

ПРОЗОРОВ ДМИТРИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФОРМ ВОДОРОДА, АДСОРБИРОВАННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ СКЕЛЕТНЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, В РЕАКЦИЯХ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ МАЛЕАТА НАТРИЯ И 4-НИТРОФЕНОЛЯТА НАТРИЯ

02.00.04 – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иваново – 2010

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Улитин Михаил Валерьевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, старший научный сотрудник Агафонов Александр Викторович

доктор химических наук, профессор
Плисс Евгений Моисеевич

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (г. Москва)

Защита состоится « » декабря 2010 г. в часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.06 при ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико–технологический университет» по адресу:
153000, г. Иваново, пр.Ф. Энгельса, 7.
Тел. (4932) 32-54-33 Факс: (4932) 32-54-33 E-mail: dissovet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в информационном центре ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико–технологический университет» по адресу:
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 10.

Автореферат разослан « » ноября 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Егорова Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из приоритетных направлений развития науки о катализе является использование достижений теории адсорбции в раскрытии механизмов и предвидении каталитического действия. Известно, что закономерности адсорбции определяют активность и селективность гетерогенных катализаторов, их знание необходимо для разработки научно-обоснованных методов подбора оптимальных каталитических систем, для создания кинетических моделей каталитических процессов. Не случайно, расширение областей применения теории адсорбции в исследованиях кинетики и механизмов гетерогенно-каталитических процессов считается приоритетным направлением развития теории катализа сформулированным Европейской федерацией каталитических обществ EFCATS.

Экспериментально доказано, что при адсорбции на поверхности металлов и катализаторов на их основе водород адсорбируется в различных адсорбционных состояниях, различающихся по типу и энергии связи с поверхностью катализатора. Согласно известным теоретическим представлениям, адсорбционные состояния водорода непосредственно связаны с энергией промежуточных взаимодействий. Поэтому природа и энергетические характеристики адсорбированного водорода определяют скорость и селективность реакций гидрогенизации. Идеи о различной реакционной способности адсорбционных форм водорода достаточно часто используются для объяснений кинетических закономерностей реакций гидрогенизации различных классов соединений. Такие данные могут служить научной основой для разработки и создания оптимальных каталитических систем с заданными параметрами активности и селективности. Однако, данные, о реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода, связанных поверхностью катализаторов реакций гидрогенизации, в литературе крайне ограничены. Полностью отсутствуют в литературе и экспериментальные методы определения реакционной способности адсорбционных состояний реагирующих веществ.

В связи с вышеизложенным работы, посвященные разработке методов определения параметров реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в реакциях жидкофазной гидрогенизации, выявлению взаимосвязи активности катализаторов гидрогенизации и состояния адсорбированного водорода представляются актуальными и имеют как теоретическое, так и прикладное значение.

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 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».

Цель работы - установление взаимосвязи активности скелетного никелевого катализатора с термодимическими характеристиками адсорбированного на поверхности катализатора водорода, определении параметров реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в реакциях жидкофазной гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия.

Для достижения поставленной цели работы необходимо решить следующие теоретические и экспериментальные задачи:

- разработать метод определения параметров реакционной способности ин-

дивидуальных форм адсорбированного водорода из результатов кинетического и адсорбционно-калориметрического эксперимента;

- провести систематическое исследование влияния частичной дезактивации скелетного никелевого катализатора на термодинамические характеристики процессов адсорбции водорода из водно-щелочных растворов;

- провести систематическое исследование влияния частичной дезактивации на активность скелетного никелевого катализатора в реакции жидкофазной гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия в водно-щелочных растворах;

- предложить методы расчета констант реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в реакциях гидрогенизации;

- оценить влияние частичной дезактивации скелетного никеля на константы реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода.

Научная новизна работы заключается в следующем.

Впервые проведено систематическое исследование по определению активности скелетного никелевого катализатора в реакциях гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия и термодинамических характеристик процесса адсорбции водорода в условиях целенаправленной частичной дезактивации катализатора в водно-щелочных растворах различной концентрации. Разработан метод определения констант реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в реакциях жидкофазной гидрогенизации. Рассчитаны константы реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в реакциях гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия в водных растворах гидроксида натрия.

Установлено, что константы реакционной способности и энергетические характеристики индивидуальных форм адсорбированного водорода в первую очередь определяются концентрацией раствора гидроксида натрия. Показано, что частичная дезактивация скелетного никелевого катализатора растворами сульфида натрия не приводит к существенному изменению характера зависимости теплот адсорбции водорода от степени заполнения поверхности, теплот реакций гидрогенизации малеата натрия газообразным водородом и констант реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в исследуемых реакциях.

Практическая значимость работы обусловлена тем, что разработаны методы целенаправленного изменения адсорбционных свойств поверхности скелетного никелевого катализатора по отношению к водороду и рассчитаны константы реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в условиях протекания реакций гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия. Такие данные могут служить основой для разработки методов математического описания и подбора оптимальных каталитических систем с заданными параметрами активности и селективности для реакций жидкофазной гидрогенизации.

