

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 544.723 : 546.11 : 544.47

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕЗАКТИВАЦИИ НАНЕСЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ СУЛЬФИД-ИОНОМ

© 2019 г. Д. А. Прозоров^{а,*}, А. В. Афиневский^{а,**}, А. В. Князев^б,
Я. П. Сухачев^а, М. Д. Сухачева^а

^а Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

^б Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

* e-mail: prozorovda@mail.ru

** e-mail: afineevskiy@mail.ru

Поступила в редакцию 09.04.2019 г.

После доработки 09.04.2019 г.

Принята к публикации 14.05.2019 г.

Изучены кинетические закономерности жидкофазной гидрогенизации кратной углеродной связи в водной среде на нанесенных никелевых катализаторах при различных давлениях водорода в системе, в условиях частичной контролируемой дезактивации активных центров поверхности сульфид-ионом. Установлен характер дезактивации сульфид-ионом в воде активных центров поверхности катализаторов Ni/SiO₂ с различным количеством активного металла на поверхности. Экспериментально определена устойчивость исследуемых катализаторов к процессу дезактивации в реакциях восстановления диэтилового эфира малеиновой кислоты (ДЭМК) и пропен-2-ол-1. Показано, что катализатор обладает большей устойчивостью к дезактивации при гидрировании пропен-2-ол-1, что было связано со стерическим фактором. Установлено, что на характер дезактивации не влияет давление водорода в системе. Избыточное давление незначительно изменяет устойчивость к дезактивации катализатора при гидрировании пропен-2-ол-1. Экспериментально доказана возможность контроля каталитических свойств никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации с помощью введения в систему малых количеств каталитического яда при повышенном давлении водорода.

Ключевые слова: жидкофазная гидрогенизация, адсорбционный комплекс, активность катализатора, каталитический яд

DOI: 10.1134/S0044453719110232

В последние 30 лет каталитические процессы гидрогенизации органических соединений различных классов газообразным водородом практически вытеснили все остальные промышленные методы восстановления. В качестве катализаторов в основном используют системы, содержащие никель, палладий, реже платину и другие переходные металлы в качестве основного активного металла, который может быть промотирован различными соединениями. Согласно известным теоретическим положениям [1, 2], закономерности адсорбции реагирующих веществ определяют активность и селективность гетерогенных катализаторов, их знание необходимо для разработки научно-обоснованных методов подбора оптимальных каталитических систем и прогнозирования каталитического действия. 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 [3–5]. В свою очередь адсорбционные состояния водорода непосредственно связаны с энергией промежуточных взаимодействий. Таким образом, можно предполагать, что именно природа и энергетические характеристики адсорбированного водорода определяют скорость и селективность реакций гидрогенизации. Идеи о различной реакционной способности индивидуальных адсорбционных форм водорода достаточно часто используются для объяснений кинетических закономерностей реакций гидрогенизации различных классов соединений [6, 7]. Однако, подходы к оценке реакционной способности адсорбированного водорода в литературе крайне ограниче-

Таблица 1. Основные физико-химические свойства никелевых катализаторов, исследуемых в работе

№, п/п	[NiO], мас. %	$S_{уд}$, м ² /г	C , %	r , мкм	d , нм	l , нм
1	23.2	264 ± 0.7	11	5	0.297	17.7
2	16.4	296.3 ± 0.9	9	5	0.287	15.5
3	15.8	317.6 ± 0.5	7	5	0.293	10.0
4	8	338.4 ± 0.5	5	5	0.288	9.8
5	6.9	362 ± 0.9	4	5	0.275	9.5
6	4.7	364 ± 0.8	0.6	5	0.255	9.1

Обозначения: [NiO] – Количество нанесенного NiO, C – количество активного металла, r – радиус частиц, d – межплоскостные расстояния, l – размер кристаллитов.

