

На правах рукописи

ШЕПЕЛЕВ МАКСИМ ВЛАДИМИРОВИЧ

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
АДСОРБЦИОННЫХ СОСТОЯНИЙ ВОДОРОДА,
СВЯЗАННЫХ ПОВЕРХНОСТЬЮ НИКЕЛЯ
И НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ
И БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иваново – 2011

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

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент
Барбов Александр Васильевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Агафонов Александр Викторович

доктор физико-математических наук, профессор
Твардовский Андрей Викторович

Ведущая организация: Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, г. Москва

Защита состоится « 16 » мая 2011 г. в 10⁰⁰ 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-т Ф. Энгельса, д. 7.
Тел.: (4932) 32-54-33 Факс: (4932) 32-54-33 e-mail: dissovet@isuct.ru

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

Автореферат разослан « 14 » апреля 2011 г.

Ученый секретарь совета
по защите докторских и
кандидатских диссертаций



Егорова Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Исследования закономерностей адсорбции на твердых телах свидетельствуют о том, что на реальных поверхностях переходных металлов всегда существуют несколько типов активных центров. Данные типы центров отличаются адсорбционной способностью и энергией связи с молекулами и атомами адсорбирующихся веществ, что определяет их энергетическую неоднородность. Термодинамические характеристики в сочетании с реакционной способностью индивидуальных форм водорода необходимы при разработке научно–обоснованных методов подбора оптимальных каталитических систем реакций жидкофазной гидрогенизации. Развитие теоретических концепций гетерогенного катализа требует привлечения как теории адсорбции на твердых поверхностях, так и результатов фундаментальных исследований процессов адсорбции на реальных гетерогенных катализаторах со сложной структурой их активной поверхности непосредственно в условиях протекания каталитических реакций. Однако в исследованиях адсорбции из растворов часто не учитывается роль растворителя как компонента каталитических систем. Растворитель может оказывать существенное влияние на механизм реакций жидкофазной гидрогенизации, энергетические характеристики промежуточных взаимодействий, скорость реакций вследствие изменения величин адсорбции реагирующих веществ, их коэффициентов распределения, растворимости и диффузии, а также адсорбционной способности компонентов растворителя как реакционной среды.

В связи с вышеизложенным работы, посвященные разработке методов расчета термодинамических характеристик индивидуальных форм водорода, связанных поверхностью никеля и никелевых катализаторов в индивидуальных однокомпонентных и бинарных водно–органических растворителях, выяснению причин влияния природы и состава растворителей на закономерности адсорбции водорода на никелевых катализаторах из растворов представляются актуальными, а полученные в ходе их выполнения результаты имеют как научное, так и прикладное значение.

Работа выполнена в рамках тематического плана НИР ИГХТУ на 2005–2010 гг. по направлению «Гетерогенные и гетерогенно–каталитические процессы на основе дисперсных металлооксидных систем», 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 на 2007–2009 гг., раздел «Теоретические основы адсорбции», шифр темы П. 2.15.1.Т.; аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы на 2009–2011 гг.», раздел «Научно–методическое обеспечение развития инфраструктуры вузовской науки».

Цель работы. Определение термодинамических характеристик адсорбционных состояний водорода, связанных поверхностью никеля и никелевых катализаторов в индивидуальных однокомпонентных и бинарных водно–органических растворителях, и выяснение роли растворителя в процессах адсорбции водорода.

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

- разработать методы расчета термодинамических характеристик индивидуальных форм водорода, связанных поверхностью переходных металлов и катализаторов на их основе, в индивидуальных однокомпонентных и бинарных водно–органических растворителях из результатов адсорбционно–калориметрического эксперимента с ис-

пользованием термодинамической модели идеальной поверхности с дискретной неоднородностью, учитывающей различные механизмы образования атомарных адсорбционных форм;

– определить величины предельной адсорбции, адсорбционные коэффициенты, стандартные теплоты и изменения энтропий адсорбции индивидуальных форм адсорбированного водорода для каталитических систем, состоящих из скелетного никеля и растворителей – метанола, этанола и 2–пропанола, диметилформамида и их водных растворов, а также этилацетата, тетрагидрофурана и циклогексана;

– установить взаимосвязь термодинамических характеристик индивидуальных форм адсорбированного водорода с физико–химическими параметрами бинарных водно–органических растворителей.

Научная новизна работы заключается в следующем.

Впервые разработана методика комплексной обработки экспериментальных данных по исследованию закономерностей адсорбции водорода в индивидуальных однокомпонентных и бинарных водно–органических растворителя на поверхности переходных металлов, которая на основе модели поверхности с дискретной неоднородностью, адекватно описывающей данные адсорбционно–калориметрического эксперимента, позволяет рассчитать термодинамические характеристики индивидуальных форм водорода – предельную адсорбцию, адсорбционные коэффициенты, стандартные теплоты и изменения энтропий адсорбции.

Впервые для жидкофазных каталитических систем, в состав которых входят метанол, этанол и 2–пропанол, диметилформамид и их водные растворы, а также этилацетат, тетрагидрофуран и циклогексан, получены новые данные о термодинамических характеристиках индивидуальных форм водорода, адсорбированного на поверхности никеля.

Предложено уравнение, описывающее взаимосвязь термодинамических характеристик адсорбционных состояний водорода с параметрами донорно–акцепторных свойств бинарных водно–органических растворителей. Определены коэффициенты парной корреляции между величинами адсорбции индивидуальных форм водорода и концентрациями компонентов бинарных растворов, а также между величинами адсорбции индивидуальных форм водорода, концентрациями компонентов бинарных растворов и донорно–акцепторными свойствами растворителей для каждой из форм водорода.