Публикации. По результатам работы издано 13 публикаций, в том числе 2 статьи в журналах, предусмотренных перечнем ВАК.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Всероссийском семинаре «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции» (г. Плѣс) 2008, 2009, 2010 гг., IV Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» 2009, V Российской конференции "Проблемы дезактивации катализаторов" с участием стран СНГ". – Новосибирск, Туапсе, 2008, Всероссийской конференции по физической химии и нанотехнологиям "НИФХИ-90", Москва, 2008, IV Международной

конференции "Современные проблемы физической химии", Донецк, 2009.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, основных результатов работы и выводов, списка литературы, включающего 185 наименований отечественных и зарубежных источников. Основная часть работы изложена на 127 страницах машинописного текста, включая 23 рисунка и 12 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** показаны актуальность темы, научная новизна и практическая значимость работы. Сформулированы цели и задачи работы, обоснован выбор объектов и методов исследования.

В **обзоре литературы** рассмотрены характеристики адсорбционных состояний водорода, связанного поверхностью катализаторов гидрогенизации, реакционные способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в реакциях жидкофазной гидрогенизации, взаимодействие каталитических ядов с поверхностью катализаторов гидрогенизации и обсуждены основные причины влияния дезактивации на активность катализатора и термодинамические характеристики адсорбированного водорода. Установлено, что адсорбция водорода на поверхности переходных металлов и катализаторов на их основе протекает с образованием ограниченного числа индивидуальных форм адсорбированного водорода. Реакционная способность форм адсорбированного водорода по отношению к различным классам органических соединений различна. Однако информация о реакционной способности форм адсорбированного водорода в реакциях гидрогенизации в литературе отсутствует.

Глава 2 посвящена теоретическому описанию предложенного метода определения параметров реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в реакциях жидкофазной гидрогенизации различных классов соединений. Рассмотрены стехиометрический механизм и кинетика элементарного химического акта реакции гидрогенизации протекающей по механизмам Лэнгмюра-Хиншельвуда и Ридиела-Или. Анализ механизмов протекания жидкофазных гетерогенно-каталитических реакций гидрогенизации показал, что скорость и селективность определяются адсорбционными состояниями реагирующих веществ, для реакций гидрогенизации в первую очередь водорода. Согласно методу региональных скоростей предложен ряд кинетических уравнений для расчета констант скорости реакции гидрогенизации, учитывающих вклад каждой индивидуальной формы адсорбированного водорода в общую скорость реакции гидрогенизации. Например, уравнение (1) описывает кинетику элементарного химического акта в случае, когда взаимодействие лимитирует образование полугидрированной формы гидрируемого соединения при реализации механизма Лэнгмюра-Хиншельвуда.

$$r = \sum r_i = \sum k_i a_{H_i} a_R = k_{\alpha} a_{H_2} a_R + 2k_{\gamma} a_{H_i}^2 a_R + 2k_{\beta} a_{H_i}^2 a_R \quad (1)$$

Таким образом, имея значения поверхностных концентраций индивидуальных форм адсорбированного водорода и изменяя их в результате внешнего воздействия можно получить зависимость скорости реакции с участием *i*-ой формы адсорбированного водорода от поверхностных концентраций конкретной формы водорода и определить константы ее реакционной способности. Предлагаемый метод определения реакционной способности адсорбированного водорода основан на сочетании кинетического и адсорбционно-калориметрического эксперимента, определении основных кинетических характеристик активности частично дезактивиро-

ванного катализатора, а также количественных и термодимических характеристик индивидуальных форм адсорбированного водорода.

В экспериментальной части диссертации приведены характеристики использованных веществ, реактивов и катализаторов, описаны конструкции установки для исследования кинетических закономерностей реакций гидрогенизации и калориметра, изложены основные методики эксперимента и обработки результатов, а также приведены основные экспериментальные данные, полученные при выполнении работы.

В работе использовали скелетный никелевый катализатор. Катализаторы, полученные по методикам использованным в работе, имеют удельную поверхность 90 ± 5 м²/г, пористость $0,45 \div 0,50$ с максимумом распределения объема пор по радиусу при размере пор 2 нм, и обладают высокой каталитической активностью в реакциях жидкофазной гидрогенизации.

В качестве растворителей для проведения исследований процессов адсорбции водорода применяли водные растворы гидроксида натрия различной концентрации. Объектами исследования были выбраны реакции жидкофазной гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия. Выбор малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия в качестве объектов исследования по определению активности катализатора обусловлен тем, что кинетика гидрогенизации данных соединений достаточно хорошо изучена в различных условиях. Кроме того, реакция гидрогенизации малеата натрия не сопровождается образованием побочных и промежуточных продуктов, с этой точки зрения ее можно отнести к модельным.

В качестве дезактивирующего агента был выбран сульфид натрия. Известно, что сера и ее соединения могут избирательно блокировать активные центры поверхности катализаторов с определенной энергией и выводить их, таким образом, из зоны реакции.