ны. В работах [2, 8] авторами предложен подход экспериментального определения параметров реакционной способности и термодинамических характеристик адсорбированного водорода, основанный на частичной контролируемой дезактивации активных центров поверхности металлов введением в каталитическую систему малых количеств каталитических ядов, не меняя при этом состав и строение реакционной системы в целом. Авторами показано, что такой подход дает возможность оценить реакционную способность индивидуальных форм адсорбированного водорода в реакциях жидкофазной гидрогенизации используя метод региональных скоростей [8], также становится возможным подбор оптимальных каталитических систем с заранее заданными активностью и селективностью.

Цель данной работы – исследование характера процесса дезактивации нанесенных на силикагель никелевых катализаторов реакций жидкофазной гидрогенизации кратных углеродных связей с помощью введения в систему дозированных количеств сульфид-иона, при атмосферном и повышенном давлении водорода в системе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался ряд никелевых катализаторов, нанесенных на силикагель (далее Ni/SiO₂) с различным содержанием активного металла, синтезированных по известной методике [9]. Для синтеза был использован “Силикагель Л 5/40 м”. Средний радиус частиц 5 мкм, удельная поверхность 390 ± 5 м²/г. Структурно-механические свойства катализаторов представлены в табл. 1.

Кинетические исследования реакции жидкофазной гидрогенизации проводили статическим методом в нестационарных условиях в герметичном жидкостном реакторе, обеспечивающим интенсивное перемешивание реакционной массы, при давлении водорода в системе 0.1–0.9 МПа. Активность катализатора оценивалась по скоро-

стям гидрирования модельного соединения при степенях превращения менее 0.1.

Оценка селективности дезактивации проводилась по методу Бартоломью [10], основанному на анализе кинетических параметров исследуемого процесса и специально модифицированному для использования при проведении реакций жидкофазной гидрогенизации, суть которого сводилась к определению предпочтительной адсорбции частиц дезактивирующего агента на определенных атомных ансамблях поверхности.

Данный метод основан на анализе графика, построенного в координатах $A = f(C)$, где активность катализатора A и удельное количество каталитического яда в системе C нормированы по уравнениям:

$$A = r_{0,C} / r_{0,C=0}, \quad (1)$$

$$C = n_i / n_{\max}, \quad (2)$$

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

В данном случае под “селективным” травлением подразумевалась преимущественная адсорбция яда при его низких концентрациях на наиболее активных центрах поверхности. Первоочередная блокировка участков с меньшей активностью приводит к “антиселективной” дезактивации. Если снижение активности находится в линейной зависимости от концентрации адсорбированного яда – отравление “неселективное”.

В качестве модельных гидрируемых соединений, содержащих кратную углеродную связь выбрали диэтиловый эфир малеиновой кислоты (ДЭМК) и пропен-2-ол-1. Данные соединения взаимодействуют с водородом в стехиометрии 1 : 1 практически без образования побочных и проме-

