

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ АКТИВНОСТИ НИКЕЛЕВОЙ
ЧЕРНИ ОТ СОСТОЯНИЯ ВОДОРОДА В КАТАЛИЗАТОРЕ
В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА

Л. В. БАБЕНКОВА, И. Н. БЛАГОВЕЩЕНСКАЯ,
М. А. МЕЛКУМОВ и А. Ш. ГРИГОРЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 17 VII 1990

Исследовано влияние энергетического состояния хемосорбированного водорода в никелевой черни на активность катализатора в реакции гидрирования бензола с применением метода термодесорбции. Показано, что активность никелевой черни растет параллельно с увеличением числа свободных центров хемосорбции водорода, способных активировать его из газовой фазы по ударному механизму. При температурах, отвечающих практически полному освобождению центров атомарной хемосорбции водорода, активность катализатора наиболее высокая.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 8.

Для выяснения механизма процессов каталитической гидрогенизации необходимо знание адсорбционных характеристик водорода и непредельного соединения, а также их реакционной способности по отношению друг к другу. Известно, что при адсорбции на металлических катализаторах образуется несколько форм хемосорбции как водорода, так и непредельного соединения [1, 2], однако не все их адсорбционные состояния являются активными в гидрогенизации [3].

В реакции гидрогенизации бензола, имеющей важное практическое значение [4, 5], широко используются никелевые катализаторы. Показано [6, 7], что на поверхности никелевых катализаторов существует несколько молекулярных и атомарных форм хемосорбции водорода, различающихся энергиями связи с поверхностью. Установлено также существование разных форм хемосорбции бензола на никелевых катализаторах [2, 3]: слабосвязанная—активная в процессе гидрогенизации, и прочносвязанная—практически неактивная по отношению к водороду.

Хемосорбция водорода и бензола осуществляется на различных участках поверхности [2]. Относительно реакционной способности отдельных форм водорода в реакции гидрогенизации бензола известно только, что при температурах выше 353 К во взаимодействие вступает водород из хемосорбированного слоя, тогда как при более низких—с бензолом реагирует водород из газовой фазы [2].

Одним из возможных путей выявления реакционной способности отдельных форм хемосорбции водорода является установление взаимосвязи между активностью катализаторов в реакции гидрогенизации и содержанием на их поверхности водорода в определенных формах хемосорбции [1]. В данной работе сделана попытка выявить активные формы водорода в процессе гидрирования бензола.

Экспериментальная часть

Исследуемую никелевую чернь получали восстановительным разложением формиата никеля в токе водорода при 573 К. Состояние хемосорбированного водорода—число форм хемосорбции, температура максимальной скорости десорбции ($T_{\text{макс}}$), энергия активации десорбции ($E_{\text{дес}}$) и порядок десорбции (n)—оценивалось методом термодесорбции* [6—8].

Разные степени заполнения поверхности катализатора водородом получали методом ступенчатой термодесорбции [8], что позволяло определять соотношение центров хемосорбции, занятых адсорбированным водородом и способных хемосорбировать водород на свободных от него центрах при заданных температурах (адсорбционно-десорбционное равновесие в атмосфере водорода).

Процесс гидрогенизации бензола исследовался при температурах, близких к температурам ступенчатой термодесорбции (табл. 2) в проточной установке при атмосферном давлении и соотношении $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_6 = 4:1$; анализ продуктов выполнялся рефрактометрически. Методом хроматографии показано, что в изученных условиях бензол гидрируется до циклогексана. Показано также, что катализаторы полностью воспроизводимы.

В исследуемом интервале температур (393—493 К) выяснялось влияние времени контакта реагирующих веществ с катализатором и размера зерен спрессованной никелевой черни на скорость реакции и степень превращения бензола. Объемная скорость смеси компонентов варьировалась от 10 до $64 \cdot 10^3$ л^{-1} при изменении соотношения $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_6 = 12,1-2,1$, а размеров зерен—от 0,4 до 3,1 мм.

Обсуждение результатов

Для определения степени заполнения поверхности катализаторов различными формами хемосорбированного водорода были получены данные о соотношении между заполненными и свободными от адсорбированного водорода центрами хемосорбции на никелевой черни при температурах 353, 383, 428 и 483 К (табл. 1; рис., кр. 3—6). Спектр термодесорбции водорода из исследуемой никелевой черни в режиме линейного повышения температуры содержит четыре области (формы) десорбции: I—173—263 К ($T_{\text{макс}} = 234$ К; $E_{\text{дес}} = 18,4$ кДж/моль; $n = 1$), II—263—343 К ($T_{\text{макс}} = 305$ К), III—343—513 К ($T_{\text{макс}} = 463$ К; $E_{\text{дес}} = 45,1$ кДж/моль; $n = 2$) и IV—513—673 К (энергетически однородный водород IV формы отнесен к растворенному в объеме металла [6, 7], рис., кр. 1).

При температурах термостатирования до 383 К водород на центрах молекулярной (I и II формы) и частично атомарной (около 50% от содержания водорода в III форме) хемосорбции находится в ад-

* Для получения максимального заполнения поверхности никелевой черни водородом после десорбции при 573 К, 1 ч ($V_{\text{H}_2} = 100$ мл/мин) следовало понижение температуры образца в атмосфере водорода до 173 К [7, 8]; термодесорбция осуществлялась в потоке A_T от 173 до 973 К.