Частичную дезактивацию скелетного никелевого катализатора проводили добавлением в объемную фазу каталитической системы строго определенных количеств раствора сульфида натрия, рН которого соответствовал водородному показателю реакционной среды. Отравление катализатора проводили в режиме титрования в атмосфере водорода, при интенсивном перемешивании жидкой фазы содержащей катализатор. Определение остаточной концентрацией сульфида натрия в растворе, после процесса дезактивации, проводили с помощью ионоселективного электрода. Такая методика дезактивации позволяет регулировать каталитическую активность скелетного никеля в широких пределах. Для доказательства необратимости взаимодействия сульфид-ионов с поверхностными атомами никеля было проведено определение концентрации сульфид-ионов в растворе непосредственно после процесса дезактивации. В табл. 1 приведены начальные и остаточные концентрации сульфид-ионов в растворе после проведения отдельных циклов процесса дезактивации.

Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что при низких концентрациях сульфид-ионы необратимо взаимодействуют с активными центрами поверхности и остаточные количества ионов серы не могут быть определены аналитически. Дальнейшее увеличение концентрации сульфид-ионов приводило к заметному росту концентрации последних в жидкой фазе после проведения процесса дезактивации, однако оставалась значительно меньше введенного в систему, что также указывает на необратимый характер взаимодействия с ионов серы с активной поверхностью катализатора.

Концентрация сульфида натрия в водных растворах гидроксида натрия различной концентрации в начале и конце процесса дезактивации скелетного никелевого катализатора

Концентрация NaOH, моль/л	Концентрация Na ₂ S, ммоль/г. кат.				
0,01 NaOH моль/л					
Введенного в систему	0	0,025	0,05	0,100	0,150
После проведения травления	0	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$
0,1 NaOH моль/л					
Введенного в систему	0	0,025	0,05	0,100	0,150
После проведения травления	0	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-2}$
1 NaOH моль/л					
Введенного в систему	0	0,025	0,05	0,100	0,150
После проведения травления	0	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$8,8 \cdot 10^{-2}$

В связи с тем, что количество введенного сульфида натрия, приходящиеся 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 дезактивирующего агента было предложено измерять степень дезактивации катализатора долей свободной от сульфид-ионов активной поверхности катализатора.

Для измерения термодимических характеристик процесса адсорбции водорода на скелетном никелевом катализаторе использован адсорбционно-калориметрический метод. Исследования проводили в калориметре с изотермической оболочкой, предназначенном для измерения тепловых эффектов жидкофазных гетерогенно-каталитических процессов. Все опыты проводили при атмосферном давлении водорода и температуре 303 К. Результаты измерений теплот растворения хлорида калия в воде при 298 К показали, что калориметр данной конструкции позволяет измерять тепловые эффекты физико-химических процессов, в том числе реакций жидкофазной гидрогенизации, с погрешностью не выше 0.3÷1.1 % от измеряемых величин.

В работе экспериментально измерены теплоты гидрогенизации малеата натрия водородом, адсорбированным на поверхности скелетного никелевого катализатора $D_{\text{на}}\text{H}(\text{R})$ и водородом из газовой фазы $D_{\text{г}}\text{H}(\text{R})$, в водных растворах гидроксида натрия при различной степени дезактивации катализатора, а также определены величины «общего содержания» водорода на поверхности катализатора. Характер зависимостей теплот адсорбции водорода $D_{\text{а}}\text{H}(\text{H}_2)$ от количества адсорбированного водорода определяется концентрацией гидроксида натрия в растворе и количеством каталитического яда введенного в систему. Полученные данные позволили рассчитать поверхностные концентрации и термодимические характеристики индивидуальных форм адсорбированного водорода на поверхности скелетного никелевого катализатора. Согласно результатам эксперимента, величины $D_{\text{г}}\text{H}(\text{R})$ во всех исследованных системах изменяются в пределах от $-(139 \div 143)$ кДж/моль.

Кинетические исследования реакции жидкофазной гидрогенизации проводили статическим методом в нестационарных условиях в герметичном жидкостном реакторе, обеспечивающим интенсивное перемешивание реакционной массы, что

позволило исключить влияние внешнего массопереноса на результаты эксперимента. Конструкция реактора позволяла измерять объем поглощенного в ходе реакции водорода волнометрическим методом.

С помощью описанных в работе методик были получены кинетические кривые гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия на скелетном никелевом катализаторе, в том числе, обработанном различными количествами дезактивирующего агента в водных растворах гидроксида натрия, примеры кинетических зависимостей приведены на рис. 1.