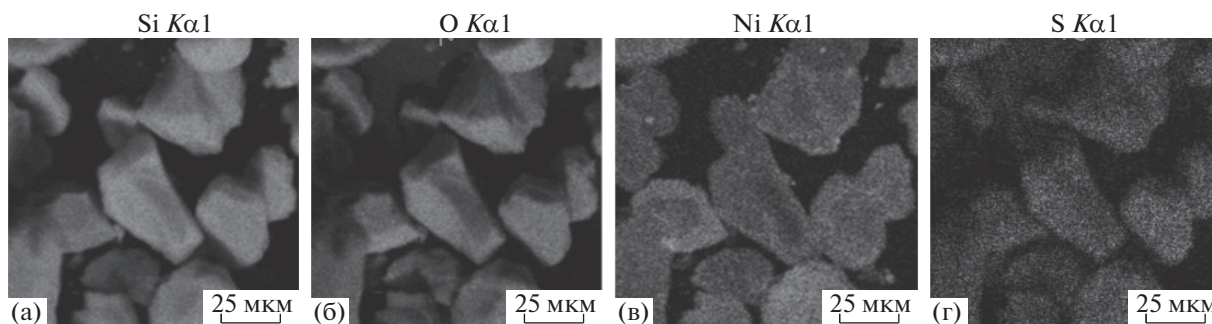


Рис. 1. Синхронизированная со сканирующим микроскопом электронная карта распределения элементов на поверхности для катализатора 2 (см. табл. 1) после гидрирования ДЭМК в воде при давлении водорода в 0.9 МПа при температуре 30°C и количестве введенного сульфида натрия на г катализатора: 0.840 ммоль(Na_2S)/г(Ni).

жуточных продуктов. Контролируемую дезактивацию активных центров катализатора проводили по разработанной ранее методике [2], добавлением в объемную фазу строго определенных количеств 0.05 М раствора сульфида натрия, pH которого соответствовал водородному показателю реакционной среды. Травление катализатора проводили в режиме титрования в атмосфере водорода при интенсивном перемешивании жидкой фазы. Согласно предварительным исследованиям максимальное снижение активности катализатора при определенном количестве травящего агента достигается за 15 минут, а дальнейшее увеличение времени дезактивации при температуре опыта 303 К не приводит к существенному понижению активности никелевого катализатора, и, чаще всего, находится в пределах погрешности эксперимента. В качестве растворителя использовали воду.

Для определения концентраций ионов S^{2-} в работе применялся прямой потенциометрический метод. Измерение остаточных концентраций сульфид-иона после процесса дезактивации катализатора позволяет утверждать, что количество оставшегося в растворе сульфида ниже предела обнаружения.

Оценка влияния на структурно механические свойства процесса гидрирования осуществлялась с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 SBHSEM фирмы TESCAN, совмещенного с энергодисперсионным спектрометром с детектором “x-АСТ” фирмы Oxford Instruments NanoAnalysis. Производилось элементное картирование поверхности катализатора до кинетического опыта и сразу после опыта. Пример элементного картирования катализатора 2 (см. табл. 1) после гидрирования ДЭМК при давлении водорода в 0.9 МПа при температуре 30°C приведен на рис. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для оценки влияния дезактивационных процессов на активность нанесенного никеля в исследуемых реакциях жидкофазной гидрогенизации первоначально были рассчитаны наблюдаемые скорости r_{H} и константы скорости k_{H} исследуемых процессов по следующим уравнениям:

$$r_{\text{H}} = \frac{\Delta V}{\Delta t}, \quad (3)$$

$$k_{\text{H}} = \frac{r_{\text{H}} \rho \times 760}{\alpha P_{\text{H}_2} \times 60}, \quad (4)$$

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.

Кинетические закономерности восстановления модельных соединений, на нанесенном никелевом катализаторе, при давлении водорода в системе 0.1 и 0.9 МПа и различных количествах вводимого в систему каталитического яда представлены на рис. 2–5.

Согласно данным, приведенным на рис. 2–5, дезактивация поверхности катализатора не приводит к изменению характера кинетических закономерностей, а лишь к снижению активности катализатора, константа скорости реакции, рассчитанная по формуле (4), остается практически неизменной при различных давлениях водорода в системе. Результаты математической обработки кинетических закономерностей по методике Бартоломью [10] позволяют утверждать, что дезактивация поверхности катализатора протекает селективно, характер дезактивации изменяется на неселективный лишь при значительных концентрациях сульфид-иона в системе. При этом дезактивация катализатора по отношению к реакции восстановления ДЭМК и пропен-2-ол-1 протекает

