22.11.2002; опубл.27.03.2004.

18. Дорохов, В.Г. Кинетические закономерности жидкофазного гидрирования ароматических нитросоединений на нанесенных пористых катализаторах при нормальном давлении водорода /В.Г. Дорохов, В.И. Савченко // Кинетика и катализ. – 1996. – Т. 37. – № 2. – С. 245 – 257.

19. Бартошевич, Р. Методы восстановления органических соединений /Р. Бартошевич, В. Менчиковская-Столярчик, Б. Опшондек. – М.:Москва. – 1960. – 406 с.

20. Морозова, М.А. Исследование реакций восстановления арендиазоний тозилатов /М.А. Морозова, М.Е. Труслова, И.О. Максимчук, В.Д. Филимонов// Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57. – №. 11. – С. 60.

21. Яковлев, В.А. Проблемы стабильности никельсодержащих катализаторов гидродеоксигенации продуктов пиролиза биомассы /В.А. Яковлев, С.А. Хромова, М.В. Быкова// Катализ в промышленности. – 2012. – №. 4. – С. 48-66.

22. Койфман, О.И. Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции / О.И. Койфман, М.В. Улитина. – Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново. – 2009. – 256 с.

23. Абдуллаев, М.Г. Гидрирование орто-замещенных нитробензолов на палладийсодержащем анионите АВ-17-8 /М.Г. Абдуллаев, А.А. Насибулин, М.В. Ключев// ЖОрХ. – 1997. – Т. 33. – вып. 11. – С. 1759 – 1760.
24. Бутов, Г.М. Изучение влияния концентрации этилового спирта на скорость гидрирования п-нитротолуола на платиновых катализаторах, нанесенных на оксид гадолиния /Г.М. Бутов, Г.И. Зорина, Г.М. Курунина// Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2009. – Т. 2. – №. 6. – С. 55-62.
25. Долуда, В.Ю. Исследование процесса каталитического гидрирования нитробензола на палладийсодержащих катализаторах в среде сверхкритического диоксида углерода /В.Ю. Долуда, Г.Н. Демиденко, М.Г. Сульман// Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56. – № 6. – С. 62-65.
26. Сокольский, Д.В. Гидрирование в растворах /Д.В. Сокольский. Алма-Ата: Наука. – 1979. – 436 с.
27. Андерсон, Дж. Структура металлических катализаторов /Дж. Андерсон. М.: Мир. – 1978. – 485 с.
28. Ляхов, Н.З. Получение металлических нанопорошков восстановлением в органических жидкостях /Н.З. Ляхов, Ю.М. Юхин, Р.К. Тухтаев, К.В. Мищенко, А.И. Титков, О.А. Логутенко // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – Т. 22. – №. 4. – С. 409-416.
29. Сокольский, Д.В. Адсорбция и катализ на металлах VIII группы в растворах / Д.В. Сокольский, Г.Д. Закумбаева – Алма-Ата: Наука. – 1973. – 279 с.
30. Попова, Н.М. Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами VIII группы / Н.М. Попова, Л.В. Бабенкова, Г.А. Савельева – Алма-Ата : Наука. – 1979. – 280 с.
31. Яблонский, Г.С. Кинетические модели каталитических реакций /Г.С. Яблонский, В.И. Быков, А.Н. Горбань– Новосибирск: Наука. – 1983. – 254 с.
32. Школин, А.В. Адсорбционно-стимулированная деформация микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции н-пентана / А.В. Школин, А.А.

- Фомкин, В.А. Синицын // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – Т. 47. – №. 5. – С. 451-457.
33. Краснов, А.И. Кинетика гидрогенизации нитробензола, 4-нитротолуола, 4-нитроанилина, и 2-хлор-4-нитроанилина на нанесенном палладиевом катализаторе /А.И. Краснов, А.Р. Латыпова, О.В. Лефедова, Н.Ю. Шаронов, Ефремов, Д.В. Филиппов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2016. – Т. 59. – №. 4. – С. 68-72
34. Богатырев, В.М. Влияние условий синтеза на структурные характеристики оксидных нанокompозитов NiO/SiO₂ / В.М. Богатырев, Л.И. Борисенко, Е.И. Оранская, В.М. Гунько, Р. Лебода, Я. Скубишевская-Зиемба // Поверхность. – 2010. – № 2(17). – С. 178-189.
35. Ostrovskii, V.E. Oscillation theory of heterogeneous catalysis and its use for identification of the reaction scheme and kinetics: catalytic liquid-phase benzene-ring hydrogenation as an example / V.E. Ostrovskii// journal “Scientific Israel-Tehnological Advantages”. – 2012. – V. 14. – № 4. – P. 57-79.
36. Ostrovskii, V.E. New approach to kinetic description of partially-reversible catalytic processes: Kinetics of the CH₃OH synthesis at Zn/Cu-containing catalysts as an example / V.E. Ostrovskii, E.A. Kadyshevich // Fuel. – 2013. – Т. 110. – С. 124-132.
37. Ковалев, В.Л. Экспериментальное и теоретическое моделирование гетерогенного катализа в аэротермохимии (обзор) / В.Л. Ковалев, А.Ф. Колесников // Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа. – 2005. – №. 5. – С. 3-31.
38. Соцкая, Н.В. Физико-химические свойства поверхностей, модифицированных наночастицами металлов / Н.В. Соцкая, О.В. Долгих, В.М. Кашкаров, А.С. Леньшин, Е.А. Котлярова, С.В. Макаров // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9. – №. 5. – С. 643-652.
39. Devred, F. Influence of phase composition and particle size of atomised Ni–Al alloy samples on the catalytic performance of Raney-type nickel catalysts / F. Devred, A.H. Gieske, N. Adkins, U. Dahlborg, C.M. Bao, M. Calvo-Dahlborg, J.W. Bakker, B.E. Nieuwenhuys // Applied Catalysis A: General. – 2009. – V. 356. – p. 154–161.

40. Филиппов, Д.В. Исследование кислотно-основных свойств поверхности нанесенного палладиевого катализатора / Д.В. Филиппов, М.В. Улитин, А.А. Меркин, М.А. Рязанов, А.В. Кравченко // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2011. – Т. 54. – №. 2. – С. 60-63.
41. Румянцев, Р.Н. Исследование процесса механохимического синтеза и термического разложения оксалата железа (II) / Р.Н. Румянцев, А.А. Ильин, А.П. Ильин, А.Н. Жуков, А.В. Мизенцева // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57. – №. 7. – С. 80-84.
42. Кулько, Е.В. Кислотно-основные свойства фазовооднородных оксидов алюминия / Е.В. Кулько, А.С. Иванова, А.А. Буднева, Е.А. Паукштис // Кинетика и катализ. – 2005. – Т. 46. – №. 1. – С. 141-146.
43. 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. – Т. 237. – №. 1. – С. 143-151.
44. 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. – Т. 22. – №. 15. – С. 3128-3135.
45. Rodella, C.B. Textural and structural analyses of industrial Raney nickel catalyst / C.B. Rodella // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2008. – Т. 47. – №. 22. – С. 8612-8618.
46. Решетников, С.И. Влияние соотношения Ni/Cu на состав и каталитические свойства никель медного сплава в реакции гидродеоксигенации анизола / С.И. Решетников, М.В. Быкова, Л.И. Трусков, В.А. Яковлев и др. // Кинетика и катализ. – 2014. – Т. 55. – №. 1. – С. 72-81.
47. Cárdenas-Lizana F., Gómez-Quero S., Keane M. A. Clean production of chloroanilines by selective gas phase hydrogenation over supported Ni catalysts / F. Cárdenas-Lizana, S. Gómez-Quero, M.A. Keane // Applied Catalysis A: General. – 2008. – Т. 334. – №. 1. – С. 199-206.

48. Петров, И.Я. Влияние химического состава и степени восстановления ненанесенных и нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ оксидных никельванадиевых катализаторов на их активность в реакции дегидрирования этилбензола / И.Я. Петров, О.В. Золотарев, А.Г. Бяков, Б.Г. Трясунов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2010. – №. 3. – С. 104-113.
49. Hu, S. The effect of surface acidic and basic properties on the hydrogenation of aromatic rings over the supported nickel catalysts /S. Hu// Chemical Engineering Journal. – 2010. – Т. 162. – №. 1. – С. 371-379.
50. Bao, C.M. Structural characterisation of Al–Ni powders produced by gas atomisation / C.M. Bao // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Т. 481. – №. 1. – С. 199-206.
51. Vojtěch, D. Nanocrystalline nickel as a material with high hydrogen storage capacity / D. Vojtěch // Materials Letters. – 2009. – Т. 63. – №. 12. – С. 1074-1076.
52. Villa, M. Electrochemical Activation of Raney Nickel Air Electrodes /M. Villa, E. Verardi, P. Salvi, P. Nelli, G. Zangari// ECS Transactions. – 2008. – Т. 11. – №. 32. – С. 105-113.
53. Тарасевич, М.Р.. Изучение структурных характеристик никеля Ренея, промотированного смесью платины и рутения, и его электрокаталитической активности в реакции окисления метанола в щелочном растворе / М.Р. Тарасевич, Б.Н. Ефремов, В.И. Богдановская, А.В. Капустин // Электрохимия. – 2005. – Т. 41. – №. 12. – С. 1422-1430.
54. Савелов, А.И. Динамика изменения фазового состава и каталитических свойств при генезисе никеля Ренея / А.И. Савелов, А.Б. Фасман // Журнал физической химии. – 1985. – т.59. – №4 – с. 1027-1028.
55. Фасман, А.Б. Химический и фазовый составы поверхности и объема непирофорных никелевых катализаторов Ренея / А.Б. Фасман, Е.В. Леонгард, Е.А. Вишневецкий и др. // Журнал физической хими. – 1983. – Т. 57. – № 6. – С. 1401–1403.
56. Вишневецкий, Е.А. Исследование химического состава поверхностных слоев никелевых катализаторов Ренея с помощью ожеспектроскопии / Е.А.