Практическая значимость работы. Развитие современных научных направлений и критических технологий, таких как «Жизнеобеспечение», «Создание каталитических систем и мембран», невозможно без получения глобальных знаний о поверхностных слоях сложных гетерогенных систем. Полученные результаты о термодинамических характеристиках адсорбированного водорода могут быть использованы при разработке технологий жидкофазного катализа. Термодинамические характеристики адсорбционных состояний водорода в индивидуальных однокомпонентных и водно–органических растворителях необходимы при разработке научно–обоснованных методов подбора оптимальных каталитических систем реакций жидкофазной гидрогенизации. Разработка таких технологий дает возможность создания малоотходных ресурсосберегающих производств.

Личный вклад автора заключается в получении изложенных в диссертации результатов проведенных исследований, обработке и анализе полученных данных, участии в обсуждении, написании и оформлении диссертационной работы и публикаций.

На защиту выносятся следующие положения:

- методика комплексной обработки экспериментальных данных по исследованию закономерностей адсорбции водорода в индивидуальных однокомпонентных и бинарных водно–органических растворителя на поверхности переходных металлов;
- данные о термодинамических характеристиках индивидуальных форм адсорбированного водорода для каталитических систем, состоящих из скелетного никеля и растворителей – метанола, этанола и 2–пропанола, диметилформамида и их водных растворов, а также этилацетата, тетрагидрофурана и циклогексана;
- объяснение роли растворителя на закономерности адсорбции водорода в исследуемых растворителях с помощью полученных термодинамических характеристик индивидуальных форм адсорбированного водорода;
- установление взаимосвязи термодинамических характеристик индивидуальных форм адсорбированного водорода с физико–химическими параметрами исследуемых бинарных водно–органических растворителей.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 16 печатных работ, в том числе 2 статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК и 14 тезисов докладов.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Всероссийских семинарах «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции» (Плес, 2005–2010 гг.), на III Международной конференции «Катализ: теория и практика» (Новосибирск, 2007 г.), на Международных конференциях по химической термодинамике в России (Суздаль, 2007 г., Казань, 2009 г.), на XII Всероссийском симпозиуме с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва, 2008 г.), на Региональных конференциях молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2006, 2007, 2010 гг.), а также на VII Региональной студенческой научной конференции с международным участием «Фундаментальные науки – специалисту нового века» (Иваново, 2008 г.).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, основных результатов работы и выводов, списка литературы, включающего 169 наименования отечественных и зарубежных источников. Работа изложена на 136 страницах машинописного текста, включает 21 рисунок и 16 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 **главе 1** представлен обзор литературы. В данной главе рассмотрены структура и физико–химические свойства никелевых катализаторов, термодинамические характеристики адсорбционных состояний водорода, связанных поверхностью никеля и никелевых катализаторов и различные модели адсорбции водорода на поверхности переходных металлов и катализаторов на их основе. Показано, что процесс адсорбции водорода на поверхности переходных металлах протекает с образованием различных адсорбционных состояний, отличающихся типом и энергией связи с поверхностью. Для скелетного никелевого катализатора при температурах 273÷373 К и атмосферном давлении водорода наиболее вероятно существование на поверхности трех индивидуальных форм водорода – молекулярной слабосвязанной двухцентророй α -формы,

атомарной надповерхностной одноцентровой γ -формы и атомарной прочносвязанной подповерхностной многоцентровой β_2 -формы.

В **главе 2** приведены характеристики использованных веществ, реактивов и катализаторов, описан адсорбционно–калориметрический метод¹ и экспериментальный комплекс для измерения тепловых эффектов жидкофазных гетерогенно-каталитических процессов, подробно изложены методики измерения теплот реакций жидкофазной гидрогенизации органических соединений водородом из газовой фазы и водородом, адсорбированным на поверхности катализатора и обработки результатов адсорбционно–калориметрического эксперимента, а также приведены экспериментальные данные о теплотах адсорбции в исследуемых индивидуальных однокомпонентных и бинарных водно–органических растворителях.

Статистический анализ погрешностей эксперимента показал, что метод адсорбционно–калориметрического титрования позволяет определять количество адсорбированного водорода с погрешностью не более 2 %, а теплоты адсорбции – с погрешностью не выше 3÷5 %.

Экспериментальные данные получены для каталитических систем, содержащих скелетный никель. Скелетный никель имел следующие характеристики: удельную поверхность, пористость и размеры пор $90 \pm 2 \text{ м}^2/\text{г Ni}$, $0,5 \pm 0,06 \text{ см}^3/\text{см}^3$ и 2 нм соответственно. Величины определены по методу низкотемпературной адсорбции аргона (БЭТ)². Размеры пор отнесены к максимуму распределения объема пор по радиусу.

Экспериментальные данные по теплотам адсорбции водорода на скелетном никелевом катализаторе из индивидуальных однокомпонентных и бинарных водно–органических растворителей и результаты проведенных адсорбционно–калориметрических измерений составляют основу для моделирования процессов адсорбции и определения термодинамических характеристик адсорбционных состояний водорода, связанных поверхностью никеля в исследуемых растворах.

На рис. 1 приведены примеры зависимостей теплот адсорбции водорода от степени заполнения поверхности скелетного никеля из индивидуальных растворителей – метанола, 2–пропанола, диметилформамида, тетрагидрофурана, этилацетата. Данные, приведенные на рис. 1, позволяют утверждать, что теплоты адсорбции водорода сложным образом зависят от количества адсорбата и во

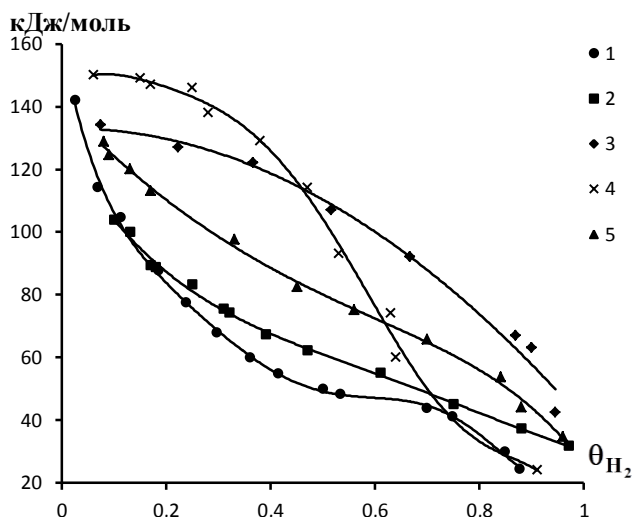


Рис. 1. Зависимость теплот адсорбции водорода от степени заполнения поверхности скелетного никеля из индивидуальных растворителей: 1 – метанол³; 2 – 2–пропанол⁴; 3 – диметилформамид³; 4 – тетрагидрофуран³; 5 – этилацетат⁴.