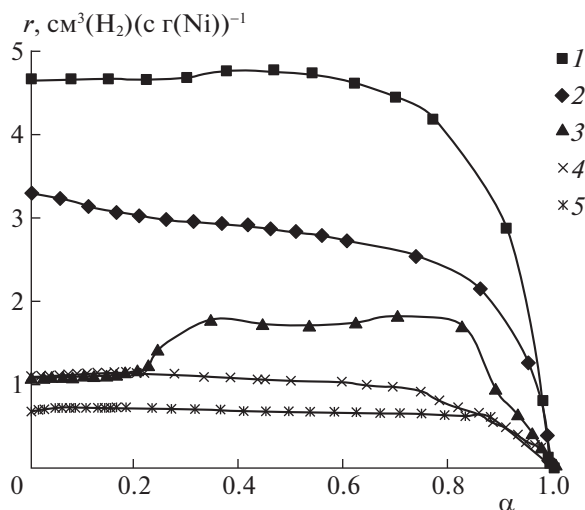


Рис. 2. Скорость поглощения водорода в ходе реакции гидрогенизации ДЭМК в воде при различных количествах введенного сульфида натрия, ммоль $(\text{Na}_2\text{S})/\text{г}(\text{Ni})$: 1 – 0, 2 – 0.050, 3 – 0.100, 4 – 0.500. Условия проведения гидрирования: $T = 30^\circ\text{C}$; $m_{\text{кат}}$ – 2.5 г, количество восстановленного металла (Ni) – 11%; давление – 0.1 МПа.

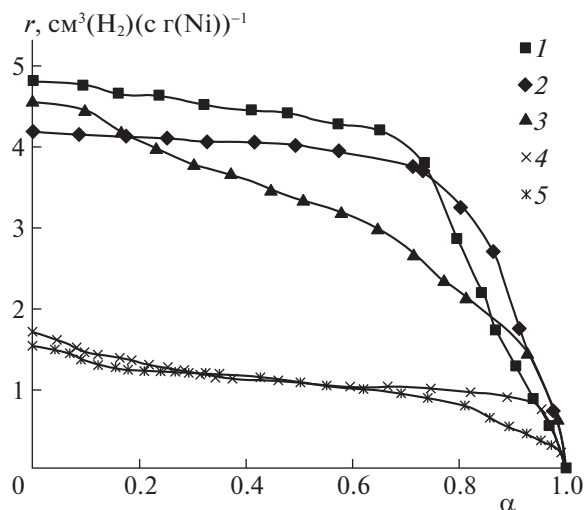


Рис. 3. Скорость поглощения водорода в ходе реакции гидрогенизации пропен-2-ол-1 в воде при различных количествах введенного сульфида натрия, ммоль $(\text{Na}_2\text{S})/\text{г}(\text{Ni})$: 1 – 0, 2 – 0.050, 3 – 0.100, 4 – 0.500. Условия проведения гидрирования: $T = 30^\circ\text{C}$; $m_{\text{кат}}$ – 2.5 г, количество восстановленного металла (Ni) – 11%; давление – 0.1 МПа.

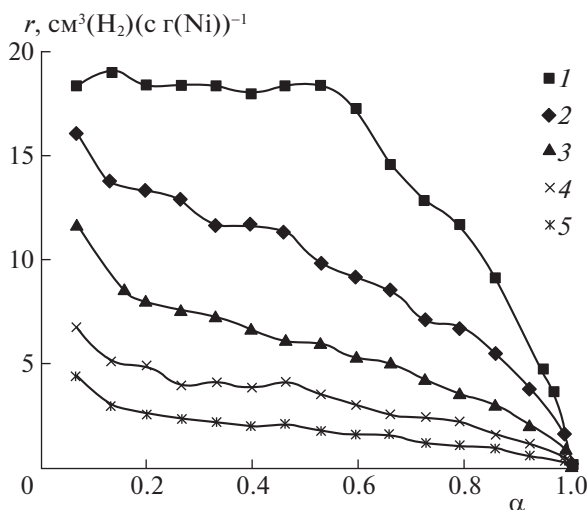


Рис. 4. Скорость поглощения водорода в ходе реакции гидрогенизации ДЭМК в воде при различных количествах введенного сульфида натрия, ммоль $(\text{Na}_2\text{S})/\text{г}(\text{Ni})$: 1 – 0, 2 – 0.210, 3 – 0.420, 4 – 0.630, 5 – 0.840. Условия проведения гидрирования: $T = 30^\circ\text{C}$; $m_{\text{кат}}$ – 2.177 г, количество восстановленного металла (Ni) – 11%; давление – 0.9 МПа.