- Вишневецкий, А.Б. Фасман// Журнал физической хими. – 1981. – Т.55. – № 8. – С. 2084-2087.
57. Ertl, G. Wechselwirkung von Wasserstoff mit einer Nickel (100)-Oberfläche / G. Ertl, D. Koppers// Z.Phys.Chemie (BRD). – 1971. – Т.75. – N10. – с. 1115 - 1120.
58. Прозоров, Д.А. Каталитические свойства и дезактивация скелетного никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации /Д.А. Прозоров, А.В. Афинеевский, А.В. Князев, М.В. Лукин, Т.Ю. Осадчая, Р.Н. Румянцев// Ивановский гос. хим.-технолог. ун-т.; под ред. Князева А.В., Казань:Бук. 2018. 316 с.
59. Hu, H. Structural and catalytic properties of skeletal Ni catalyst prepared from the rapidly quenched Ni₅₀Al₅₀ alloy / H. Hu // Journal of Catalysis. – 2004. – Т. 221. – №. 2. – С. 612-618.
60. Dahlborg, U. Structure and microstructure of leached Raney-type Al–Ni powders / U. Dahlborg // Journal of materials science. – 2009. – Т. 44. – №. 17. – С. 4653-4660.
61. Савелов, А.И. Состояние и роль оксидов алюминия в никелевых катализаторах / А.И. Савелов, А.Б. Фасман// Журнал физической хими. – 1982. – Т.52. – № 10. – С. 2456-2463.
62. Черданцев, Ю.П. Методы исследования систем металл-водород / Ю.П. Черданцев, И.П. Чернов, Ю.И. Тюрин – Изд-во:ТПУ. – Томск. – 2008. – с. 286.
63. Афинеевский, А.В. Величины максимального «содержания» реакционноспособного водорода на никелевых катализаторах в условиях реакций жидкофазной гидрогенизации /А.В. Афинеевский, М.В. Лукин// Катализ в промышленности. – 2016. – № 2. – С. 6-10.
64. Заворин, В.А. Кинетика термодинамической десорбции водорода из никелевых катализаторов реней / В.А. Заворин, А.Б. Фасман, Р.Х. Мухамедов // Кинетика и катализ. – 1977. – Т.18. – №4. – С. 988-993.
65. Харламов, В.Ф. Кинетика адсорбции и рекомбинации атомов водорода на поверхности твердых тел /В.Ф. Харламов, К.М. Ануфриев, Е.П. Крутовский, Ю.В. Мосин, Е.А. Злоткин, И.В. Емельянов // Письма в ЖТФ. – 1998. – Т. – 24. – №. 5. – С. 23-27.

66. Теория и практика процессов жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов / под ред. О.И. Койфмана. – М.:Красанд. – 2016. – 528 с.
67. Барбов, А.В. Теплоты адсорбции водорода на скелетном никеле из вводно-органических растворителей с добавкой кислот и оснований / А.В. Барбов, С.В. Денисов, М.В. Улитин // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81. – №. 2. – С. 334-339.
68. Барбов, А.В. Влияние природы и состава растворителя на термодинамические характеристики индивидуальных форм водорода, адсорбированных на поверхности пористого никеля / А.В. Барбов, М.В. Шепелев, Д.В. Филоппов, М.В. Улитин // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84. – №. 9. – С. 1757-1763.
69. Робертс, М. Химия поверхности раздела металл-газ / М. Робертс, Ч. Макки. – М: Мир. – 1981. – 382 с.
70. Боресков, Г.К. Теоретические проблемы катализа / Г.К. Боресков – Новосибирск: СО АН СССР. – 1977. – 113 с.
71. Jo, M. Interactions of H With the Ni(110) Surface: EELS and LEED Studies / M. Jo, M. Onchi, M. Nishijima // Surface Sci. – 1985. – v.154. – №2 – L.417-434.
72. Susik, M.V. Thermal behavior of ultradispersed nickel powder in nitrogen, argon and hydrogen atmospheres /M.V. Susik, I.P. Arsent'eva, M.M. Ristic// J.Serb.Chem.Soc. – 1989. – v.54. – №9-10. – P. 473-484.
73. Benninghoven, A. Hydrogen detection by secondary ion mass spectroscopy: hydrogen on polycrystalline nickel /A. Benninghoven, P. Beckmann, D. Griefendorf et al.// Surface Sci. – 1981. – v.107. – № 1. – P.148-164.
74. Kinza, H. Weselwirkung von Wass-erstoff und Sauerstoff mit technischen Ni/SiO₂-tragerkatalysatoren. 1. H₂- adsorbtion / H. Kinza, G.D. Zakumbajeva, Sh.T. Omarov // Z. Phys.Chem. (DDR) – 1984. – Bd. 265. – №. 5. – P. 873-880.
75. Ertl, G. Wechselwirkung von Wasserstoff mit einer Nickel (100)-Oberfläche /G. Ertl, D. Kuppers// Z.Phys.Chemie (BRD) – 1971. – b.75. – №10 – P.1115-1120.
76. Rinne, H. Absolutmessungen der adsorbtion vor Wasserstoff und der Nickel (111) - Flasch und am umtrauden Nickelfilmen / H. Rinne Diss. Doct. Naturwiss. Techn. Univ. Hannover. – 1974. – P.132.

77. Christmann, K.R. Hydrogen Sorption on Pure Metal Surfaces /K.R. Christmann. – Hydrogen effects in Catalysis: Fundamentals and Practical Applications. – 1988. – P.3-55.
78. Вяткин, А.Ф. Влияние поверхности на кинетику дегазации водорода из Ni(100) и Ni(110) /А.Ф. Вяткин, Е.М. Цейтлин, А.С. Антропов // Журн.Поверхность: физика, химия, механика. – 1983. – №.7. – С. 123-129.
79. Nieuwenhuys, B.E. Adsorption and reactions of CO, NO, H₂ and O₂ on group VIII metal surfaces / Nieuwenhuys B.E.// Surface Science. – 1983. – Т. 126. – №. 1-3. – С. 307-336.
80. Sharonov, N.Yu. An adsorption calorimetry study of the adsorption of acetone on Raney-nickel under conditions of liquid-phase hydrogenation / N.Yu. Sharonov, M.V. Ulitin, M.V. Lukin // Rus. J. Phys. Chem. – 2006. – V. 80. – Suppl. 1. – P. 116–121.
81. Heiszman, J. Complex Study of Nickel Skeleton catalysts / J. Heiszman, S. Bekassy, J. Petro // Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae. – 1975. – v.86. – №4. – P. 347-357.
82. Середа, Б.П. Исследование влияния фазового состава Ni-Al сплавов на физикохимические свойства скелетных никелевых катализаторов /Б.П. Середа, Г.Б. Кожемякин, К.В. Савела, Ю.А. Белоконь, В.Г. Рыжков// Металлургия: сб. науч. трудов. Запорожье: ЗГИА. – 2009. – №. 20. – С. 112-117.
83. 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. /Лукин Михаил Викторович. – Иваново. – 2001. – 127 с.
84. Филиппов, Д.В. Адсорбционные равновесия водорода в поверхностных слоях скелетного никеля / Д.В. Филиппов, М.В. Улитин, В.В. Черников, А.В. Барбов // Журнал физической химии. – 2005. – Т. 79. – №. 5. – С. 880-884.
85. Антонова, Л.Г.Активированная адсорбция и ионизация водорода на различных металлах /Л.Г. Антонова, А.М. Красильщикова// Журн.физ.химии. – 1967. – Т.41. – №7. – С.2230-2233.

86. Баландин, А.А. Избранные труды / А.А. Баландин. – М.: Наука. – 1970. – 325-413 с.
87. Крылов, О.В. Гетерогенный катализ / О.В. Крылов. – М.: ИКЦ «Академ-книга». – 2004. – 679 с.
88. Киперман, С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе / С.Л. Киперман. – М.: Химия. – 1979. – 350 с.
89. Барбов, А.В. Влияние pH водных растворов на термодинамические характеристики индивидуальных форм водорода, адсорбированного на поверхности пористого никеля / А.В. Барбов, М.В. Шепелев, С.В. Денисов, М.В. Улитин // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2007. – Т. 50. – №. 8. – С. 25-29.
90. Лефедова, О.В. Регулирование активности и селективности жидкофазных каталитических систем действием растворителя для получения продуктов тонкого органического синтеза / О.В. Лефедова, М.В. Улитин, А.В. Барбов. – колл. монография. «Химические технологии». – М.: РХТУ. – 2003. – с.387-392.
91. Немцева, М.П. Кинетика жидкофазной гидрогенизации замещённых нитро- и азобензолов в присутствии скелетного никелевого катализатора. /М.П. Немцева, О.В. Лефёдова, М.А. Зуенко, Л.Г. Антина// Журнал физической химии. – 2004. – Т. 78. – № 9. – С. 1571-1575.
92. Улитин, М.В. Кинетика поглощения водорода поверхностью пористого никеля в водном растворе гидроксида натрия / М.В. Улитин, Ю.Е. Романенко, О.В. Лефедова // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86. – №. 6. – С. 1060-1060.
93. Коростелева, П.О. Кинетика жидкофазной гидрогенизации малеата натрия водородом, адсорбированным на поверхности скелетного никеля / П.О. Коростелева, М.В. Лукин, М.В. Улитин, Д.В. Филиппов // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83. – №. 10. – С. 1899-1903.
94. Каирбеков, Ж.К. Гидрирования бутиндиола-1, 4 до бутандиола-1, 4 на скелетных никелевых катализаторах модифицированных Ti, Mo / Ж.К. Каирбеков // Вестник КазНУ. Сер. хим. – 2009. – №. 1. – С. 53.

95. Lazarow, D.L. EHM treatment of hydrogen adsorption on model nickel sub-strates / D.L. Lazarow, D.R. Drakova// Годшин. Софийск. ун-т, Хим. фак. – 1978. – Т.10. – №4. – С. 59-74.
96. Dunken, H.H. Qantechemische Berechnung der Adsorption in tetraedrishen und oktaedrishen Clustern des Nickels, Palladiums und Platins / H.H. Dunken, E. Jemmis // Z.Chemie. – 1980. – Bd. 20. – № 12. – S. 454-455.
97. Melius, C.F. A molecular complex model for the chemisorption of hydrogen on nickel surface /C.F. Melius, I.M. Moscovitr, A.B. Mortola// Surface Sci. – 1976. – v.5. – №1. – P.279-292.
98. Lang, N.D. Self-consistent theory of the chemisorptions of H, Li and O on metal surfades / N.D. Lang, A.R. Williams // Phys. Rev. Lett. – 1975. – v.34. – №3. – P. 531-534.
99. Melius, C.F. On the role d-electrones in chemisorption and catalisis of transition metals surface / C.F. Melius// Chem. Phys. Lett. – 1976. – v.39. – №2. – P.287-290.
100. Шильштейн, С.М. Низкотемпературный переход водорода с поверхности в объем дисперсного никеля /С.М. Шильштейн, Е.А. Вишневецкий, В.А. Соменков, А.Б. Фасман// Известия АН СССР, серия неорганические материалы. – 1980. – Т.16. – №12. – С.2144-2148.
101. Боресков, Г.К. Гетерогенный катализ / Г.К. Боресков. – М.: Наука. – 1986. – 3-70 с.
102. Энтелис, С.Г. Кинетика реакций в жидкой фазе / С.Г. Энтелис, Р.П. Тигер. – М.:Химия. – 1973. – 416 с.
103. Фиалков, Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом / Ю.Я. Фиалков. – Л.: Химия. – 1990. – 237 с.
104. Хьюз, Р. Дезактивация катализаторов / Р. Хьюз. – М.: Химия. – 1989. – 280 с.
105. Боресков, Г.К. Научные основы предвидения каталитического действия / Г.К. Боресков // Кинетика и катализ. – 1969. – Т.10. – № 1. – С.5-21.
106. Закумбаева, Г.Д. Взаимодействие органических соединений с поверхностью металлов VIII группы / Г.Д. Закумбаева. – Алма-Ата: Наука. – 1978. – 303 с.