¹ Улитин М.В., Барбов А.В., Лукин М.В. / Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции. – сб. : Иваново : Из-во Иван. гос. хим.–техн. ун-та, 2005. – С. 147–172.

² Улитин М.В., Барбов А.В., Шалюхин В.Г., Гостикин В.П. / Журн. прикл. химии. – 1993. – Т. 66, №3. – С. 497–505.

³ Денисов, С.В. Влияние природы и состава растворителя на состояние водорода, адсорбированного на поверхности скелетного никелевого катализатора : дис. ... канд. хим. наук : защищена 09.06.2008 : утв. 10.10.2008 / С.В. Денисов. – Иваново. : Изд-во Иван. гос. хим.–тех. ун-та, 2008. – 119 с.

⁴ Барбов А.В., Улитин М.В., Панкратьев Ю.Д., Королева Н.Г. / Журн. физ. химии. – 1995. – Т. 69. – №5. – С. 915–918.

всех случаях уменьшаются с ростом степени заполнения поверхности, что свидетельствует о сильной энергетической неоднородности поверхности никеля.

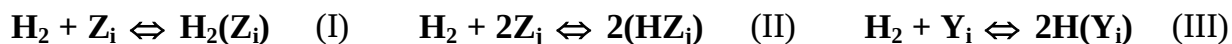
Глава 3 посвящена описанию модели поверхности с дискретной неоднородностью для адсорбции водорода на переходных металлах и катализаторах на их основе и методов расчета термодинамических характеристик индивидуальных форм адсорбированного водорода.

Модель базируется на следующих допущениях:

- На поверхности переходных металлов существует ограниченное число типов активных центров, доступных для адсорбции водорода. Активные центры различаются природой адсорбционной связи между молекулами водорода и поверхностными атомами металла, структурой и энергетическими характеристиками образовавшегося адсорбционного комплекса и распределены хаотически;
- Адсорбционный комплекс водород–активный центр данного типа выступает как индивидуальная форма адсорбированного водорода. Индивидуальная форма водорода, адсорбированного на поверхности металла, характеризуется предельной адсорбцией $a_{m,i,j}$, адсорбционным коэффициентом $b_{i,j}$, стандартной теплотой $\Delta_a H_{i,j}^\circ(H_2)$ и энтропией $\Delta_a S_{i,j}^\circ(H_2)$ адсорбции. Термодинамические характеристики адсорбции индивидуальных форм водорода определяются количеством центров $i(j)$ –того типа, адсорбция на которых может быть описана локальной изотермой, а также энергией и структурой образующихся адсорбционных комплексов;
- При температуре T и давлении водорода P на всех активных центрах поверхности устанавливается адсорбционное равновесие. Общие термодинамические характеристики процессов адсорбции – величины, теплоты и энтропии адсорбции рассчитываются по соответствующим характеристикам индивидуальных форм адсорбированного водорода с использованием правила аддитивности;
- Адсорбция водорода протекает в мономолекулярном адсорбционном слое. Емкость монослоя на поверхности металлов определяют предельные адсорбции на каждом типе активных центров.

Здесь и далее индексы i и j соответствуют молекулярным и атомарным формам адсорбата соответственно.

С использованием принятых допущений процесс адсорбции молекулярных и атомарных форм водорода на переходных металлах в рамках стехиометрической теории адсорбции может быть представлен уравнениями (I), (II) и (III):



где Z_i и Z_j – активный центр поверхности металла $i(j)$ –того типа, состоящий из одного атома никеля, Y_i – активный центр поверхности металла i –того типа, состоящий из двух атомов никеля, $H_2(Z_i)$ – молекулярная форма водорода, HZ_j и $2H(Y_i)$ – атомарные формы водорода.

Сочетанием стехиометрических уравнений (I) и (II) получается модель с многоцентровой адсорбцией атомарных форм водорода, а сочетанием стехиометрических уравнений (I) и (III) – модель с одноцентровой адсорбцией атомарных форм водорода. В качестве локальной изотермы адсорбции было использовано уравнение Лангмюра для недиссоциативной и диссоциативной адсорбции. Уравнения для расчета термодинамических характеристик адсорбционных состояний водорода в рамках модели поверхности с дискретной неоднородностью в приближении идеального адсорбционного слоя приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Уравнения для расчета термодинамических характеристик адсорбционных состояний водорода
в рамках модели поверхности с дискретной неоднородностью**