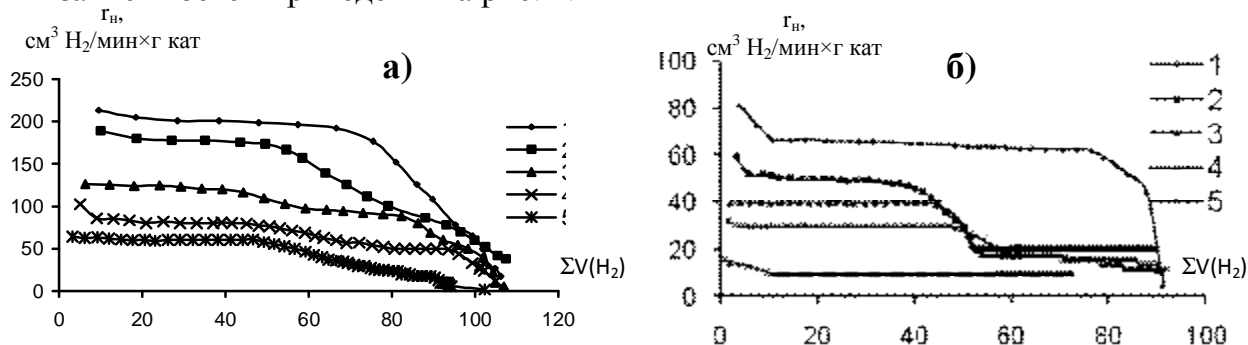


Рис. 1. Зависимости скорости реакции жидкофазной гидрогенизации а) малеата натрия, б) 4-нитрофенолята натрия в 0,01 М растворе гидроксида натрия от суммарного количества поглощенного водорода, с концентрациями вводимого сульфида натрия, ммоль(Na_2S)/г кт: 1-0, 2-0,025, 3-0,050, 4-0,100, 5-0,150.

Основным кинетическим параметром активности скелетного никелевого катализатора были выбраны скорости реакций гидрогенизации при степени завершенности процесса 0,05. Обработку кинетических данных проводили сглаживающей сплайн-функцией в коридоре погрешностей эксперимента с доверительным интервалом 0,95. Затем проводили сплайн-интерполяцию сглаженных зависимостей в узких интервалах времени. Такая обработка экспериментальных данных позволяла снизить погрешность расчета, таким образом, погрешность вычислений кинетических характеристик не превышала 3-8 %.

Основное внимание в разделе **«Обсуждение результатов»** уделено вопросам связанным с расчетом параметров реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в реакциях жидкофазной гидрогенизации.

Полученные данные позволяют обсуждать влияние концентрации дезактивирующего агента, на долевое распределение, термодинамические характеристики индивидуальных форм водорода, адсорбированного на поверхности скелетных никелевых катализаторов, и на кинетические закономерности реакций гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия.

Параметры, характеризующие каталитическую активность скелетного никелевого катализатора по отношению к исследуемым реакциям в условиях контролируемой частичной дезактивации, приведены в табл. 2. Из представленных данных следует, что увеличение степени дезактивации поверхности катализатора резко понижает скорость и константы скорости реакций гидрогенизации исследуемых соединений на поверхности катализатора, не зависимо от концентрации растворов гидроксида натрия. Однако, концентрация гидроксида натрия и степень дезактивации сложным образом влияли на кинетические параметры реакции гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия.

Параметры каталитической активности скелетного никелевого катализатора в водных растворах гидроксида натрия различной концентрации, в реакциях гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия

Количество введенного Na_2S , ммоль/г кат.	Гидрируемое соединение			
	Малеат натрия		4-нитрофенолят натрия	
	r_s , $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{мин} \cdot \text{г.кат}$	k_s , с^{-1}	r_s , $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{мин} \cdot \text{г.кат}$	k_s , с^{-1}
0,01 NaOH моль/л				
0	673±67	2970±297	108±11	479±48
0,025	422±42	1864±186	74±7	329±33
0,050	215±21	952±95	56±6	249±25
0,100	100±10	445±44	39±4	174±17
0,150	77±8	341±34	11±1	50±5
0,200	-	-	-	-
0,10 NaOH моль/л				
0	661±66	3286±329	92±9	458±46
0,025	569±57	2829±283	68±7	338±34
0,050	457±46	2272±227	47±5	234±23
0,100	252±25	1254±125	17±2	89±9
0,150	122±12	606±60	-	-
0,200	-	-	-	-
1,0 NaOH моль/л				
0	446±45	2635±263	89±9	363±36
0,025	375±37	2217±222	-	-
0,050	206±21	1218±122	-	-
0,100	177±18	1049±105	-	-
0,150	86±9	510±51	-	-
0,200	-	-	-	-

Таким образом, данные об активности катализатора в реакциях гидрогенизации составляют основу для расчета реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода. Можно утверждать, что разработка кинетических математических моделей реакций гидрогенизации должна основываться на экспериментальном определении количественного соотношения индивидуальных форм адсорбированного водорода на скелетном никелевом катализаторе в данных условиях и их реакционной способности по отношению к определенному типу гидрируемой связи.