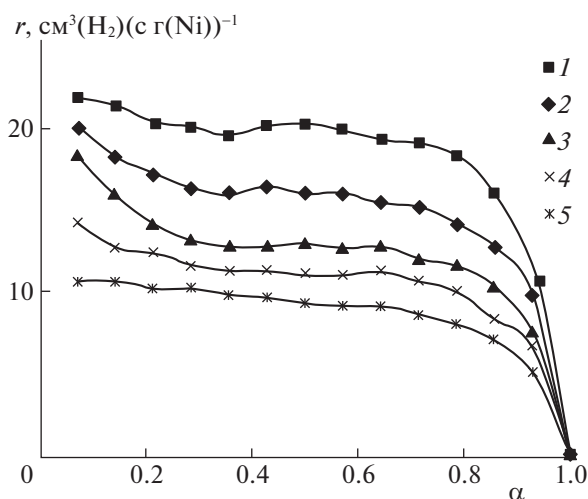


Рис. 5. Скорость поглощения водорода в ходе реакции гидрогенизации пропен-2-ол-1 в воде при различных количествах введенного сульфида натрия, ммоль $(\text{Na}_2\text{S})/\text{г}(\text{Ni})$: 1 – 0, 2 – 0.210, 3 – 0.420, 4 – 0.630, 5 – 0.840. Условия проведения гидрирования: $T = 30^\circ\text{C}$; $m_{\text{кат}}$ – 2.176 г, количество восстановленного металла (Ni) – 11%; давление – 0.9 МПа.

ет с различной скоростью, что проиллюстрировано в табл. 2.

Данные, приведенные в табл. 2, позволяют говорить, что в случае восстановления ДЭМК введение каталитического яда в систему приводит к более быстрой потере активности катализатора,

чем при гидрировании пропен-2-ол-1. Катализатор обладал большей устойчивостью к дезактивации при атмосферном давлении водорода, при увеличении давления до 0.9 МПа зависимость степени дезактивации от концентрации каталитического яда становится более сложной. По на-

Таблица 2. Коэффициенты падения активности нанесенного никелевого катализатора при различном давлении водорода в системе, рассчитанные по методу Бартоломью

Соединение	1	2	3	4	5	6	K_6 , сред. знач.
	$K_6, \text{г(Ni)}(\text{ммоль}(\text{Na}_2\text{S}))^{-1}$						
0.1 МПа							
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
0.9 МПа							
ДЭМК	4.4	6.8	5.7	5.2	12.2	15.9	8.4
Пропен-2-ол-1	2.3	1.8	1.2	1.0	1.4	2.8	1.8

шему мнению, это может быть объяснено меньшей теплотой гидрирования пропен-2-ол-1 ($-(127-130)$ кДж/моль), чем ДЭМК ($-(141-158)$ кДж/моль), что приводит к меньшим адсорбционно-каталитическим деформациям поверхности активного металла и, соответственно, к меньшим потерям активности. Так же полученные данные могут быть объяснены 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.

Согласно данным литературы [5, 11], распределение водорода на поверхности массивных и нанесенных катализаторов на основе никеля по индивидуальным формам остается примерно постоянным в различных растворителях, наибольший вклад в смещение адсорбционного равновесия водорода может вносить дезактивация катализатора [12, 13]. 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.