Термодинамический параметр адсорбционных состояний водорода	Уравнения для расчета термодинамических характеристик адсорбционных состояний водорода			
	Модель с многоцентровой адсорбцией атомарных форм водорода		Модель с одноцентровой адсорбцией атомарных форм водорода	
1	2	3	4	5
Величина адсорбции водорода, $a(P)$	$\sum_{i=1}^m \frac{a_{m_i} b_i P}{1 + b_i P} + \sum_{j=n-m}^n \frac{a_{m_j} \sqrt{b_j P}}{1 + \sqrt{b_j P}}$	(1)	$\sum_{i=1}^n \frac{a_{m_i} b_i P}{1 + b_i P}$	(4)
Дифференциальная энтропия адсорбции водорода, $S_a(H_2)$	$\sum_{i=1}^m \int_0^{a_i(P)} \bar{S}_{a_i}(H_2) da_i(P) + \sum_{j=n-m}^n \int_0^{a_j(P)} \bar{S}_{a_j}(H_2) da_j(P)$	(2)	$\sum_{i=1}^n \int_0^{a_i(P)} \bar{S}_{a_i}(H_2) da_i(P)$	(5)
Дифференциальная теплота адсорбции водорода, $\Delta_a H(H_2)$	$\frac{\sum_{i=1}^m \left(\frac{a_{m_i} b_i}{(1 + b_i P)^2} \Delta_a H_i(H_2) \right) + \sum_{j=n-m}^n \left(\frac{1}{2\sqrt{b_j P}} \cdot \frac{a_{m_j} b_j}{(1 + \sqrt{b_j P})^2} \Delta_a H_j(H_2) \right)}{\sum_{i=1}^m \frac{a_{m_i} b_i}{(1 + b_i P)^2} + \sum_{j=n-m}^n \frac{1}{2\sqrt{b_j P}} \cdot \frac{a_{m_j} b_j}{(1 + \sqrt{b_j P})^2}}$	(3)	$\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{a_{m_i} b_i}{(1 + b_i P)^2} \Delta_a H_i(H_2) \right)}{\sum_{i=1}^n \frac{a_{m_i} b_i}{(1 + b_i P)^2}}$	(6)
Стандартное изменение энергии Гиббса адсорбции, $\Delta_a G_{i,j}^{oo}(H_2)$	$- RT \ln b_{i,j}$			(7)
Стандартное изменение энтропии адсорбции, $\Delta_a S_{i,j}^{oo}(H_2)$	$\frac{\Delta_a H_{i,j}^o(H_2) - \Delta_a G_{i,j}^{oo}(H_2)}{T}$			(8)

$\bar{S}_{a_{i,j}}(H_2)$ – дифференциальная энтропия адсорбции индивидуальной формы адсорбированного водорода на центрах i(j)–типа

На основе модели поверхности с дискретной неоднородностью с использованием уравнений (1) ÷ (8) разработана методика комплексной обработки данных адсорбционно–калориметрических измерений, позволяющая на основании экспериментальных зависимостей теплот адсорбции водорода от величины адсорбции, а также величин адсорбции от давления адсорбата рассчитывать термодинамические характеристики процесса адсорбции индивидуальных форм водорода. Для решения данной задачи были использованы методы многомерной оптимизации, в том числе метод минимизации суммы квадратов отклонений и 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 экспериментальных данных и фиксировалось общее число форм адсорбированного водорода, а также число диссоциативных форм. Критерием надежности определения термодинамических характеристик индивидуальных форм водорода являлось отклонение расчетных и экспериментально определенных величин и теплот адсорбции водорода, которое не выходило за пределы коридора погрешностей эксперимента.

Из результатов расчетов следует, что модель поверхности с дискретной неоднородностью позволяет качественно описать все известные типы зависимостей теплот адсорбции водорода на металлах и катализаторах гидрогенизации от количества адсорбированного вещества. Анализ термодинамических характеристик адсорбционных состояний водорода показал, что модель с одноцентровой адсорбцией атомарных форм водорода чаще всего не отвечает полученным ранее результатам. Поэтому для получения корректных и адекватных эксперименту термодинамических характеристик адсорбционных состояний водорода необходимо использовать модель с многоцентровой адсорбцией атомарных форм водорода.

Результаты расчетов термодинамических характеристик адсорбционных состояний водорода в индивидуальных растворителях и водных растворах метанола и диметилформамида представлены в табл. 2 ÷ 4.

Сравнение термодинамических характеристик адсорбционных состояний водорода, связанных поверхностью никеля и никелевых катализаторов в растворах, с данными литературы для газовой фазы позволило идентифицировать следующие индивидуальные формы адсорбированного водорода: α –форма с теплотой адсорбции – (16÷39) кДж/моль, γ –форма с теплотой адсорбции – (48÷111) кДж/моль, β_2 –форма с теплотой адсорбции – (138÷161) кДж/моль.

В **главе 4** основное внимание уделено выяснению роли растворителя в процессе адсорбции водорода на никеле и никелевых катализаторах в растворах.

Многие явления с участием адсорбированного водорода в растворах связаны с возможностью вытеснения адсорбата с активных центров поверхности твердого тела. Для изучения возможности описания «вытеснительного» механизма адсорбции водорода на переходных металлах с помощью модели поверхности с дискретной неоднородностью выбрана адсорбционная система, состоящая из никеля и водных растворов диметилформамида. Моделирование вытеснения водорода с активных центров никелевого катализатора проводилось на основе полученных данных о термодинамических свойствах трех форм адсорбата в диметилформамиде по модели с многоцентровой адсорбцией атомарных форм водорода посредством постепенного уменьшения содержания одной из форм водорода до нуля при симбатном изменении общего содержания водорода в системе. В расчетах принималось, что величины адсорбционных

Таблица 2

Термодинамические характеристики адсорбционных состояний водорода, связанных поверхностью скелетного никеля из индивидуальных растворителей