107. Темкин, М.И. Кинетика реакций на поверхности твердых тел и проблема катализатора наибольшей активности /М.И. Темкин// Журн. физ. химии. – 1957. – Т.31. – №1. – С.3-26.
108. Голодец, Г.И. Использование термодинамических характеристик веществ и реакций при подборе катализаторов / Г.И. Голодец, В.А. Ройтер // Укр. хим. журн. – 1963. – Т.29. – № 7. – С.667-685.
109. Ройтер, В.А Проблемы теории и практики исследований в области катализа / Под ред. Ройтера В.А Киев: Наукова думка. – 1973. – С.25-38.
110. Крылов, О.В. Неравновесные процессы в катализе / О.В. Крылов, Б.Р. Шуб. – М.: Химия. – 1990. – 285 с.
111. Адамсон, А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. – М.:Мир. – 1979. – 568 с.
112. Яковлева, Н.А. Термодинамические особенности процесса активации в системах $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ и $\text{CeNi}_5\text{-H}_2$ / Н.А. Яковлева, С.Н. Клямкин, О.А. Веремеева, А.А. Цихоцкая // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2005. – №. 1. – С. 134-139.
113. Рахматкариев, Г.У. Дифференциальные теплоты адсорбции бензола в цеолите NaJ /Г.У. Рахматкариев, Э.Б. Абдурахмонов, Ф.Г. Рахматкариева // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2015. – №. 3. – С. 43-45.
114. Гончарук, В.В. Физико-химические основы гетерогенного кислотно-основного катализа / В.В. Гончарук. – Сб: Катализ и катализаторы. Киев. – 1987. – вып. 26. – С.34-44.
115. Гончарук, В.В. Взаимосвязь кинетических и термодинамических величин в гетерогенных каталитических реакциях / В.В. Гончарук // Докл. АН УССР. сер.Б. – 1985. – т.198. № 3. – С. 37-41.
116. Evans, M.G. Inertia and driving force of chemical reactions / M.G. Evans, M. Polanyi // Trans. Faraday Soc. – 1938. – v.34. – № 1. – P.11-24.
117. Ichikawa, Sh. Vulcano-shaped curves in heterogeneous catalysis / Sh. Ichikawa // Chem. Eng. Sci. – 1990. – v.45. – № 2. – P.529-535.

118. Беренблум, А.С. Нанесенные палладиевые наноматериалы как катализаторы для нефтехимии сообщение 1. Особенности восстановления диацетата палладия водородом на силикагеле при синтезе катализаторов / А.С. Беренблум, Х.А. Аль-Вадхав, Е.А. Кацман, Р.С. Шамсиев, А.А. Королева // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54. – №. 2. – С. 106-106.
119. Беренблум, А.С. Нанесенные палладиевые наноматериалы как катализаторы для нефтехимии сообщение 2. Кинетика и особенности механизма селективного гидрирования фенилацетилен в присутствии палладиевого нанокатализатора на угле / А.С. Беренблум, Х.А. Аль-Вадхав, Е.А. Кацман // Нефтехимия. – 2015. – Т. 55. – №. 2. – С. 125-125.
120. Sinev, M.Yu. Free radicals in catalytic oxidation of light alkanes: Kinetic and thermochemical aspects / M.Yu. Sinev// Journal of Catalysis. – 2003. – V. 216 – № 1-2. – p. 468-476.
121. Темкин, М.И. Сб. Проблемы кинетики и катализа, 10 / М.И. Темкин, Л.О. Апельбаум. – М. Изд-во АН СССР. – 1960. – С. 392.
122. Бычков, В.Ю. Термохимия кислорода решетки V-Sb-оксидных катализаторов окислительного дегидрирования легких парафинов / В.Ю. Бычков, М.Ю. Синев, В.П. Висловский// Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42. – № 4. – С. 632-640.
123. Дз. Хориути, К. Мияхара Подбор эффективных катализаторов гидрирования олефинов // Сб.: Основы предвидения каталитического действия. Тр. Межд. конгр. по катализу. М.: Наука. – 1970. – Т.2. – С.442-452.
124. Дергачёв, Ю.М. Модель абсорбции водорода металлами / Ю.М. Дергачёв // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45. – №. 8. – С. 930-933.
125. Efremov, E.V. Kinetics of maleic acid and 4-nitrotoluene liquid-phase hydrogenation on skeleton nickel and on supported palladium catalysts / E.V. Efremov, D.V. Fillippov, N.Y. Sharonov // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya. – 2014. – Т. 57. – №. 4.
126. Лефедова, О.В. Особенности каталитической гидрогенизации азобензолов в водных растворах 2-пропанола с добавками кислоты и основания / О.В. Лефедова,

Т.Т.Х. Нгуен, А.А. Комаров, М.А. Буданов // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86. – №. 1. – С. 37-37.

127. Лопаткин, Е.В. Влияние состава бинарного растворителя на селективность реакций гидрогенизации нитро- и аминохлорбензолов / Е.В. Лопаткин, О.В. Лефедова, А.А. Комаров// Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – №. 5. – С. 35-38.

128. Kachevskii, S.A. Palladium on ultradisperse diamond and activated carbon: The relation between structure and activity in hydrodechlorination / S.A. Kachevskii, E.V. Golubina, E.S. Lokteva, V.V. Lunin// Rus. J. Phys. Chem. A. – 2007. – Vol. 81. – № 6. – P. 866-873.

129. Лопаткин, Е.В. Причины дегалогенирования в реакциях жидкофазной гидрогенизации замещенных нитро- и аминохлорбензолов на никелевых катализаторах /Е.В. Лопаткин, О.В. Лефедова, А.А. Комаров// Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – №. 4. – С. 85-88.

130. Лефедова, О.В. Жидкофазная каталитическая гидрогенизация 2-нитроазобензола на скелетном никеле при низких температурах /О.В. Лефедова, М.П. Немцева, М.А. Зуенко// Журн. физ. химии. – 2004. – Т.78. – №6. – С.1015-1020.

131. Волькенштейн, Ф.Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках / Ф.Ф. Волькенштейн. – М.: Гос. издательство физ-мат литературы. – 1960. – 188 с.

132. Заворин, В.А. Кинетика термодинамической десорбции водорода из никелевых катализаторов реней / В.А. Заворин, А.Б. Фасман, Р.Х. Мухамедов // Кинетика и катализ. – 1977. – Т.18. – №4. – С. 988-993.

133. Клячко, А.Л. Теплота адсорбции на поверхности с дискретной неоднородностью /А.Л. Клячко// Кинетика и катализ. – 1978. – Т.19. – № 5. – С.1218-1223.

134. Островский, Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов: математические модели и их применение / Н.М. Островский. – М: Наука. – 2001. – 335 с.

135. Машковский, И.С. Новые высокоселективные катализаторы гидрирования на основе биметаллических ацетатных комплексов / И.С. Машковский, О.П. Ткаченко, Г.Н. Баева, А.Ю. Стахеев // Кинетика и катализ. – 2009. – Т. 50. – №. 5. – С. 798-805.
136. Bartholomew, C.H. Mechanisms of catalyst deactivation / C.H. Bartholomew, H. Calvin// Applied Catalysis A: General. – 2001. – Т. 212. – N. 1. – С. 17-60.
137. Maxted, E.B. The Poisoning of Metallic Catalysts / E.B. Maxted// Adv. Catal. – 1951. – Vol. 3. – P. 129-178.
138. Панченков, Г.М. Химическая кинетика и катализ / Г.М. Панченков, В.П. Лебедев. –М.: Химия. – 1985. – 552 с.
139. Dunleavy, J.K. Sulfur as a catalyst poison / J.K. Dunleavy // Platinum Metals Review. – 2006. – Т. 50. – №. 2. – С. 110.
140. Баландин, А.А. Катализ. Вопросы теории и методы исследования. / А.А. Баландин – М.:Иностранная литература. – 1955. – 572 с.
141. Кириченко, О.Г. Effect of ferroalloy gas purification rate on kinetics of red mud carbonization /О.Г. Кириченко// Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2013. – Т. 2. – №. 8 (62). – С. 37-41.
142. Luss, D. Temperature rise of catalytic supported crystallites / D. Luss// Chem. Eng. J. – 1970. – №1. – P. 311.
143. 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 высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – №. 4. – С. 11-14.
144. Белякова, Л.Д. Адсорбционные свойства кремнезема, модифицированного стабильными наночастицами никеля, полученными в обратных мицеллах под действием облучения, по данным газовой хроматографии /Л.Д. Белякова, С.В. Горностаева, Н.А. Павлова, О.Г. Ларионов, А.А. Ревина, А.В. Буланова// Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2008. – Т. 44. – №. 2. – С. 177-182.

145. Ланин, С.Н. Адсорбционные свойства иммобилизованных наночастиц металлов / С.Н. Ланин, А.Н. Виноградов, Е.В. Власенко, Н.В. Ковалева, К.С. Ланина, Т.Д. Хохлова, Т.З. Фам // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – Т. 47. – №. 6. – С. 611-615.
146. Новикова, А.В. Об устойчивости палладийкомплексных катализаторов гидрирования с азотосодержащими лигандами к действию каталитических ядов / А.В. Новикова, Г.М. Черкашин, А.И. Эльнатанова // Нефтехимия. – 1989. – Т. 29. – С. 323.
147. Крылов, О.В. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах / О.В. Крылов, В.Ф. Киселев – М.:Химия. – 1981. – 286 с.
148. Скляр, А.В. Промежуточные формы при адсорбции и катализе на металлах // А.В. Скляр. Проблемы кинетики и катализа – М.:Наука. – 1975. – С. 238-260.
149. Yasumura, J. Study of Reney nickel catalysts by electron microprobe X-ray analyzer / J. Yasumura, I. Nakabayashi // Chem. Letters. – 1972. – № 4. – P. 511.
150. Siegrist, U. The selective hydrogenation of functionalized nitroarenes: new catalytic systems / U. Siegrist, P. Baumeister, H.U. Blaser, M. Studer // Catalysis of Organic Reactions. Chem. Ind.: New York, Marcel Dekker. – 1998. – V. 75. – С. 207-219.
151. Бонд, Д.К. Механизм каталитической гидрогенизации непредельных углеводородов на переходных металлах / Д.К. Бонд, П.Б. Уэллс. – Сб. Катализ. Физико-химия гетерогенного катализа. – М.: Мир. – 1987. – С. 351-473.
152. Burtonwood, P. A generalised model for the effect of a limiting non-key component in porous catalysts /P. Burtonwood// Chemical Engineering Science. – V. 35. – I. 6. – 1980. – P. 1415-1423.
153. Maxted, E.B. Catalytic Toxicity and Chemical Structure. Part I. The Relative Toxicity of Sulphur Compounds in Catalytic Hydrogenation /E.B. Maxted, H.C. Evans // J. Chem. Soc. – 1937. – P. 603.
154. Maxted, E.B. Catalytic toxicity and chemical structure. Part V. Simple anions containing toxic elements / E.B. Maxted, R.W.D. Morrish // J. Chem Soc. – 1940. – P. 252-256.