Данные адсорбционно-калориметрического эксперимента позволили получить значение тепловых эффектов реакции гидрогенизации малеата натрия водородом из газовой фазы и зависимости теплот адсорбции водорода на поверхности скелетного никелевого катализатора в широком интервале степеней заполнения поверхности адсорбированным водородом в водных растворах гидроксида натрия различной концентрации, в условиях частичной контролируемой дезактивации катализатора. Результаты адсорбционно-калориметрического эксперимента представлены в таб.3 и на рис.2.

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

$q_{\text{Na}_2\text{S}}$ ммоль/г.кат.	$a_{\text{H}_2}^m$, см ³ /г.кат.		
	0,01 NaOH моль/л	0,1 NaOH моль/л	1 NaOH моль/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
0,050	15,0±0,3	13,2±0,2	10,6±0,2
0,100	13,5±0,3	9,0±0,2	9,5±0,2
0,150	9,0±0,2	6±0,1	3,9±0,1

Из данных приведенных в табл. 3 следует, что величины предельной адсорбции водорода на скелетном никелевом катализаторе в зависимости от концентрации водных растворов гидроксида натрия и количества введенного дезактивирующего агента изменяются в пределах от 17 до 4 см³ на грамм катализатора. Наиболее высокие величины адсорбции водорода наблюдаются в 0,01 М водных растворах гидроксида натрия в отсутствие дезактивирующего агента. Количество адсорбированного водорода значительно падает при увеличении концентрации растворов и степени дезактивации катализатора.

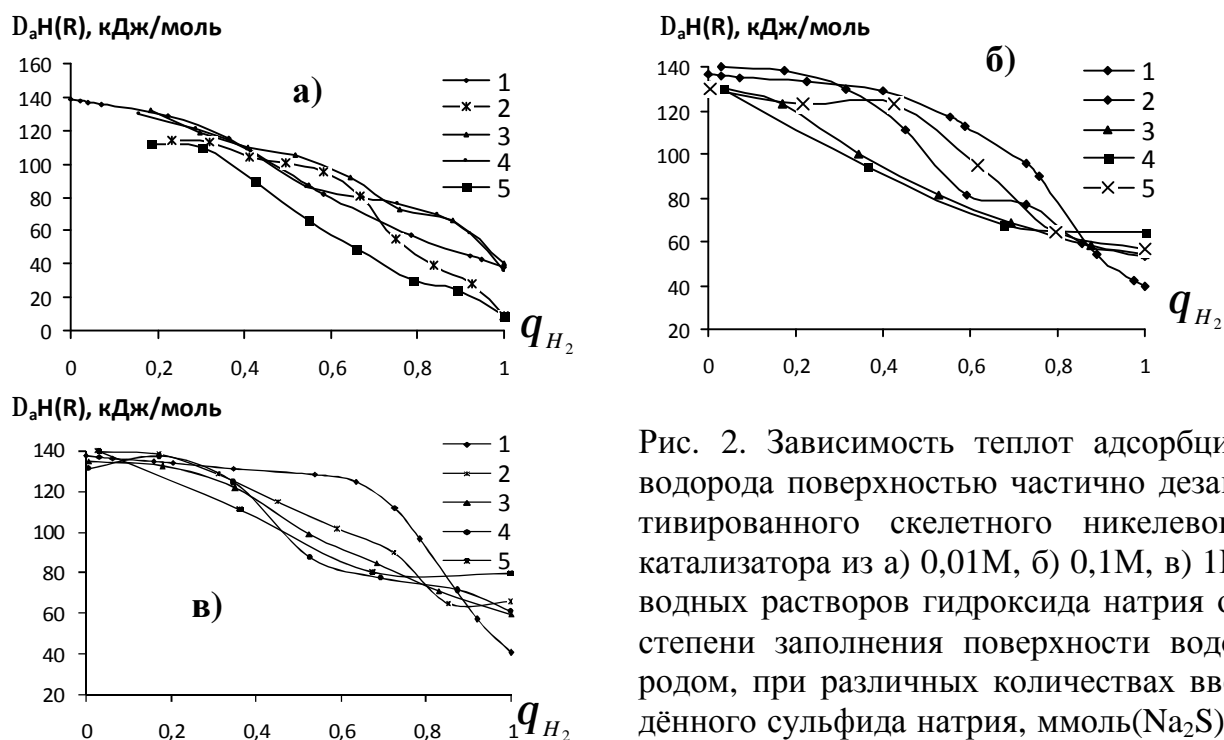


Рис. 2. Зависимость теплот адсорбции водорода поверхностью частично дезактивированного скелетного никелевого катализатора из а) 0,01М, б) 0,1М, в) 1М водных растворов гидроксида натрия от степени заполнения поверхности водородом, при различных количествах введенного сульфида натрия, ммоль(Na_2S)/г кт: 1-0, 2-0,025, 3-0,050, 4-0,100, 5-0,150.

Зависимости, представленные на рис. 2, свидетельствуют о том, что при начальных степенях заполнения поверхности ($\theta_{\text{H}_2} \rightarrow 0$), теплоты адсорбции водорода лежат в пределах 130-140 кДж/моль, а при высоких заполнениях поверхности водородом ($\theta_{\text{H}_2} \rightarrow 1$), составляют от 10 до 80 кДж/моль. Интервал изменения теплот адсорбции при определенной степени заполнения поверхности сложным образом зависит как от концентрации растворов гидроксида натрия, так и от количества сульфида натрия введенного в систему.