Индивидуальный растворитель	Формы водорода	$a_{m_{i,j}}$, см ³ H ₂ /г Ni	$b_{i,j}$	$-\Delta_a H_{i,j}^0(H_2)$, кДж/моль	$-\Delta_a S_{i,j}^{00}(H_2)$, Дж/моль·К
Вода	α	1,9±0,1	330±20	26±1	38±2
	γ	8,1±0,4	(4,1±0,2)·10 ³	62±3	136±7
	β_2	9,1±0,5	(9,5±0,5)·10 ⁵	138±7	342±17
Метанол	α	11,1±0,6	10±1	28±1	74±4
	γ	11,5±0,6	(5,2±0,3)·10 ³	50±3	95±5
	β_2	4,5±0,2	(4,0±0,2)·10 ⁶	154±8	383±19
Этанол	α	3,7±0,2	69±4	25±1	46±2
	γ	10,5±0,6	(1,1±0,1)·10 ⁴	49±2	83±4
	β_2	5,3±0,3	(3,7±0,2)·10 ⁶	148±8	364±18
2-пропанол	α	4,9±0,2	210±10	18±1	13±1
	γ	10,5±0,5	(2,0±0,1)·10 ⁴	51±3	105±5
	β_2	3,2±0,2	(5,0±0,2)·10 ⁶	148±8	360±18
Диметилформамид	α	2,5±0,2	65±3	20±1	32±2
	γ	5,9±0,6	(8,1±0,5)·10 ³	62±3	130±4
	β_2	10,1±0,5	(3,0±0,2)·10 ⁶	152±8	378±19
Этилацетат	α	3,9±0,2	80±4	16±1	16±1
	γ	12,8±0,6	(4,1±0,2)·10 ³	65±3	146±7
	β_2	5,1±0,3	(2,1±0,1)·10 ⁶	153±8	382±19
Циклогексан	α	6,9±0,3	220±10	29±1	49±3
	γ	7,2±0,4	(4,1±0,2)·10 ³	64±3	141±7
	β_2	4,1±0,2	(3,1±0,2)·10 ⁶	150±8	369±19
Тетрагидрофуран	α	6,8±0,3	15±1	25±2	59±3
	γ	4,2±0,2	(9,1±0,4)·10 ³	111±6	290±14
	β_2	14,2±0,8	(2,1±0,1)·10 ⁶	153±8	382±19

Таблица 3

Термодинамические характеристики адсорбционных состояний водорода, связанных поверхностью скелетного никеля из бинарного растворителя метанол–вода

X ₂	Формы водорода	$a_{m_{i,j}}$, см ³ H ₂ /г Ni	$b_{i,j}$	$-\Delta_a H_{i,j}^0(H_2)$, кДж/моль	$-\Delta_a S_{i,j}^{00}(H_2)$, Дж/моль·К
0,28	α	1,9±0,1	20±1	21±1	44±2
	γ	8,3±0,4	(1,0±0,1)·10 ⁴	71±4	159±8
	β_2	14,1±0,7	(1,1±0,1)·10 ⁶	151±8	384±19
0,48	α	4,9±0,2	25±1	25±1	55±3
	γ	11,8±0,6	(1,3±0,1)·10 ⁴	63±3	128±6
	β_2	10,4±0,5	(1,5±0,1)·10 ⁶	150±8	375±19
0,78	α	9,3±0,5	20±1	30±2	75±4
	γ	11,8±0,6	(1,0±0,1)·10 ⁴	57±3	110±6
	β_2	4,4±0,2	(2,6±0,1)·10 ⁶	153±8	381±19
0,90	α	15,1±0,8	19±1	39±2	105±5
	γ	14,0±0,7	(1,0±0,1)·10 ⁴	63±3	130±7
	β_2	5,3±0,3	(2,7±0,1)·10 ⁶	151±8	376±19

Таблица 4

**Термодинамические характеристики адсорбционных состояний
водорода, связанных поверхностью скелетного никеля
из бинарного растворителя диметилформамид–вода**

X_2	Формы водорода	$a_{m_{ij}}$, $\text{см}^3\text{H}_2/\text{г Ni}$	b_{ij}	$-\Delta_a H_{i,j}^0(\text{H}_2)$, кДж/моль	$-\Delta_a S_{i,j}^{00}(\text{H}_2)$, $\text{Дж/моль}\cdot\text{К}$
0,14	α	$12,5\pm 0,7$	165 ± 8	20 ± 1	24 ± 1
	γ	$1,0\pm 0,1$	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^4$	89 ± 5	217 ± 11
	β_2	$3,0\pm 0,2$	$(4,0\pm 0,2)\cdot 10^6$	159 ± 8	398 ± 20
0,27	α	$9,2\pm 0,5$	20 ± 1	37 ± 2	97 ± 5
	γ	$3,1\pm 0,2$	$(9,0\pm 0,5)\cdot 10^3$	72 ± 4	163 ± 8
	β_2	$5,6\pm 0,3$	$(2,1\pm 0,1)\cdot 10^6$	151 ± 8	376 ± 20
0,37	α	$7,0\pm 0,4$	30 ± 2	38 ± 2	97 ± 5
	γ	$3,0\pm 0,2$	$(8,7\pm 0,5)\cdot 10^3$	66 ± 3	142 ± 7
	β_2	$8,3\pm 0,4$	$(2,7\pm 0,1)\cdot 10^6$	159 ± 3	400 ± 20
0,48	α	$5,3\pm 0,3$	45 ± 2	25 ± 1	51 ± 3
	γ	$4,0\pm 0,2$	$(8,1\pm 0,5)\cdot 10^3$	60 ± 2	123 ± 6
	β_2	$9,5\pm 0,5$	$(4,0\pm 0,2)\cdot 10^6$	156 ± 8	388 ± 19

коэффициентов и теплот адсорбции индивидуальных форм водорода оставались постоянными.

Экспериментальные зависимости теплот адсорбции водорода в водных растворах диметилформамида и аналогичные данные, рассчитанные при изменении количества γ -формы адсорбата, представлены на рис. 2.