155. Yanli, W. Deactivation of supported skeletal Ni catalyst and effect of regeneration temperature on its catalytic performance / Yanli Wang, Guohua Luo, Xin Xu, J. Xia // *Catalysis Communications*. – 2014. – N. 57. – С. 83–88.
156. Albers, P. Poisoning and deactivation of palladium catalysts /P. Albers, J. Pietsch, S.F. Parker// *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2001. – N. 173. – С. 275–286.
157. Choudhary, V.R. Poisoning of Pd–Carbon Catalysts by Sulphur, Chloro and Heavy Metal Compounds in Liquid Phase Hydrogenation of o-Nitrophenol to o-Aminophenol /V.R. Choudhary, M.G. Sane// *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1998. N73. С. 336-340.
158. Рогинский, С.З. Отравление и модификация катализаторов / С.З. Рогинский // *Журнал физической химии*. – Т. 21. – 1947. – С.1143.
159. Караханов, Э.А. Реактивация стравленного никелем катализатора крекинга маслорастворимыми пассиваторами / Э.А. Караханов, А.А. Братков, С.В. Лысенко // *Нефтехимия*. – 1995. – т 35. – № 5. – С. 421.
160. Караханов, Э.А. Влияние пассивации никеля цитратами сурьмы, олова и висмута на состав продуктов крекинга углеводородов различных классов / Э.А. Караханов, Н.Ф. Ковалева, С.В. Лысенко // *Вестн. Моск. Унив. Сер.2. Химия*. – 1999. – Т.40. – №4. – С. 60-63.
161. Закошанский, В.М. Альтернативные методы переработки α -метилстирола: гидрирование в кумол и выделение в качестве товарного продукта /В.М. Закошанский, Ю.Н. Кошелев// *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. – 2008. – Т. LII. – № 4. – С. 112-116.
162. Старцев, А.Н. Сульфидированные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства / А.Н. Старцев. – Институт катализа им. Г.К. Барескова СО РАН. Новосибирск:Гео. – 2007. – 206 с.
163. Voorhoeve, R.J.H. Kinetics of hydrogenation on supported and bulk nickel-tungsten sulfide catalysts / R.J.H. Voorhoeve, J.C.M. Stuver // *Journal of Catalysis*. – 1971. – V.23. – № 2. – P. 228-235.

164. Яковлев, В.А. Проблемы стабильности никельсодержащих катализаторов гидродеоксигенации продуктов пиролиза биомассы / В.А. Яковлев, М.В. Быкова, С.А. Хромова // Катализ в промышленности. – 2014. – №. 4. – С. 48-66.
165. Voorhoeve, R.J.H. Electron spin resonance study of active centers in nickel-tungsten sulfide hydrogenation catalysts / R.J.H. Voorhoeve, J.C.M. Stuijver // Journal of Catalysis. 1971. – V.23. – № 2. – P. 236-243.
166. Okamoto, Ya. Hydrotreating catalysis / Ya. Okamoto, A. Maezawa, T. Imanaka // Catalysis. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. – 1996. – С. 1-269.
167. Томина, Н.Н. Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций / Н.Н. Томина, А.А. Пимерзин, И.К. Моисеев // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева) – 2008. – Т. LII. – № 4. – С. 41-52.
168. Ясакова, Е.А. Тенденции развития процесса изомеризации в России и за рубежом / Е.А. Ясакова, А.В. Ситдикова, А.Ф. Ахметов // Нефтегазовое дело. – 2010. – Т. 1. – С. 2-19.
169. Казаков, М.О. Гидроизомеризация бензолсодержащих бензиновых фракций на катализаторе Pt/SO ZrO₂ Al₂O₃ III. Гидрирующие свойства катализатора / М.О. Казаков, А.В. Лавренов, О.Б. Бельская, И.Г. Данилова, А.Б. Арбузов, Т.И. Гуляева, В.К. Дуплякин // Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53. – №. 1. – С. 104-104.
170. Козлов, А.И. Гидрирование нитрильного каучука с применением блочных ячеистых палладиевых катализаторов / А.И. Козлов, В.Н. Гуринский, А.В. Беспалов, Л.А. Кузнецов, А.А. Меркин, А.А. Комаров // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Т. 22. – №. 2. – С. 45-49.
171. Смоликов, М.Д. Изучение роли состояния платины в катализаторах Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ для изомеризации н-гексана / М.Д. Смоликов, В.Б. Гончаров, Е.М. Садовская, К.В. Казанцев, Е.В. Затолокина, Д.И. Кирьянов, А.С. Белый // Катализ в промышленности. – 2013. – №. 6. – С. 51-60.
172. Пинчук, Ю.А. Восстановительное дебензилирование тадбив на блочных ячеистых катализаторах / Ю.А. Пинчук, А.И. Козлов, Л.А. Кузнецов, А.В. Игнатов, И.А. Козлов // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – Т. 24. – №. 3 (108). – С. 58-62.

173. Старцев, А.Н. Сульфидные катализаторы гидрирования ароматических углеводородов. I. Гидрирование бензола и гидрогенолиз тиафена / А.Н. Старцев, И.И. Захаров, В.Н. Родин, Г.И. Алешина, Д.Г. Аксенов // Кинетика и катализ. – 1998. – Т. 39. – №2. – С. 547.
174. Стародубцева, О.В. Гидродесульфуризация сульфатного скипидара на блочном палладиевом катализаторе со сверхкислой подложкой, полученной из золя гидроксида циркония / О.В. Стародубцева, А.С. Новоселов, А.И. Козлов, В.Н. Грунский // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – Т. 24. – №. 2 (107). – С. 60-63.
175. Старцев, А.Н. Окислительное присоединение водорода к сульфидным биметаллическим катализаторам гидрообессеривания / А.Н. Старцев, И.И. Захаров, Д.Г. Аксенов, А.В. Калинин, В.Н. Пармон // Докл. РАН. – 1998. – Т. 358. – С. 207.
176. Startsev, A.N. An unexpected phenomenon in heterogeneous catalysis: oxidative addition of hydrogen to the sulfide catalysts / A.N. Startsev, I.I. Zakharov, V.N. Parmon // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2003. – Т. 192. – №. 1-2. – С. 113-127.
177. Grishin, M.V. Adsorption and interaction of hydrogen and oxygen on the surface of separate crystalline gold nanoparticles / M.V. Grishin, A.K. Gatin, N.V. Dokhlikova, A.A. Kirsankin, B.R. Shub, A.I. Kulak, S.A. Nikolaev // Kinetics and Catalysis. – 2015. – Т. 56. – № 4. – С. 532-539.
178. Wright, C.J. The adsorption of hydrogen and hydrogen sulphide on tungsten sulphide; isotherm and neutron scattering studies / C.J. Wright, C. Sampson, D. Fraser, R.B. Moyes, P.B. Wells, C. Riekel // *Applied Catalysis*. – 1981. – V. 1-2. – P. 49-58.
179. Грязнов, В.М. Роль адсорбированных форм водорода и кислорода в превращениях кислородсодержащих одноуглеродных молекул на мембранных катализаторах / В. М. Грязнов, С. Г. Гульянова, Ю. М. Серов // *RUSS CHEM REV*, – 1989. – V. 58 (1). – P. 58–67
180. Wright, C.J. The adsorption of hydrogen and hydrogen sulphide on tungsten sulphide; isotherm and neutron scattering studies / C.J. Wright, D. Fraser, R.B. Moyes, P.B. Wells // *Appl. Catal.* – 1981. – V. 1. – P. 49

181. Орехов, В.С. Химическая технология органических веществ / В.С. Орехов, М.Ю. Субочева, А.А. Дектярев, Д.Н. Труфанов. – Тамбов. Изд-во:ГОУ ВПО ТГТУ. – 2010. – ч.4. – 80 с.
182. Курунина, Г.М. Жидкофазное гидрирование ароматических нитросоединений на каталитических системах, содержащих Pd (Pt) и оксиды редкоземельных элементов: дис.... канд. хим. наук. 05.17.04 / Курунина Галина Михайловна. – Волгоград. – 2014. – 146 с.
183. Wu, G. Palladium on graphene as efficient catalyst for solvent-free aerobic oxidation of aromatic alcohols: Role of graphene support / G. Wu, X. Wang, N. Guan, L. Li // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2013. – Vol. 136–137. – P. 177-185.
184. Магдалинова, Н.А. Гидрирование нитробензола на палладий- и платинусодержащих наноалмазах / Н.А. Магдалинова, М.В. Ключев, Т.Г. Волкова, Н.Н. Вершинин, В.А. Бакаев, О.Н. Ефимов // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2010. – № 11. – С. 113-116.
185. На, N.T.T. Kinetics of nitrobenzene hydrogenation on spongy nickel and catalyst with supported palladium in 2-propanol aqueous solutions with acid or base additives / N.T.T. На, A.R. Latypova, E.V. Efremov, O.V. Lefedova, D.V. Filippov // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2017. – Т. 91. – №. 4. – С. 640-644.
186. Улитин, М.В. Гостикин 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.
187. 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.
188. Shigeru, O. The mechanism of azoxybenzene formation / O. Shigeru // *J.Chem. Soc. Japan*. 1963. – V.36. – №6 – P.556-560.
189. Лефедова, О.В. Селективная жидкофазная каталитическая гидрогенизация замещенных нитро– и азобензолов: дис. ... док. хим. наук: 02.00.04 – физическая химия / Лефедова Ольга Валентиновна. – Иваново. – 2002. – 352 с.