Из представленных зависимостей следует, что в водных растворах гидроксида натрия теплоты адсорбции водорода от степени заполнения поверхности, слабо зависят от концентрации дезактивирующего агента. Максимальное влияние степени дезактивации катализатора наблюдалось при первоначальном введении сульфида натрия в систему, дальнейшее увеличение степени дезактивации поверхности катализатора не приводило к значительному изменению характера зависимости.

Изменение теплот адсорбции водорода, при увеличении степени заполнения поверхности, а также функций распределения адсорбированного водорода по теплотам адсорбции подтверждают вывод о том, что дезактивация катализатора путем ввода в систему определенных количеств каталитического яда изменяет поверхностные концентрации индивидуальных форм адсорбированного водорода.

На основании полученных зависимостей были рассчитаны адсорбционные равновесия индивидуальных форм водорода на поверхности катализатора в исследуемых системах. Для расчета была использована термодинамическая модель поверхности с дискретной неоднородностью, учитывающая возможность образования в поверхностном слое ограниченного числа индивидуальных форм адсорбирующихся веществ.

На основе данной модели с использованием известных подходов, был разработан комплекс программ, позволяющий на основании экспериментальных зависимостей теплот адсорбции водорода от величины адсорбции, а также величины адсорбции от давления адсорбата, рассчитывать термодинамические характеристики процесса адсорбции индивидуальных форм водорода $a_{m_{i,j}}$, $b_{i,j}$, $\Delta_a H_{i,j}^0(H_2)$. Для решения данной задачи были использованы различные методы многомерной оптимизации, в том числе усовершенствованный метод Ньютона, основанный на решении систем трансцендентных уравнений.

На начальном этапе расчетов проводилась оценка воспроизводимости результатов адсорбционно-калориметрических опытов с использованием критерия Фишера, формировался массив данных по изотермам адсорбции и зависимостям теплот адсорбции от степени заполнения поверхности катализатора и фиксировалось общее число форм адсорбированного водорода, а также число диссоциативных форм. В отдельных случаях задавались значения теплот адсорбции. 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.

Полученные данные по распределению форм адсорбированного водорода наглядно показали, что уменьшение общего содержания адсорбированного водорода при дезактивации катализатора не приводит к значительному долевым перераспределению водорода по индивидуальным адсорбционным формам. Таким образом, можно утверждать, что увеличение степени дезактивации не приводит к существенной модификации поверхности катализатора по отношению к водороду, а сульфид-ионы лишь физически блокируют часть поверхности, вытесняя реакционноспособный водород. В этом случае термодинамические характеристики индивидуальных форм адсорбированного водорода на частично дезактивированном катализаторе составляют теоретическую основу для расчета констант реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в различных гидрогенизационных процессах.

Поверхностные концентрации индивидуальных форм адсорбированного водорода и кинетические данные о скорости гидрирования в начальный момент времени позволяют рассчитать константы реакционной способности отдельных форм водорода в реакции гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия решением систем уравнений предложенных в Главе 2. Для решения систем линейных уравнений использовали приближенный метод простой итераций. Константы скорости реакций гидрогенизации с участием отдельных индивидуальных форм адсорбированного водорода приведены в табл. 4.

Таблица 4

Константы скорости реакции с участием индивидуальных форм адсорбированного водорода в реакциях гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия в водных растворах гидроксида натрия различной концентрации

0,01 NaOH моль/л			0,1 NaOH моль/л			1 NaOH моль/л		
k_{α}	k_{γ}	k_{β}	k_{α}	k_{γ}	k_{β}	k_{α}	k_{γ}	k_{β}
Малеат натрия								
4,8±0,7	1,5±0,2	3±0,4	49±7	3±0,4	2,4±0,3	30±4	3±0,4	1,14±0,15
4-нитрофенолят натрия								
0,99±0,15	0,22±0,03	0,49±0,07	0,59±0,09	0,46±0,06	0,37±0,06	-	-	-

Реакции с участием индивидуальных форм адсорбированного водорода имеют различные порядки, что не дает возможности проводить сравнительный анализ полученных констант. Поэтому в качестве параметров реакционной способности предложено принимать парциальные скорости реакций. Значения скоростей реакции гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия отдельными формами адсорбированного водорода представлены в табл. 5,6.