В работе [8] была показана возможность расчета констант скорости с участием отдельных активных центров поверхности никеля на основе комплекса кинетических и адсорбционно-калориметрических экспериментальных данных, а также рассчитаны константы скорости реакций восстановления кратных углеродных связей с участием трех адсорбционных форм водорода при атмосферном давлении. При этом авторы работ использовали модель поверхности с дискретной

неоднородностью [14, 15] для расчета относительных количеств молекулярного и атомарного водорода на поверхности массивного никелевого катализатора, адекватность такой модели позднее была подтверждена прямым экспериментом [16]. Можно предположить, что увеличение давления водорода в системе не приводит к образованию принципиально иных адсорбционных форм водорода, а лишь изменяет их соотношение, не меняя их реакционной способности. Таким образом, используя метод региональных скоростей в дальнейшем возможно произвести обратный расчет количеств индивидуальных форм водорода на поверхности исследуемых в работе катализаторов и их вклад в реакцию восстановления ДЭМК и пропен-2-ол-1 при давлении водорода 0.9 МПа.

Таким образом, можно утверждать, что введение в реакционную систему сульфид-иона, позволяет модифицировать поверхность нанесенных никелевых катализаторов так, что это приводит не только к дифференцированию скоростей, что имеет фундаментальное значение для выяснения реакционной активности водорода различного по энергиям адсорбции, но и позволяет варьировать восприимчивость катализатора в зависимости от стерического фактора. Предложенный подход позволяет повысить и самое главное – предсказать селективность катализатора в реакции восстановления определенных функциональных групп.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО “ИГХТУ”, а также с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГАОУ ВО “Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского”, теоретическая часть согласована с планом работ Научного совета РАН по физической химии на 2019 (№ 19-03-460-07).

Работа выполнена в рамках Государственного задания (проектная часть) № 3.1371.2017/4.6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Боресков Г.К.* Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. С. 38.
2. *Lukin M.V., Prozorov D.A., Vdovin Y.A. et al.* // Kinetics and catalysis. 2013. Т. 54. №. 4. С. 412–419. <https://doi.org/10.1134/S0023158413040101>
3. *Киселев В.Ф., Козлов С.Н., Зотеев А.В.* Основы физики поверхности твердого тела. М.: Изд-во Московского университета. Физический факультет МГУ. 1999. С. 209.
4. *Tungler A.* // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2005. V. 79. P. 521. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-0572-2>
5. *Barbov A.V., Filippov D.V., Ulitin M.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. V. 84. № 9. 2010. P. 1605. <https://doi.org/10.1134/S0036024410090281>
6. *Ryazanov M.A.* // Ibid. 2012. V. 86. №. 4. P. 664. <https://doi.org/10.1134/S003602441204019X>
7. *Ostrovskii V.E.* // Scientific Israel-Tehnological Advantages. 2012. V. 14. № 4. P. 57.
8. *Прозоров Д.А., Лукин М.В.* // Вестн. Тверского гос. ун-та. Серия: химия. 2013. № 15. С. 168.
9. *Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю.* Способ получения катализатора реакций гидрогенизации пат. 2604093. Рос. Федерация. № 2015143251, заявл. 09.10.2015; опубл. 14.10.2016. Бюл. № 34. 9 с.
10. *Bartholomew C.H.* // AppliedCatalysisA: General. 2001. V. 212. № 1. P. 17. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00843-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00843-7)
11. *Барбов А.В., Денисов С.В., Улитин М.В. и др.* // Изв. вузов. Серия: Химия и химическая технология. 2007. Т. 50. № 8. С. 25.
12. *Lukin M.V., Prozorov D.A., Shepelev M.V. et al.* // Russ. J. Phys. ChemA. 2013. V. 87. № 7. P. 1092. <https://doi.org/10.1134/S0036024413070194>
13. *Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Лукин М.В. и др.* // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 2. 45–49 с.
14. *Койфман О.И., Улитин М.В.* Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции. Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново. 2009. С. 256.
15. *Клячко А.Л.* // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 5. С. 1218.
16. *Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Н.Н. и др.* // Рос. хим. журн. 2017. Т. LXI. № 2. 39–45 с.