190. Шмони́на, В.П. Механизм каталитического восстановления нитробензола на скелетном никеле, платиновой и палладиевой чернях / В.П. Шмони́на. – Труды ин-та хим. наук АН КазССР. Кинетика и катализ. – Алма-Ата. – 1966. – Т.14. – С.78. 105.
191. Соко́льский, Д.В. Металлы–катализаторы гидрогенизации / Д.В. Соко́льский, А.М. Соко́льская. – Алма-Ата : Наука. – 1970. – С. 45-175.
192. Petrov, L. Kinetic model of Nitrobenzene Hydrogenation to Aniline over Industrial CoA epper Catalyst Considering the effects of Mass Transfer and Deactivation / L. Petrov, K. Kumbilieva, N. Kirkov // Catalysis. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam. – 1990. – V.59. – P. 31-43.
193. Лопаткин, Е.В. Влияние различных факторов на скорость дегалогенирования орто-хлоранилина на скелетном никеле / Е.В.Лопаткин, А.А.Комаров, О.В.Лефедова, М.П. Немцева // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53. – №1. – С. 118-121.
194. Ажигалиев, К.Г. Влияние добавок 1,4-фенилендиаминa 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.
195. Эфрос, Л.С. Химия и технология промежуточных продуктов / Л.С. Эфрос, М.В. Горелик. – Л. Химия. –1979. – 544 с.
196. Шубина, Е.Г. Влияние размера наночастиц никеля на гидрирование бензола / Е.Г. Шубина, Н.С. Филимонов, Р.В. Шафигулин, А.В. Буланова, И.В. Шишковский, Ю.Г. Морозов // Нефтехимия. – 2017. – Т. 57. – №. 3. – С. 299-303.
197. Мусаев, Д.К. Жидкофазное гидрирование бензола на металлах VII группы модифицированных оловом катализаторах / Д.К. Мусаев, С.Д. Мусаева, П.Д. Бейсекова // Уральский научный вестник. – 2017. – Т. 2. – №. 11. – С. 015-018.
198. Курунина, Г.М. Изучение кинетики гидрирования нитробензола на 1 % рт катализаторах, содержащих Eu_2O_3 и Sm_2O_3 / Г.М. Курунина, Г.М. Бутов, М.В. Безбабных // Успехи современного естествознания. – 2016. – №. 2-0. – С. 28-31.
199. Попов, Ю.В. Гидрирование некоторых непредельных соединений при катализе наночастицами металлов / Ю.В. Попов, В.М. Мохов, Д.Н. Небыков//

- Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2011. – Т. 2. – №. 8. – С. 39-43.
200. Леонова, М.В. Методы восстановления в органическом синтезе: учебное пособие / М.В. Леонова, Ю.Н. Климочкин. – Самара: Самар.гос.-техн. ун-т. – 2012. – 111 с.
201. Латышова, С.Е. Жидкофазное гидрирование олефинов газообразным водородом в условиях нанокатализа / С.Е. Латышова, Д.Н. Небыков, А.О. Панов, Е.В. Байбакова, А.В. Мурзин, П.М. Ширханян, А.А. Бурцев// International Scientific and Practical Conference World science. – ROST. 2015. – Т. 2. – №. 4. – С. 10-12.
202. Белецкая, И.П. Металлоорганическая химия. Часть 3. Металлокомплексный катализ–выдающееся достижение металлоорганической химии1 / И.П. Белецкая // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – №. 2. – С. 84.
203. Жубанов, К. А. Гидрирование растительных масел / К.А. Жубанов, Д.В. Сокольский. – Алма-Ата. – 1972. – 258 с.
204. О'Брайен, Р. Жиры и масла / Р. О'Брайен. – Санкт-Петербург:Профессия. – 2007. – с. 752.
205. Беззубов, Л.П. Химия жиров / Л.П. Беззубов. – 3-е изд. – М.: Пищевая промышленность. – 1975. – 280 с.
206. Lamy-Pitara, E. Selective catalytic hydrogenation of unsaturated derivatives of nitrobenzene in alcoholic media / E. Lamy-Pitara , B. N'Zemba, J. Barbier, F. Barbot, L. Miginiac // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical – 144 – 1999. – P. 199-206.
207. Méndez, F.J. Selective hydrogenation of 1, 3-butadiene in the presence of 1-butene under liquid phase conditions using structured catalysts / F.J. Méndez, O. Sanz, M. Montes, J. Guerra, C. Olivera-Fuentes, S. Curbelo, J.L. Brito // Catalysis Today. – 2017. – Т. 289. – С. 151-161.
208. Xiong, J. Liquid-phase hydrogenation of o-chloronitrobenzene over supported nickel catalysts / J. Xiong, J. Chen, J. Zhang // Catalysis Communications. – 2007. – Т. 8. – №. 3. – С. 345-350.

209. Николаев, С.А. Каталитическое гидрирование примесей алкинов и алкадиенов в олефинах. Практический и теоретический аспекты / С.А. Николаев, Л.Н. Занавескин, В.В. Смирнов, В.А. Аверьянов, К.Л. Занавескин // Успехи химии. – 2009. – Т. 78. – №. 3. – С. 248-265.
210. Магдалинова, Н.А. Катализаторы гидрирования на основе платино- и палладийсодержащих наноалмазов /Н.А. Магдалинова, П.А. Калмыков, М.В. Ключев // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84. – № 1. – С. 35-42.
211. Калмыков, П.А. Сравнение палладиевых катализаторов на основе наноалмазов и активированного угля в реакциях гидрирования / П.А. Калмыков, Н.А. Магдалинова, М.В. Ключев // Нефтехимия. – 2015. – Т. 55. – № 1. – С. 66-71.
212. Калмыков, П.А. Исследование палладиевых катализаторов гидрирования на основе наноалмазов и активированного угля / П.А. Калмыков, М.В. Ключев // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56. – № 1. – С. 35-40.
213. Chary, V.R. Selective Hydrogenation of Nitrobenzene of Aniline over Ru/SBA-15 Catalysts / V.R. Chary, Ch.S. Srikanth // Catalysts Letters. – 2009. – V.128. – № 1-2. – P. 164-169.
214. Козлов, И.А. Жидкофазное восстановление ароматических нитросоединений на твердофазных катализаторах / И.А. Козлов, В.Л. Збарский // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва. им. Д.И. Менделеева). – 2006. – Т. L. – № 3. – С. 131-139.
215. Новалихина, М. Д. Разработка и использование в промышленности новых катализаторов гидрирования. / М. Д. Новалихина, О. В. Крылов // Журнал Кинетика и катализ. – 2001. – Т.42, № 1. – С. 86 – 98.
216. Новалихина, М. Д. Крылов Гетерогенные катализаторы гидрирования. / М. Д. Новалихина, О. В. Крылов // Успехи химии. – 1998. – Т.67, №7. – С. 656 – 683.
217. 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.

218. 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.
219. Lennon, D. Structure/activity relationships in heterogeneous catalysis. /D. Lennon. – Huntsman:University of Glasgow. – 2010.
220. Blaser, H. Selective catalytic hydrogenation of functionalized nitroarenes: An Update / H. Blaser, H. Steiner, and M. Studer // ChemCatChem. – 2009. – V.1. – P. 210-221.
221. 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.
222. Лопаткин, Е.В. Влияние состава бинарного растворителя на селективность реакции гидрогенизации нитро- и аминоклорбензолов. /Е.В. Лопаткин, О.В. Лефёдова, А.А. Комаров// Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – №. 5. – С. 35-38.
223. 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.
224. Blaser, H.-U. A golden boost to an old reaction / H.-U. Blaser // Science. – 2006. – V. 313. – P. 312-313.
225. 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.
226. Фойера, З. Химия нитро- и нитрозогрупп / Под.ред З. Фойера. – М. : Мир. – 1972. – ч.1. – С. 34.
227. Шмони́на, В.П. Влияние заместителей на кинетику восстановления нитрогруппы в ароматических соединениях в условиях гетерогенно-

каталитического превращения. /В.П. Шмони́на, В.В. Середенко, К.С. Кулажанов // Журн. общей химии, 1974. – Вып. 4. – С. 346-355.

228. 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.

229. 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.

230. Gelder, Elaine A. The hydrogenation of nitrobenzene to aniline: a new mechanism / Elaine A. Gelder, S. David Jackson, C. Martin Lok. // Chem. Commun. – 2004. – P. 522–524.

231. 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 Российский хим. общ. им. Д.И. Менделеева. – 2006 – Т.Л. – № 3. – С. 123-131.

232. 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.

233. Абдрахманова, Р.М. Исследование каталитических и сорбционных свойств скелетного никеля в реакции гидрирования нитробензола и продуктов его неполного восстановления / Р.М. Абдрахманова, В.П. Шмони́на, Д.В. Сокольский // Каталитическое восстановление и гидрирование. – сб. : Иваново. – 1970. – С. 46-51.

234. Васильев, В.П. Аналитическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие для вузов / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина. – Издательство: Дрофа. – 2006.- 416 с.

235. Пальм, В.А. Основы количественной теории органических реакций / В.А. Пальм – Химия. – 1977. – с.87 - 126, 332 - 334.

236. Справочник химика / Под. ред. Никольского Б.П. – Л.: Химия. – 1965. – т.3. – с.316–320.
237. 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. – № 3. – С. 497-505.
238. Барбов, А.В. Термохимическое определение теплот адсорбции водорода на пористом никеле из неводных растворов: дис. канд. хим. наук. 02.00.04/ Барбов Александр Васильевич. – Иваново. – 1994. – 120 с.
239. 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.
240. Нищенкова, Л.Г. Каталитическая активность скелетных никелевых катализаторов. / Л.Г. Нищенкова, В.Ф. Тимофеева, В.П. Гостикин // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1980. – Т. 23. – №12. – С. 1497–1501.
241. Прозоров, Д.А. Влияние состава среды на селективность дезактивации скелетного никелевого катализатора/ Д.А. Прозоров, А.В. Афинеевский, М.В. Лукин// Российский химический журнал 2016. Т. LX. №2, С. 33-38.
242. Prozorov D.A., A. V. Afineevskii, M. V. Lukin Effect of medium composition to the deactivation selectivity of the skeletal nickel catalyst // Russian Journal of General Chemistry 2018, vol. 88, no. 9. p. 12
243. Freel, J. The Structure of Raney Nickel. 2. / J. Freel, W.J.M. Pieters, R.B. Anderson // J. Catal. – 1969. – V. 16. – № 3. – P. 281–287.
244. Лефедова, О.В. Закономерности дегалогенирования о-хлоранилина на никелевых катализаторах в жидкой фазе / О.В. Лефедова, В.П. Гостикин // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1990. – Т. 33, № 5. – С. 46–50.
245. Патент SU 1664398 A1, МПК В01J 25/02. Способ удаления остаточного алюминия из скелетного никелевого катализатора / В.П. Гостикин, М.В. Улитин, А.В. Барбов; заявитель и патентообладатель Ивановский химико-технологический институт. – Заявка № 4745353, 22.08.1989; опубл. 23.07.1991.