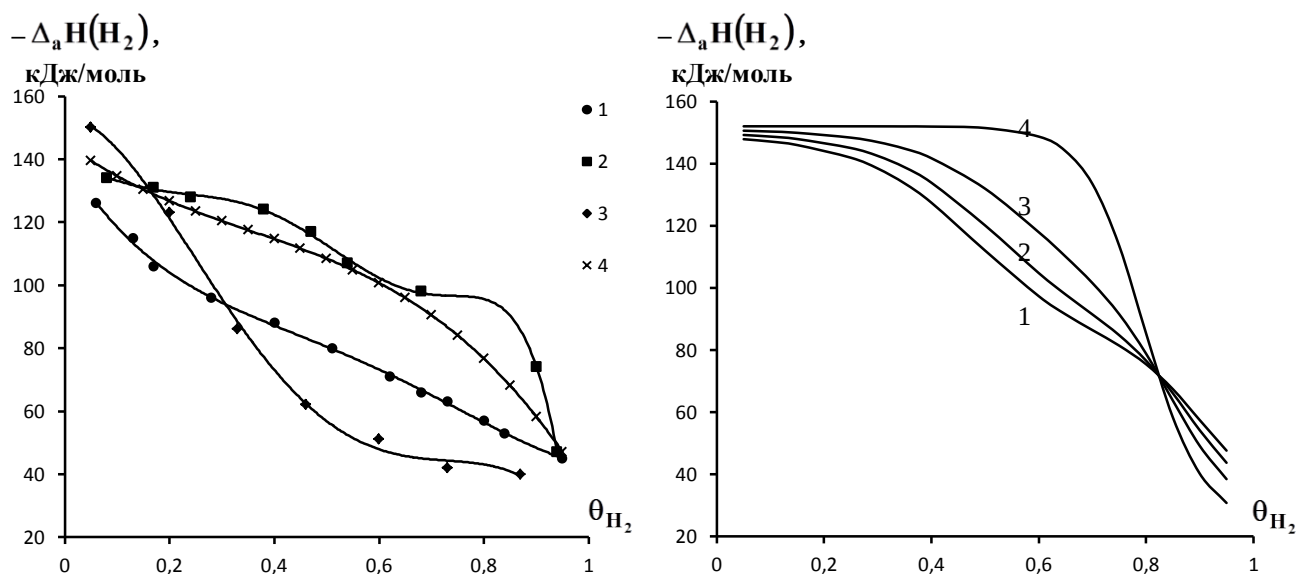


Рис. 2. а) Зависимость теплот адсорбции водорода от степени заполнения поверхности скелетного никеля из бинарного растворителя диметилформамид–вода с мольной долей диметилформамида: 1 – 0; 2 – 0,27; 3 – 0,37; 4 – 1,0; б) Зависимость теплоты адсорбции водорода от степени заполнения поверхности никеля из диметилформамида при изменении количества γ -формы: 1 – 100%; 2 – 66%; 3 – 33%; 4 – 0%.

Из данных, представленных на рис. 2, следует, что вытеснение γ -формы водорода изменяло вид зависимости теплот адсорбции от степени заполнения сложным образом через точку перегиба в области $\theta_{\text{H}_2} \approx 0,8$. Именно аналогичный вид зависимости характерен для водных растворов диметилформамида. Таким образом, с увеличением концентрации диметилформамида в его водных растворах происходит сме-

щение равновесия между индивидуальными формами водорода и прежде всего за счет изменения количества γ -формы водорода, что приводит к изменению зависимости теплот адсорбции от степени заполнения.

В зависимости от природы и состава индивидуальных однокомпонентных и бинарных водно-органических растворителей термодинамические характеристики адсорбционных состояний водорода изменяются.

Закономерности адсорбции водорода на пористом никеле из бинарного растворителя метанол-вода отличаются от закономерностей адсорбции водорода в других бинарных растворителях. В общем случае для водных растворов этанола, 2-пропанола и диметилформамида с ростом мольной доли органического вещества наблюдалось увеличение содержания прочносвязанной β_2 -формы от $3 \div 4$ до $5 \div 6$ $\text{см}^3\text{H}_2/\text{г Ni}$ и уменьшение содержания слабосвязанной α -формы от $5 \div 9$ до $4 \div 7$ $\text{см}^3\text{H}_2/\text{г Ni}$. Для водных растворов метанола с ростом его мольной доли наблюдалось уменьшение количества β_2 -формы от 14 до 4 $\text{см}^3\text{H}_2/\text{г Ni}$ и увеличение количества α -формы от 2 до 10 $\text{см}^3\text{H}_2/\text{г Ni}$. Наблюдаемые закономерности об изменении величин адсорбции индивидуальных форм водорода в рассматриваемых растворителях свидетельствуют о количественном перераспределении между формами.

Из данных, представленных в табл. 2 ÷ 4, следует, что адсорбционные коэффициенты индивидуальных форм водорода зависели от концентрации органического компонента сложным образом. Рассчитанные адсорбционные коэффициенты индивидуальных форм водорода в исследуемых растворителях составили значения $7 \div 330$, $1600 \div 20000$, $(9 \div 50) \cdot 10^5$ для α -, γ - и β_2 -форм соответственно. Как следует из результатов расчетов, адсорбционный коэффициент прочносвязанной β_2 -формы водорода в исследованных растворах превышает в $250 \div 550$ раз аналогичное значение для γ -формы и в $15000 \div 130000$ раз – для α -формы.

Теплоты адсорбции β_2 -формы водорода мало зависели от природы и состава растворителей, а теплоты адсорбции α - и γ -формы водорода изменялись сложным образом. Рассчитанные теплоты адсорбции форм водорода в индивидуальных и бинарных водно-органических растворителях составили значения $-(16 \div 39)$, $-(50 \div 111)$, $-(138 \div 161)$ кДж/моль для α -, γ - и β_2 -форм соответственно. Полученные результаты согласуются с данными литературы и проведенными ранее оценками.