Таблица 5

Скорости реакций гидрогенизации малеата натрия в водных растворах гидроксида натрия различной концентрации при участии различных индивидуальных форм адсорбированного водорода

Количество введенного Na ₂ S, ммоль/г. кат	$\Gamma_{\text{экспер}}$ см ³ (H ₂)/мин г.кат	$\Gamma_{\text{расчет}}$ см ³ (H ₂)/мин г.кат	Γ_{α} см ³ (H ₂)/мин г.кат	Γ_{γ} см ³ (H ₂)/мин г.кат	Γ_{β} см ³ (H ₂)/мин г.кат
1	2	3	4	5	6
0,01 NaOH моль/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 NaOH моль/л					
0,000	661±33	644±64	73±7	281±28	289±29
0,025	569±28	536±54	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 NaOH моль/л					

1	2	3	4	5	6
0,000	446±22	417±42	59±6	189±19	167±17
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

Таблица 6

Скорости реакций гидрогенизации 4-нитрофенолята натрия в водных растворах гидроксида натрия различной концентрации при участии различных индивидуальных форм 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
0,01 NaOH моль/л					
0,000	108±5	107±10	1,6±0,2	16±2	89±9
0,025	74±4	66±7	5±0,5	13±1	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 NaOH моль/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

Совокупность данных, приведенных в табл. 5,6, позволяет оценить как реакционную способность каждой формы при гидрировании исследуемых соединений, так и вклад в общую скорость процессов протекающих с участием конкретных форм адсорбированного водорода.

Известно, что в реакции гидрогенизации двойной связи в молекуле малеата натрия наибольшую активность должны проявлять слабосвязанные формы водорода. Как следует из данных табл.5, в 0,1 М и 1,0 М растворах гидроксида натрия максимальные константы скорости действительно наблюдаются для α-формы водорода, которая традиционно обладает минимальной энергией связи с поверхностью. Однако, константы скорости для атомарных форм водорода находились примерно в одном диапазоне значений по сравнению с аналогичными константами для всех концентраций исследованных растворов. Такое явление может быть объяснено особым строением и кислотно-основными свойствами молекулы малеиновой кислоты в водных растворах гидроксида натрия.

Следует отметить, что описание гидрогенизационных процессов с участием адсорбированного водорода в 0,01 М водном растворе гидроксида натрия не всегда укладывается в рамки традиционных подходов. Однако при условии выполнения закономерностей, выявленных в работе, данные экспериментальные зависимости получают физическое обоснование.

Концентрация растворов гидроксида натрия также оказывала влияние не только на константы реакционной способности, но и на количественное распреде-

ление адсорбированного водорода. В случае гидрогенизации двойной связи в молекуле малеата натрия, согласно данным табл. 4,5, в растворах гидроксида натрия константы реакционной способности атомарных форм адсорбированного водорода близки, поэтому определяющим фактором, влияющим на скорость гидрогенизационных процессов, становится относительное количество индивидуальной формы адсорбированного водорода на поверхности катализатора.

Данные табл. 4,6 свидетельствуют о том, что константы реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного 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. Однако, скорости гидрирования с участием прочно- и средне-связанного водорода заметно падают при введение в систему даже минимальных количеств дезактивирующего агента. Данное явление однозначно объясняется уменьшением относительного содержания водорода с высокими и средними энергиями связи с поверхностью катализатора.

Исходя из проведенных исследований, можно обосновано утверждать, что общая скорость любого гидрогенизационного процесса будет обусловлена не только константой реакционной способности определенной формы адсорбированного водорода к данному соединению, но и количественным распределением индивидуальных форм водорода на поверхности. В этом случае для научно-обоснованного подбора каталитических систем требуется совместный анализ кинетических данных по активности катализаторов в реакциях определенного типа и термодинамических характеристик адсорбированных веществ.

Таким образом, предложен метод определения констант скорости реакции гидрогенизации с участием индивидуальных форм адсорбированного водорода, основанный на сочетании комплекса кинетических и адсорбционно-калориметрических исследований реакций жидкофазной гидрогенизации, показана возможность путем целенаправленного изменения адсорбционных свойств поверхности создавать оптимальные каталитические системы с заданными параметрами активности и селективности.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Предложен метод определения параметров реакционной способности индивидуальных форм водорода, адсорбированного на поверхности металлов и катализаторов на их основе. Показано, что экспериментальная задача заключается в определении скоростей реакций гидрогенизации и поверхностных концентраций форм адсорбированного водорода, при контролируемой дезактивации поверхности катализатора.

2. Проведено экспериментальное исследование кинетики реакций гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия на скелетном никелевом катализаторе, частично дезактивированном добавками сульфида натрия. Получены значения скоростей и констант скоростей реакций при различных степенях дезактивации поверхности катализатора.

3. Адсорбционно-калориметрическим методом изучены процессы адсорбции водорода на скелетном никелевом катализаторе, при его контролируемой дезактивации добавками сульфида натрия. Получены величины адсорбции водорода и зависимости теплот адсорбции водорода в широком интервале степеней заполнения поверхности частично дезактивированного скелетного никелевого катализатора в

водных растворах гидроксида натрия.

4. Установлено, что при дезактивации скелетного никелевого катализатора растворами сульфида натрия механизм элементарного химического акта реакций гидрогенизации малеата натрия и 4-нитрофенолята натрия не изменяется.