246. Прозоров, Д.А. Способ удаления остаточного алюминия из скелетного никелевого катализатора / Д.А. Прозоров, А.В. Афинеевский, Т.Ю. Осадчая, М.В. Лукин Пат. РФ 2650896. опубл. 18.04.2018. Бюл. №11.
247. Фасман, А.Б. Химический и фазовый состав поверхности и объема непирофорных никелевых катализаторов Ренея / А.Б. Фасман, Е.В. Леонард, Е.А. Вишневский и др. // Журнал физической химии. 1983. – Т.57. – №6. – С.1401-1403.
248. Прозоров, Д.А. Способ механохимического получения катализатора реакций гидрогенизации на основе никеля / Д.А. Прозоров, А.В. Афинеевский, К.А. Никитин, Я.П. Сухачев, М.Д. Челышева, Т.Ю. Осадчая, М.В. Лукин Пат. РФ 2677654, опубл. 18.01.19 Бюл. №2.
249. Прозоров, Д.А. Способ получения катализатора реакций гидрогенизации / Д.А. Прозоров, А.В. Афинеевский, Т.Ю. Осадчая пат. РФ 2604093. Рос. Федерация. 2015143251, заявл. 09.10.2015; опубл. 14.10.2016. Бюл. №34. 9с.
250. Файрузов, Д.Х. Производство сверхмалосернистого дизельного топлива / Д.Х. Файрузов, Р.Х. Файрузов, А.В. Ситдикова, О.А. Баулин, М.Н. Рахимов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2009. – №. 6. – С. 12-18.
251. Пашигрева, А.В. Влияние условий термообработки на активность катализатора глубокой гидроочистки дизельных фракций $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ / А.В. Пашигрева, Г.А. Бухтиярова, О.В. Климов, Г.С. Литвак, А.С. Носков // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49. – №. 6. – С. 855-864.
252. Верещагина, Н.В. Жидкофазное гидрирование циклоолефинов / Н.В. Верещагина, Г.Б. Захарова, Т.Н. Антонова, И.Г. Абрамов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56. – №. 12. – С. 79-82.
253. Овчинников, П.Н. Каталитическое жидкофазное восстановление ароматических нитросоединений / под ред. П.Н. Овчинникова. – Л.:Химия. – 1969. – 201 с.

254. Мандельштам Т.В., Иоффе Б.В. Современные методы органического синтеза / Т.В. Мандельштам, Б.В. Иоффе. – Издат.: Ленинградский университет. – 1980. – 232 с.
255. Белоногов, К.Н. Влияние внутренней диффузии на скорость жидкофазных каталитических реакций восстановления и гидрирования / К.Н. Белоногов, В.П. Гостикин, Л.Г. Нищенкова и др. // Кинетика и катализ. – 1978. – Т.19. – №2. – С. 468-473.
256. Саттерфильд, Ч.Н. Практический курс гетерогенного катализа / Ч.Н. Саттерфильд. – М. : Мир, 1984. – С. 520.
257. Школин, А.В. Деформация микропористого углеродного адсорбента АУК, стимулированная адсорбцией метана / А.В. Школин, А.А. Фомкин // Коллоидный журнал. – 2009. – Т. 71. – №. 1. – С. 116-121.
258. Киперман, С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе / С.Л. Киперман. – М.: Химия. 1979. – С. 352.
259. Прозоров, Д.А. Влияние частичной дезактивации на каталитическую активность скелетного никеля/ Д.А. Прозоров, М.В. Улитин, М.В. Лукин// Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. №.2. С.125-128.
260. Прозоров, Д.А. Особенности кинетики реакций гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никеле в нестационарных условиях/ Д.А. Прозоров, Осадчая Т.Ю., А.А. Федорова, О.В. Лефедова// Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. №.6. С.64-68.
261. Прозоров, Д.А. Кинетика гидрогенизации малеата натрия на никелевых катализаторах в водной среде/ Д.А. Прозоров, А.В. Афинеевский, Т.Ю. Осадчая, М.В. Лукин// Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. №.11. С.40-44.
262. Улитин М.В., Гостикин В.П. / М.В. Улитин, В.П. Гостикин. – Сб.: Вопросы кинетики и катализа. – Иваново. – 1983. – с. 78-83.
263. Скуратов, С.М. Термохимия. Часть 2. Основные методики, используемые для получения термохимических данных / С.М. Скуратов, В.П. Колесов, А.Ф. Воробьев. – И.:Московский университет. – 1966. – 432 с.

264. Улитин, М.В. Определение содержание водорода в пористом никеле в бинарных растворителях 2-пропанол-вода / М.В. Улитин, И.П. Гуськов, В.В. Буданов // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1987. – Т.30, №10. – С.52-54.
265. Гостикин, В.П. Исследование побочных процессов, протекающих при химическом обезводораживании никеля Ренея / В.П. Гостикин, М.В. Улитин, Л.К. Филиппенко, К.Н. Белоногов // Сб.: Вопросы кинетики и катализа. – Иваново. – 1978. – вып. 4. – С. 6-9.
266. Прозоров, Д.А. Теплоты адсорбции водорода на дезактивированном пористом никеле из водного раствора гидроксида натрия/ Д.А. Прозоров, А.В. Афинеевский, М.В. Улитин, М.В. Лукин// Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. №.9. С.18-21.
267. Прозоров, Д.А. Зависимость термодинамических характеристик форм водорода, адсорбированных на поверхности пористого никеля от степени дезактивации/ Д.А. Прозоров, М.В. Улитин, М.В. Шепелев, М.В. Лукин// Журнал физической химии. 2013. Т.87. №7. С 1113.
268. Улитин, М.В. Термохимия. Калориметрия: Учеб. пособие к практическим занятиям и лабораторным работам по физической химии для студентов химико-технологических специальностей / М.В. Улитин, А.В. Барбов // Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново. – 2003. – 88 с.
269. Денисов С.В. Влияние природы и состава растворителя на состояние водорода, адсорбированного на поверхности скелетного никелевого катализатора: дис. ... канд. хим. наук: 02. 00.04./ Денисов Сергей Владимирович. – Иваново.– 2007. – 127 с.
270. Прозоров, Д.А. Теплоты сорбции водорода на нанесенных палладиевых катализаторах/ Д.А. Прозоров, М.В. Улитин, А.В. Барбов, А.А. Меркин// Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. №.2. С.49-53.
271. Рязанов, М.А. Состояния водорода, адсорбированного на поверхности скелетного никеля / М.А. Рязанов // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86. – №. 4. – С. 748-748.

272. Прозоров, Д.А. Закономерности адсорбции водорода на палладиевых катализаторах/ Д.А. Прозоров, А.В. Барбов, Д.В. Филиппов, А.А. Меркин// Журнал физической химии. 2014. Т.88. №6. С 1026.
272. Сокольский, Д.В. Металлы - катализаторы гидрогенизации / Д.В. Сокольский, А.М. Сокольская. – Алма-Ата : Наука. – 1970. – 435 с.
273. Фасман, А.Б. Влияние состава сплава Ni-Al на структуру и физико-химические свойства никелевых катализаторов Ренея / А.Б. Фасман, В.Н. Сафронов, Г.Л. Падюкова // Кинетика и катализ. – 1983. – Т.24. – № 3. – с.695-701.
274. Heiszman, Y. Complex study of Raney nickel selektion catalyst.2. Thermodesorption and magnetic study of the hydrogen content of Raney nickel / Y. Heiszman, J. Petro, A. Tungler // Acta Chim. Acad. Sci. Hungari. – 1975. – V.86. – № 2. – p.117-125.
275. Заворин, В.А. О состоянии водорода в никелевом скелетном катализаторе / В.А. Заворин, Т.И. Яковлева, Т.И. Тойбаев, А.Б. Фасман, Д.В. Сокольский // Журнал физической химии. – 1974. – т.48. – №. 1. – с.168-170.
276. Zakumbaeva G. D. Influence of water on the heat of hydrogen adsorption on nickel / G. D. Zakumbaeva, K. G. Omashev, C. Khan //Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1977. – Т. 6. – №. 3. – С. 363-369.
277. Улитин, М.В. Метод адсорбционно-калориметрического титрования применительно к исследованию поверхности катализаторов жидкофазной гидрогенизации / М.В. Улитин, В.П. Гостикин // Сб.: Вопросы кинетики и катализа.- Иваново – 1983. – с.78-83.
278. Савелов, А.И. О пирофорности никелевых катализаторов Ренея / А.И. Савелов, А.Б. Фасман, А.И. Ляшенко и др.// Журнал физической химии. – 1988. – Т.62. № 11. – С.3102-3104.
279. Boudjahem, A.G. Nickel nanoparticles supported on silica of low surface area. Hydrogen chemisorption and TPD and catalytic properties / A.G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, D. Ghanbaja, M.M. Bettahar // Catalysis letters. – 2002. – Т. 84. – № 1-2. – С. 115–122.

280. Пешкова, В.М. Аналитическая химия никеля / В.М. Пешкова, В.М. Савостина. – М.: Наука. – 1966. – 205 с.
281. Чоркендорф, И. Современ Самуиловный катализ и химическая кинетика: научное издание. / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт. – Издательский дом «Интеллект». – 2010. – 504 с.
282. Клопман, Г. Реакционная способность и пути химической реакции / Г. Клопман. – М.: Мир. – 1977. – 227 с.
283. Самуилов, Я.Д. Реакционная способность органических соединений: Учеб.пособие/ Я.Д. Самуилов, Е.Н. Черезова. – Казан. гос. технол. ун-т. Казань. – 2003. – 419 с.
284. Куш, С.Д. Селективное гидрирование нитробензола в апротонных средах. / Куш С.Д., Хидекель М.Л., Изакович Э.Н., Стрелец А.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1981. - №7. – С. 1500-1505.
285. Прозоров, Д.А. Контролируемая дезактивация скелетного никелевого катализатора в реакциях жидкофазной гидрогенизации с помощью сульфида натрия/ Д.А. Прозоров, М.В. Улитин, Ю.А. Вдовин, М.В. Лукин// Кинетика и катализ. 2013. Т.54. №4. С.434.
286. Барбов, А.В. Влияние остаточного алюминия скелетных никелевых катализаторов на результаты термохимических исследований реакций гидрогенизации / А.В. Барбов, В.Е. Набилков, М.В Улитин // Журнал физической химии. – 1997. – Т.71. – № 3. – С. 436-439.
287. Барбов, А.В. Влияние растворителя на теплоты адсорбции водорода на пористом никеле / А.В. Барбов, М.В. Улитин, Ю.Д. Панкратьев, Н.Г. Королева // Журнал физической химии. – 1995. – Т.69. – № 5. – С. 915-918.
288. Прозоров, Д.А. Selective Blockage of the Catalyst Active Sites for the Hydrogenation of Various Functional Groups over Raney Nickel and Nickel Supported on Silica/ Д.А. Прозоров, А.В. Афинеевский, Т.Ю. Осадчая, М.В. Лукин// Trends in Green Chemistry 2016. 2:1. DOI: 10.21767/2471-9889
289. Прозоров, Д.А. Каталитические свойства никеля в реакции жидкофазного гидрирования двойной связи «углерод-углерод» / Д.А. Прозоров, А.В.