Зависимость стандартных изменений энтропий адсорбции индивидуальных форм водорода от концентрации растворенного вещества для исследованных растворов имеет сложный вид. Для водных растворов метанола и этанола с ростом мольной доли органического компонента наблюдалось увеличение $\Delta_a S_{i,j}^\circ(\text{H}_2)$ для α -формы от $37 \div 38$ до $68 \div 105$ Дж/моль·К и уменьшение – для γ -формы водорода от $135 \div 136$ до $82 \div 95$ Дж/моль·К. Стандартные изменения энтропий адсорбции β_2 -формы от концентрации метанола и этанола практически не зависели. Для водных растворов 2-пропанола и диметилформамида изменение $\Delta_a S_{i,j}^\circ(\text{H}_2)$ имеет экстремальный характер преимущественно в области низких концентраций органического компонента. Высокие отрицательные значения изменений энтропий адсорбции могут быть обусловлены образованием в ходе адсорбции упорядоченных поверхностных структур как в результате образования адсорбционных комплексов водорода, так и специфического сольватационного взаимодействия поверхности пористого никеля с ионами водорода раствора. Сравнение величин изменений энтропий адсорбции из водных растворов с

данными для газовой фазы показывает, что наибольшее влияние растворитель оказывал на молекулярную α - и атомарную γ -форму водорода.

Результаты расчетов свидетельствуют о том, что влияние природы и состава водных растворов на термодинамические характеристики процессов адсорбции водорода на поверхности пористого никеля описывается перераспределением форм водорода. Вид зависимости теплот адсорбции водорода от степени заполнения определяется совокупностью индивидуальных форм водорода.

Полученные данные позволили установить взаимосвязь между термодинамическими характеристиками адсорбционных состояний водорода с параметрами донорно-акцепторных свойств растворителей по уравнению (9).

$$\frac{a_{отн}}{B_{kt}} = k_1 \cdot x_1 + k_2 \cdot x_2 + k_3 \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (9)$$

где $a_{отн}$ – относительная величина адсорбции индивидуальной формы водорода, определяемая отношением величины адсорбции каждой формы водорода к общему содержанию адсорбата на поверхности металла, B_{kt} – параметр основности растворителя Камле-Тафта⁵, x_1 и x_2 – мольные доли воды и органического растворителя соответственно, k_1 , k_2 и k_3 – коэффициенты парной корреляции (коэффициент корреляции не ниже 0,95).

Показано, что вид корреляционного уравнения (9) не зависит от природы и состава исследованных бинарных растворителей. Это подтверждает справедливость вывода о том, что основное влияние на закономерности процессов адсорбции из растворов оказывают донорно-акцепторные свойства индивидуальных растворителей и бинарных растворов.

Таким образом, природа и состав индивидуальных однокомпонентных и бинарных водно-органических растворителей оказывают существенное влияние на закономерности адсорбции водорода поверхностью пористого никеля. Результаты исследования процессов адсорбции водорода свидетельствуют о том, что количественное перераспределение между формами адсорбированного водорода, вызванное смещением поверхностных равновесий, заключается в изменении термодинамических характеристик индивидуальных форм адсорбата – величин адсорбции, адсорбционных коэффициентов и теплот адсорбции. Интенсивность такого перераспределения определяется не только донорно-акцепторными свойствами индивидуальных растворителей и бинарных растворов, но и особенностями их структуры.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. С использованием модели поверхности с дискретной неоднородностью для идеальной поверхности и альтернативных схем, учитывающих различные механизмы образования атомарных форм водорода, разработана методика комплексной обработки экспериментальных данных по исследованию закономерностей адсорбции водорода в индивидуальных однокомпонентных и бинарных водно-органических растворителях на поверхности переходных металлов. Разработанная методика позволяет адекватно описать данные адсорбционно-калориметрического эксперимента и упростить существующие методы расчета по определению термодинамических характеристик индивидуальных форм водорода;
2. Впервые определены термодинамические характеристики адсорбционных состояний водорода, связанных поверхностью никеля и никелевых катализаторов, – пре-

⁵ Krygowski T.M., Wrona P.K., Zielkonsha W. // Tetrahedron. – 1985. – V. 41. – №20. – P. 4519–4527.

дельная адсорбция, адсорбционные коэффициенты, стандартные теплоты и изменения энтропий адсорбции – в индивидуальных растворителях метаноле, этаноле, 2–пропаноле, диметилформамиде, этилацетате, циклогексане, тетрагидрофуране и в водных растворах метанола, этанола, 2–пропанола и диметилформамида;