5. Показано, что влияние рН водных растворов на состояния водорода, связанного поверхностью частично дезактивированного катализатора, аналогично влиянию концентраций водного раствора гидроксида натрия на скелетный никелевый катализатор и определяется количественным перераспределением индивидуальных форм адсорбированного водорода.

6. В рамках модели поверхности с дискретной неоднородностью определены поверхностные концентрации индивидуальных форм водорода, адсорбированного на скелетном никелевом катализаторе при различной степени дезактивации поверхности. С использованием предложенного в работе метода рассчитаны константы, характеризующие реакционную способность индивидуальных форм адсорбированного водорода.

7. Установлено, что в реакциях жидкофазной гидрогенизации участвуют все формы адсорбированного водорода. Влияние концентрации водного раствора гидроксида натрия и степени дезактивации катализатора на кинетические закономерности обусловлено, главным образом, количественным перераспределением индивидуальных форм адсорбированного водорода.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Прозоров, Д.А. Влияние частичной дезактивации на каталитическую активность скелетного никеля / Д.А. Прозоров, М.В. Лукин, М.В. Улитин // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, 2010.- т.53.- №2.- С. 125-128.

2. Афинеевский, А.В. Теплоты адсорбции водорода на дезактивированном пористом никеле из водного раствора гидроксида натрия / А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров, М.В. Лукин, М.В. Улитин // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, 2010.- т.53.- №9.- С. 18-21.

3. Прозоров, Д.А. Влияние процесса дезактивации скелетного никеля на скорость жидкофазной гидрогенизации малеата натрия / Д.А. Прозоров, М.В. Лукин., М.В. Улитин // Сб.:V Российской конференции "Проблемы дезактивации катализаторов" с участием стран СНГ". – Новосибирск, Туапсе. 2008.- С.199.

4. Прозоров, Д.А. Исследование жидкофазной гидрогенизации малеата натрия на частично дезактивированном скелетном никеле / Д.А. Прозоров, М.В. Лукин., М.В. Улитин // Сб.:Тезисы Всеросс. конф-ции по физ. химии и нанотехнологиям "НИФХИ-90". Москва, 2008.- С.126.

5. Афинеевский, А.В. Влияние частичной дезактивации скелетного никеля на термодинамические параметры жидкофазной гидрогенизации малеата натрия / А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров, М.В. Лукин, М.В. Улитин // Сб.:Труды XII Всерос. семинара "Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции". - Иваново, Плес.- 2008.- С.79-80.

6. Сазонова, Л.С. Влияние частичной дезактивации скелетного никеля на кинетические параметры жидкофазной гидрогенизации малеата натрия / Л.С. Сазонова, Д.А. Прозоров, М.В. Лукин, М.В. Улитин // Сб.:Труды XII Всерос. семинара "Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции". Иваново, Плес.-2008.- С.77-79.

7. Сазонова, Л.С. Кинетические параметры жидкофазной гидрогенизации малеата натрия на частично дезактивированном скелетном никеле / Л.С. Сазонова, Д.А. Прозоров, М.В. Лукин, М.В. Улитин // IV Международной конференции "Со-

временные проблемы физической химии", Донецк, Украина, 2009.- С. 62.

8. Прозоров, Д.А. Теплоты адсорбции водорода на поверхности скелетного никеля, дезактивированного добавками сульфида натрия, в водных растворах. / Д.А. Прозоров, М.В. Лукин., М.В. Улитин // Abstracts of XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, Казань-2009.- V.2.- P.343.

9. Прозоров, Д.А. Влияние растворителя на кинетические параметры реакций жидкофазной гидрогенизации на частично дезактивированном скелетном никеле / Д.А. Прозоров, М.В. Лукин., М.В. Улитин // IV Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем», 2009.- С. 43-44.

10. Афинеевский, А.В. Влияние частичной дезактивации скелетного никеля на состояния адсорбированного водорода / А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров, М.В. Лукин, М.В.Улитин // Сб.:Труды XIII Всерос. семинара "Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции". - Иваново, Плес.-2009.- С.89-91.

11. Афинеевский, А.В. Влияние частичной дезактивации скелетного никеля на теплоты адсорбции водорода / А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров, М.В. Лукин, М.В.Улитин // Сб.: "Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адс. селективности" Материалы XIII Всерос. симп с участием иностр. ученых.- Москва, 2009.- С.91.

12. Прозоров, Д.А. Влияние контролируемой дезактивации скелетного никеля на кинетические закономерности реакций жидкофазной гидрогенизации / Д.А. Прозоров, М.В. Лукин, М.В.Улитин, Ю.А. Вдовин // I Научная конференция «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции», Иваново, Плес.- 2010.- С. 68-70.

13. Прозоров, Д.А. Влияние контролируемой дезактивации пористого никеля на равновесия индивидуальных форм адсорбированного водорода / Д.А. Прозоров, М.В. Лукин, М.В.Улитин, М.В. Шепелев // I Научная конференция «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции», Иваново, Плес.- 2010.- С. 71-73.