- Афинеевский, Т.Ю. Осадчая, М.В. Лукин, Я.П. Сухачев // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2017. Т. 60. №.6. С.17-22.
290. Prozorov, D.A. Liquid Phase Hydrogenation of Maleic Acid Diethyl Ester and Its Mixture with 4-Nitrotoluene over Modified Skeletal Nickel. / A.V. Afineevskii, T.Yu. Osadchaia, , M.V. Lukin, Ya. P. Suhachev, M. D. Chelysheva, V. O. Gundorov // Petroleum Science and Engineering. – 2017 – Т. 2, №. 3. – С.74-78.
291. Прозоров, Д.А. Каталитические свойства модифицированного скелетного никеля в реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола/ А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров, Т.Ю. Осадчая, М.В. Лукин // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2015 Т. 58. №. 3. С. 26–31.
292. Гусев, А. Нанокристаллические материалы / А. Гусев, А. Ремпель. – Litres. – 2017. – 223 с.
293. Авакумов, В.Г. Механохимические методы активации химических прочесов / В.Г. Авакумов. – 2-е изд.; пер. и доп. – Новосибирск.: Наука. – 1986. – 306 с.
294. Молчанов, В.И. Активация минералов при измельчении / В.И. Молчанов, О.Г. Селезнева, Е.Н. Жирнов. – М.: Недра. – 1988. – 208 с.
295. Сиденко, П.М. Измельчение в химической промышленности / П.М. Сиденко. – 2-е изд.; перераб. – М.: Химия. – 1977. – 368 с.
296. Прозоров, Д.А. О возможности применения рентгенофазового анализа для исследования пиррофорных систем, на примере скелетного никеля/ Д.А. Прозоров, А.В. Афинеевский, Т.Ю. Осадчая, М.В. Лукин, А.А. Ильин, Р.Н. Румянцев// Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. №.2. С.82-83.
297. Рогинский, С.З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях / С.З. Рогинский. – И:Москва – 1984. – 643 с.
298. 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. – Т. 10. – N. 12. – P. 1323-1330.
299. Прозоров, Д.А. Структура и энергетический профиль поверхности скелетного никеля по данным малоуглового рентгеноструктурного анализа и адсорбционно-калориметрического исследования / Д.А. Прозоров, В.В. Кузнецов,

- Т.Ю. Осадчая, А.В. Афинеевский, М.В. Лукин // Российский химический журнал. – 2018. – Т. LXII – №3 – С.29-38.
300. Prozorov, D. A. Heterogenized Platinum Group Metal Porphyrinates: Catalytic Activity in Liquid-Phase Hydrogenation Reactions /D.A. Prozorov, A.V. Afineevskiy, S.V. Zaitseva, S.A. Zdanovich, O.I. Koifman // *Macroheterocycles*. – 2015. – Т. 8. – №. 2. – С. 162-167.
301. Прозоров, Д.А. Состав и структура пиррофорных никелевых катализаторов по данным рентгеновской спектроскопии/ Осадчая Т.Ю, Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Кочетков С.П., Румянцев Р.Н., Лукин М.В.// *Журнал физической химии*. – 2017. – Т.91. – № 1. – С. 34-39.
302. Lloyd, L. *Industrial Catalysts: Handbook of Industrial Catalysts*. – Springer US. – 2011. – С. 1-22.
303. 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* – 20.4 – 1985. – С.1266 – 1274.
304. Набиулин, В.В. Адсорбционная деформация микропористого углеродного адсорбента ар-в при адсорбции н-гексана / В.В. Набиулин, А.А. Фомкин, А.В.Твардовский // *Журнал физической химии*. – 2011. – Т. 85. – № 11. – С. 2100-2104.
305. 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.
306. Гордина, Н.Е. Использование механохимической активации и ультразвуковой обработки для синтеза цеолита LTA / Н.Е. Гордина, В.Ю. Прокофьев, С.П. Кочетков // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва. Им. Менделеева)* – 2016. – Т. LX. – №2. – С. 39-47.
307. Il'in, A.A. Mechanochemical Oxidation of Aluminum for Production of Its Oxides, Hydroxides and Hydrogen / A.A. Il'in, R.N. Rumyantsev, V.V. Veisgaim et al.// *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2016. – Т. 90. – №. 4. – С. 764-770.

308. Сатыбвлдиева, Н.К. Исследование фазового состава структуры и удельной поверхности скелетных никелевых катализаторов / Н.К. Сатыбвлдиева, Р.С. Омирбай, Ф.К. Батесова // Вестник КазНТУ. – №4. – 2015. – С. 517-520.
309. Прозоров, Д.А. Термодинамические характеристики водорода, адсорбированного частично дезактивированным скелетным никелевым катализатором в водных растворах гидроксида натрия/ Д.А. Прозоров, М.В. Лукин, М.В. Шепелев// Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2015. – Т.51. – №3. – С.269.
310. Ефремов, Е.В. Термический анализ палладиевых катализаторов, отличающихся природой носителя и содержанием активного металла /Е.В. Ефремов, Д.В. Филиппов, А.В. Барбов, А.А. Меркин // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58. – №. 6. – С. 25-29.
311. Разникова, М.О. Новый подход к анализу кинетики процессов H/D обмена активных атомов водорода полифункциональных соединений / М.О. Разникова, В.В. Разников // Масс-спектрометрия. – 2006. – Т. 3. – №. 3. – С. 193-200.
312. Прозоров, Д.А. Величины сорбции водорода скелетным никелевым катализатором в воде/ Д.А. Прозоров, Н.Н. Смирнов, А.В. Афинеевский// Изв. Вузов. Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58. – №.2. – С.83-84.
313. Прозоров, Д.А. Изучение адсорбционных свойств скелетного никеля по отношению к реакционно-способному водороду с помощью комплекса синхронного термического анализа и масс-спектрометрии /Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Н.Н., Сухачев Я.П., Челышева М.Д. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева) – 2017. – т.LXI. – №2. – с.39-45.
314. Барбов, А.В. Влияние природы и состава растворителя на термодинамические характеристики индивидуальных форм водорода, адсорбированных на поверхности пористого никеля / А.В. Барбов, М.В. Шепелев, Д.В. Филиппов, М.В. Улитин // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84. – № 9. – С. 1757-1763.

315. Прозоров, Д.А. Влияние контролируемой дезактивации на термохимические характеристики процессов адсорбции водорода на скелетном никеле из растворов гидроксид натрия – вода/ Д.А. Прозоров, М.В. Улитин, М.В. Лукин// Журнал физической химии. – 2013. – Т.87. – №4. – С. 595.
316. Прозоров, Д.А. Влияние добавок метанола на термохимические характеристики процесса адсорбции водорода на частично дезактивированном скелетном никеле из раствора гидроксид натрия – вода/ Д.А. Прозоров, А.В. Афинеевский, М.В. Улитин, М.В. Лукин// Изв. Вузов. Химия и химическая технология. – 2013. – Т. – 56. – №.2. – С.45-49.
317. Zhu, Z.-Y. Kinetic Studies Using Static Sims: H Adsorption on Ni(100) / Z.-Y. Zhu, S. Akhter, M.E. Castro, J.M. White // Surface Sci. – 1988. – v.195. – № 1. – P. 145-149.
318. Улитин, М.В. Термодинамика адсорбции водорода и органических соединений на поверхности дисперсного никеля и никелевых катализаторов в условиях реакций жидкофазной гидрогенизации: дис. ... док. хим. наук: 02.00.04 / Улитин Михаил Валерьевич. – Иваново. – ИХР РАН. – 1993.– 400 с.
319. Нищенкова, Л.Г. Исследование кинетики восстановления п-нитрофенолята натрия на пористых катализаторах водородом в жидкой фазе: дис. ... кан. хим. наук: 02.00.04 / Нищенкова Людмила Григорьевна. – Иваново. – 1975 – 123 с.
320. Трунов, А.А. Кинетика гидрогенизации малеата натрия на скелетном никеле в водных растворах / А.А. Трунов, М.В. Улитин, О.В. Лефёдова // Кинетика и катализ.- 1998.- Т. 39.- Вып. 2.- С. 187-192.
321. Alzaydien, A.S. Kinetics of maleic acid hydrogenation over skeleton nickel in aqueous solutions. /A.S. Alzaydien //J. Applied Sci. 2005. – Vol. 5 – № 1. – P. 182-186.
322. Прозоров, Д.А. Каталитические свойства никеля в реакции жидкофазного гидрирования двойной связи «углерод – углерод» / Д.А. Прозоров, А.В. Афинеевский, Т.Ю. Осадчая, М.В. Лукин, Я.П. Сухачев// Изв. Вузов. Химия и химическая технология. – 2017. – Т. 60. – №.6. – С.17-22.

323. Гостикин, В.П. Исследование кинетики жидкофазных каталитических реакций в стационарных и нестационарных условиях / В.П. Гостикин // Сб. : Кинетика–3. Мат.3-ей Всес.конф. Калинин. – 980. – Т.1. – С.107-114.
324. Островский, В.Е. Дифференциальные теплоты адсорбции водорода на поверхности закиси никеля и кинетика процесса / В.Е. Островский // Докл. АН СССР. – 1971. – Т.196. – № 5. – С.1141-1144.
325. Афинеевский, А.В. Влияние добавок метилового спирта на дезактивацию скелетного никелевого катализатора сульфидом натрия / А.В. Афинеевский, М.В. Лукин, М.В. Улитин // 3-ая Научная конференция «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции». 27 июня – 4 июля 2012г. Плес: Труды конференции. ФГБОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново. – 2012. – С. 83.
326. Шепелев, М.В. Термодинамические характеристики адсорбционных состояний водорода, связанных поверхностью никеля и никелевых катализаторов в индивидуальных и бинарных растворителях: дис. ... кан. хим. наук: защищена 12.03.2011: утв. 24.09.2011/ Шепелев Максим Владимирович. – Иваново. – ИГХТУ – 2011.– 136 с.
327. Ахметов, Б.В. Физическая и коллоидная химия / Б.В. Ахметов, Ю.П. Новиченко, В.И. Чапурин. – Л.: Химия. – 1986. – С. 305.
328. Прозоров, Д.А. Величины адсорбции водорода из воды на нанесённых на силикагель никелевых катализаторах / Д.А. Прозоров, Я.П. Сухачев, А.В. Афинеевский, М.Д. Челышева, К.А. Никитин, М.А. Жилин // Вестник Тверского Государственного Университета. Серия: Химия. – 2018 – № 3. – С. 89-102
329. Прозоров, Д.А. Метод региональных скоростей в кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации/ Д.А. Прозоров, М.В. Лукин// Вестник Тверского государственного университета. Серия: химия. – 2013. – №.15. – С.168-174.
330. Бесков, С. Д. Техно-химические расчеты / С.Д. Бесков. – М.: Рипол Классик. – 2013. – С. 165.
331. 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.