3. Показано, что совокупность данных адсорбционно–калориметрического эксперимента по зависимостям величин и теплот адсорбции водорода из растворов от степени заполнения никелевого катализатора описывается моделью для трех индивидуальных форм водорода в приближении многоцентровой адсорбции атомарных форм;
4. Сравнение данных адсорбционно–калориметрического эксперимента и рассчитанных термодинамических характеристик адсорбционных состояний водорода с данными литературы для газовой фазы позволяет соотнести состояния адсорбата в исследованных растворах со следующими индивидуальными формами: молекулярной слабосвязанной двухцентровой α –формой, атомарной надповерхностной одноцентровой γ –формой и атомарной прочносвязанной подповерхностной многоцентровой β_2 –формой;
5. Установлено, что в зависимости от природы индивидуальных растворителей термодинамические характеристики адсорбционных состояний водорода изменяются – теплоты адсорбции в пределах – (16÷29), – (48÷111), – (138÷154) кДж/моль и адсорбционные коэффициенты в пределах $10\div 330$, $4100\div 20000$, $(9\div 50)\cdot 10^5$ для α –, γ – и β_2 –форм соответственно;
6. Установлено, что в зависимости от состава водно–органических растворителей термодинамические характеристики адсорбционных состояний водорода изменяются – теплоты адсорбции в пределах – (17÷39), – (52÷74), – (148÷161) кДж/моль и адсорбционные коэффициенты в пределах $7\div 210$, $1600\div 13000$, $(2\div 5)\cdot 10^6$ для α –, γ – и β_2 –форм соответственно;
7. Расчет стандартных изменений энтропий адсорбции индивидуальных форм водорода показал, что образование адсорбционных состояний водорода вызывает существенное изменение поверхностных слоев скелетных никелевых катализаторов;
8. Установлено, что количественное перераспределение адсорбированного водорода в индивидуальных растворителях метаноле, этаноле, 2–пропаноле, диметилформамиде, этилацетате, циклогексане, тетрагидрофуране и в водных растворах метанола, этанола, 2–пропанола и диметилформамида заключается в изменении величин предельной адсорбции и адсорбционных коэффициентов α –, γ – и β_2 –форм водорода;
9. Предложено уравнение, описывающее взаимосвязь термодинамических характеристик адсорбционных состояний водорода с параметрами донорно–акцепторных свойств растворителей. Показано, что вид уравнения не зависит от природы и состава исследованных бинарных растворителей.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. 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 // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. – 2007. – Т. 50. – №8. – С. 25–29.
2. 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 // Журн. физ. химии. – 2010. – Т. 84. – №9. – С. 1757–1763.
3. Барбов, А.В. Термодинамика адсорбции водорода на поверхности переходных металлов и катализаторов на их основе / А.В. Барбов, М.В. Шепелев, М.В. Улитин // Сб. : Труды Всероссийского семинара «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбция». – Иваново–Плес. – 2005. – С. 74–77.
 4. Шепелев, М.В. Влияние природы растворителя на термодинамические характеристики водорода, адсорбированного на поверхности пористого никеля / М.В. Шепелев [и др.] // Сб. : Труды Всероссийского семинара «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбция». – Иваново–Плес. – 2006. – С. 83–85.
 5. Шепелев, М.В. Термодинамическое описание процессов адсорбции водорода на скелетном никеле из растворов в рамках модели поверхности с дискретной неоднородностью / М.В. Шепелев, А.В. Барбов, М.В. Улитин // Сб. : Тезисы докладов I Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». – Иваново. – 2006. – С. 40.
 6. Barbov, A.V. The characteristics of individual hydrogen forms connected by the surface of the skeletal nickel catalyst in solutions / A.V. Barbov, M.V. Ulitin, M.V. Shepelev // Abstracts of III International conference «Catalysis: fundamentals and application». – Novosibirsk. – 2007. – V. 2. – P. 111–112.
 7. Shepelev, M.V. Thermodynamic characteristics of hydrogen individual forms adsorbed from solutions on surface of skeletal nickel / M.V. Shepelev, A.V. Barbov, S.V. Denisov, M.V. Ulitin // Abstracts of XVI International conference on chemical thermodynamics in Russia, X International conference on the problems of solvation and complex formation in solutions. – Suzdal. – 2007. – V. 2. – P. 504.
 8. Шепелев, М.В. Термодинамика адсорбции водорода на пористом никеле из водных растворов предельных алифатических спиртов / М.В. Шепелев, А.В. Барбов, М.В. Улитин, С.В. Денисов // Сб. : Труды Всероссийского семинара «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбция». – Иваново–Плес. – 2007. – С. 87–89.
 9. Шепелев, М.В. Термодинамика адсорбции индивидуальных форм водорода на никеле из бинарных растворителей метанол–вода различного состава / М.В. Шепелев, А.В. Барбов, М.В. Улитин // Сб. : Тезисы докладов II Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». – Иваново. – 2007. – С. 148.
 10. Барбов, А.В. Закономерности адсорбции водорода из растворов на поверхности скелетных никелевых катализаторов / А.В. Барбов, М.В. Шепелев, М.В. Улитин // Сб. : Труды Всероссийского семинара «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбция». – Иваново–Плес. – 2008. – С. 72–76.
 11. Барбов, А.В. Термодинамика адсорбции индивидуальных форм водорода на никеле из бинарных растворителей метанол–вода и этанол–вода различного состава / А.В. Барбов, М.В. Шепелев, М.В. Улитин // Сб. : Тезисы докладов XII Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». – Москва. – 2008. – С. 19.
 12. Шепелев, М.В. / Влияние природы и состава растворов на термодинамические характеристики водорода, адсорбированного на поверхности пористого и скелетного никеля / М.В. Шепелев // Сб. : Тезисы докладов VII Региональной студенческой

- научной конференции с международным участием «Фундаментальные науки – специалисту нового века». – Иваново. – 2008. – С. 61.
13. Shepelev, M.V. Thermodynamic characteristics calculations of the hydrogen adsorptive states connected by the surface of transition metals and liquid phase hydrogenation catalysts / M.V. Shepelev, A.V. Barbov, M.V. Ulitin // Abstracts of XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. – Kazan. – 2009. – V. 1. – P. 310.
 14. Барбов, А.В. Влияние природы и состава растворителей на термодинамические характеристики индивидуальных форм водорода / А.В. Барбов, М.В. Шепелев, М.В. Улитин // Сб. : Труды Всероссийского семинара «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбция». – Иваново–Плес. – 2009. – С. 93–95.
 15. Шепелев, М.В. Термодинамика адсорбции форм водорода, адсорбированного на пористом никеле из индивидуальных растворителей / М.В. Шепелев, А.В. Барбов, М.В. Улитин // Сб. : Труды Всероссийского семинара «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбция». – Иваново–Плес. – 2010. – С. 93–94.
 16. Шепелев, М.В. Описание процессов «вытеснительной» адсорбции водорода на поверхности переходных металлов / М.В. Шепелев, А.В. Барбов, М.В. Улитин // Сб. : Тезисы докладов V Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». – Иваново. – 2010. – С. 120.

**Автор выражает глубокую признательность
д.х.н., проф. Улитину М.В. за научные консультации**

Подписано в печать 11.04.2011. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.
Усл.печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 1,03. Тираж 90 экз. Заказ 2493

ГОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7