332. 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.
333. Дубко, А.И. Влияние температуры обжига палладиевого катализатора на его активность в процессе гидрирования п-нитротолуола до п-толуидина /А.И. Дубко, Н.В. Юдин, Ю.А. Пинчук, Е.О. Обухов// Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – № 5. – С. 40-42.
334. Шаронов, Н.Ю. Состояние поверхностных слоев и закономерности адсорбции органических соединений на скелетном никеле из водных и водно-спиртовых растворов: дис. ... кан. хим. наук: защищена 05.02.2007: утв. 14.06.2007/ Шаронов Николай Юрьевич. – Иваново. – ИГХТУ – 2007.– 125 с.
335. Парфит, Г. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел: пер. с англ. / под ред. Г. Парфит, К. Рочестер. – М.:Мир. – 1986. – 488 с.
336. Голубчиков, О.А. Органический практикум / О.А. Голубчиков. – Иваново. – 2014. – 239 с.
337. Lukin, M.V. The concentration effect of adsorption nanocomplexes on the catalytic activity of skeletal nickel in liquid-phase hydrogenation of sodium maleate in aqueous organic environments / M.V. Lukin, A.V. Afineevskii // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2013 – Т. 49. – №. 4. – С. 451-454.
338. Улитин, М.В.Адсорбция и скорость гидрирования стирола на никеле Ренея в жидкой фазе / М.В. Улитин, В.П. Гостикин // Кинетика и катализ. – 1986. – Т. 27. – №. 5. – С. 1134-1141.
339. Neri, G. Particle size effect in the catalytic hydrogenation of 2,4-dinitrotoluene over Pd/C catalysts // G. Neri, M.G. Musolino, C. Milone / Appl. Catal. A. – 2001. – V. 208. – P. 307-316.
340. Осадчая, Т.Ю. Влияние модификации поверхности скелетного никеля сульфидом натрия на свойства каталитической системы для жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола и диэтилового эфира малеиновой кислоты: дис. ... кан. хим. наук: защищена 26.10.2017: утв. 14.03.2018/ Осадчая Татьяна Юрьевна. – Иваново. – ИГХТУ – 2017.– 147 с.
341. Гаупман, З. Органическая химия / З. Гаупман, Ю. Грефе, Х. Ремане. Перевод с нем. под ред. проф. Потапова В.М. М.: Химия. – 1979. – 832 с.

342. Мохов, В.М. Гидрирование алкенов на наночастицах никеля при атмосферном давлении водорода / В.М. Мохов, Ю.В.Попов, Д.Н. Небыков // Журнал органической химии. – 2016. – Т. 52. – №. 3. – С. 339-343.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2677654

СПОСОБ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА РЕАКЦИЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет" (ИГХТУ) (RU)*

Авторы: *Афинеевский Андрей Владимирович (RU), Прозоров Дмитрий Алексеевич (RU), Сухачев Ярослав Павлович (RU), Чельшева Марина Дмитриевна (RU), Никитин Кирилл Андреевич (RU), Осадчая Татьяна Юрьевна (RU), Лукин Михаил Викторович (RU)*

Заявка № 2017137184

Приоритет изобретения 23 октября 2017 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 18 января 2019 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 23 октября 2037 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2604093

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА РЕАКЦИЙ
ГИДРОГЕНИЗАЦИИ**

Патентообладатель(и): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Ивановский государственный химико-технологический университет" (ИГХТУ) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2015143251

Приоритет изобретения 09 октября 2015 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 14 ноября 2016 г.

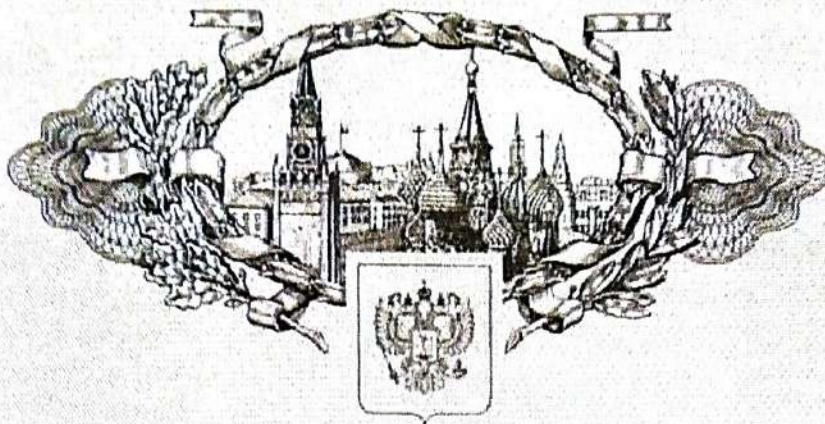
Срок действия патента истекает 09 октября 2035 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Исаев Г.П. Исаев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2650896

СПОСОБ УДАЛЕНИЯ ОСТАТОЧНОГО АЛЮМИНИЯ ИЗ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет" (ИГХТУ) (RU)*

Авторы: *Афинеесковский Андрей Владимирович (RU), Осадчая Татьяна Юрьевна (RU), Прозоров Дмитрий Алексеевич (RU), Лукин Михаил Викторович (RU)*

Заявка № 2017123912

Приоритет изобретения 05 июля 2017 г.

Дата государственной регистрации в
Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 18 апреля 2018 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 05 июля 2037 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.Н. Ивлёв

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2669201

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет" (RU)*

Авторы: *Афинеевский Андрей Владимирович (RU), Прозоров Дмитрий Алексеевич (RU), Сухачев Ярослав Павлович (RU), Челышева Марина Дмитриевна (RU), Никитин Кирилл Андреевич (RU), Жилин Михаил Александрович (RU)*

Заявка № 2018109168

Приоритет изобретения 12 марта 2018 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 09 октября 2018 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 12 марта 2038 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ильин

УТВЕРЖДАЮ
Проректор ФГБОУ ВО «ИГХТУ»
по научной работе


Сырьбу С.А.
« 21 » 201 г.

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор ООО
«Национальный транспортный союз»
Спесивцев Д.В.
« 21 » ноября 201 г.

АКТ

на использование способа жидкофазной гидрогенизации нитротолуолов на нанесенных никелевых катализаторах

Мы, нижеподписавшиеся

от ФГБОУ ВО «ИГХТУ»:

научный сотрудник Прозоров Д.А., научный сотрудник Афинеевский А.В

от ООО «Национальный транспортный союз»:

коммерческий директор Потемкин О.Г.

Составили настоящий акт о том, что в результате проведения научно-исследовательской работы «Разработка методик жидкофазной гидрогенизации нитротолуолов на нанесенных никелевых катализаторах», были получены следующие результаты:

- Установлено, что каталитические яды могут повышать активность и селективность никелевых катализаторов в реакции жидкофазного восстановления нитротолуолов;
- Повышение устойчивости работы катализатора за счёт использования в качестве носителя активных подложек типа CeO_2 , силикогелей, минеральных соединений, полимерных материалов;
- Установлены оптимальные режимы восстановления (температура, давление, растворитель, гидродинамический режим);
- Продление срока службы работы катализатора при нестационарном гидрировании (режим изменения и режим поддержания концентрации гидрируемого соединения);
- В качестве растворителя предложено использовать нефть, прямогонные бензины, толуол, а также дизельные фракции светлых нефтепродуктов, что уменьшает количество технологических операций

производства готовых товарных антидетонационных присадок на основе смеси изомеров толуидинов;

Данные переданы в ООО «Национальный транспортный союз» для промышленной реализации проекта по производству комплекса октан повышающих присадок на основе толуидинов.

ФГБОУ ВО «ИГХТУ»

научный сотрудник, к.х.н.



Прозоров Д.А.

научный сотрудник, к.х.н.



Афинеевский А.В.

Коммерческий директор

ООО «Национальный транспортный союз»



Потемкин О.Г.

УТВЕРЖДАЮ
Проректор ФГБОУ ВО «ИГХТУ»
по научной работе

С. А. Сырбу С.А.
«24» ноября 201 г.



УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор ООО
«Национальный транспортный союз»

Спесивцев Д.В.
«24» ноября 201 г.



АКТ

на использование синтеза нанесённых никелевых катализаторов

Мы, нижеподписавшиеся

от ФГБОУ ВО «ИГХТУ»:

научный сотрудник Прозоров Д.А., научный сотрудник Афинеевский А.В

от ООО «Национальный транспортный союз»:

коммерческий директор Потемкин О.Г.

Составили настоящий акт о том, что в результате проведения научно-исследовательской работы «Разработка физико-химических основ синтеза нанесенных катализаторов реакции гидрогенизации ароматических нитросоединений на основе никеля» предложен метод синтеза, позволяющий получать катализаторы с заданным количеством активного металла и структурой поверхностных слоев.

К наиболее существенным результатам исследования относятся:

- Установлено, что каталитические яды могут повышать устойчивость работы, активность и селективность металлических катализаторов на основе никеля;
- Использование в качестве носителя активных подложек типа CeO_2 , силикогелей, минеральных соединений, полимерных материалов;
- Пассивация поверхности катализаторов жирными одноатомными спиртами;
- Использование механохимического способа нанесения активного металла;
- Полученный по внедрённому способу никелевый катализатор обладает каталитической активностью, отнесённой к массе активного металла,

превышающей в 4 раза скелетные металлические катализаторы и в 2-3
раза катализаторы на основе палладия и платины.

Данные переданы в ООО «Национальный транспортный союз» для
промышленной реализации проекта по получению антидетонационных
присадок на основе смеси изомеров толуидина.

ФГБОУ ВО «ИГХТУ»

научный сотрудник, к.х.н.



Прозоров Д.А.

научный сотрудник, к.х.н.



Афинеевский А.В.

Коммерческий директор

ООО «Национальный транспортный
союз»



Потемкин О.Г.