сорбционно-десорбционном равновесии с поверхностью (в атмосфере водорода). Оставшаяся часть центров прочно удерживает атомарный водород ($E_{дес} > 42$ кДж/моль; T десорбции $<$ температуры термостатирования). При дальнейшем повышении температуры освобождается все большая часть центров атомарной хемосорбции (III форма) и при 493 К остается только водород IV формы, растворенный в приповерхностных слоях металла, десорбция которого может происходить в изотермическом режиме при 493—513 К.

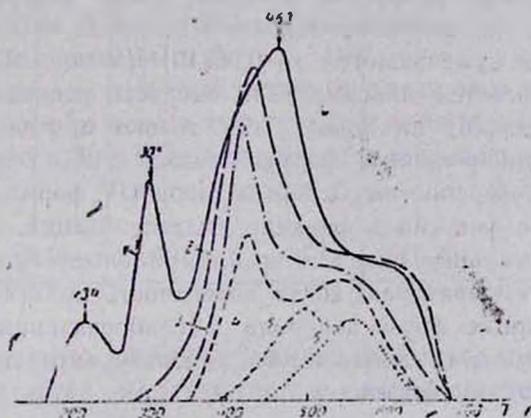


Рис. Спектры термодесорбции водорода из никелевой черни в различных степенях заполнения поверхности: 1 — непрерывный линейный нагрев катализатора от 173 до 700 К; 2 — термостатирование образца (К) при 298. 3 — 323, 4 — 353, 5 — 381, 6 — 428.

Для корректности определения активностей катализаторов было установлено, что степень превращения бензола является прямолинейной функцией времени контакта и не зависит от размера зерен катализатора, а скорость реакции сохраняет удовлетворительное постоянство при различных объемных скоростях подачи смеси по всему интервалу степеней превращения при каждой изученной температуре (табл. 2), что характерно для кинетической области.

Как видно из представленных в табл. 2 результатов, по мере повышения температуры от 393 до 441 К скорость реакции ($W_{ср}$) возрастает от 6,0 до $22,3 \cdot 10^3$ моль \cdot ч $^{-1}$, а в области температур 473—493 К активность катализатора падает. Максимальные скорости реакции достигаются при 441—457 К.

Сопоставление данных по активности никелевой черни при 393 К и состоянию водорода в ней при близкой температуре 383 К показывает, что еще значительная доля поверхности, хемосорбирующей водород, покрыта прочносвязанным ($E_{дес} = 73,5$ кДж/моль) атомарным водородом (около 40% водорода III формы; табл. 1). Скорость реакции гидрогенизации при этой температуре мала (табл. 2). По мере повышения температуры поверхность катализатора все более освобождается от адсорбированного на ней водорода и одновременно происходит увеличение скорости реакции. При 450 К доля покрытой атомарным водородом ($E_{дес} > 73,5$ кДж/моль) поверхности составляет $\sim 6\%$ от водорода III формы; в области именно этих темпера-

тур (441—457 К) отмечается максимальная скорость гидрогенизации бензола на никелевой черни. Таким образом, наблюдается корреляция между увеличением числа центров, свободных от атомарно-адсорбированного водорода, и активностью катализатора.

Энергия активации ($E_{\text{акт}}$) гидрогенизации бензола для интервала температур 393—441 К, в котором наблюдается увеличение числа свободных центров хемосорбции водорода на поверхности (табл. 1) и рост скорости реакции, составляет $3,77 \cdot 10^4$ Дж/моль. При температурах максимальных скоростей реакции, когда поверхность практически свободна от адсорбированного водорода и слабосвязанного бензола [2], $E_{\text{акт}}$ уменьшается до $0,96 \cdot 10^4$ Дж/моль. При температурах, когда достигается максимальная скорость реакции (441—457 К) катализатор содержит на поверхности только прочносвязанные диссоциативно адсорбированные формы бензола ($T_{\text{дес}} > 453$ К) и растворенный в приповерхностных слоях водород (IV форма, $T_{\text{дес}} > 493$ К), не принимающие участия в реакции гидрогенизации. То обстоятельство, что максимальные скорости и минимальные $E_{\text{акт}}$ реакции наблюдаются при температурах, когда поверхность практически свободна от адсорбированных форм водорода и слабосвязанных с поверхностью форм бензола, свидетельствует в пользу активации обоих компонентов по ударному механизму.

Таблица 1
Адсорбционные характеристики водорода на никелевой черни полученные в условиях ступенчатой термодесорбции

Температура термо-стагирования, К	Содержание водорода, мл/г катализатора				Характеристики атомарно адсорбированного водорода III формы, удерживаемого поверхностью	
	в адсорбционно-десорбционном равновесии		на поверхности	IV формы	$E_{\text{дес}}$, кДж/моль	относительное содержание, %
	I + II формы	III формы	III формы			
298	0,15	—	0,60	0,22	29,4	100
323	"	0,17	0,43	"	30,2	71,7
353	"	0,26	0,30	"	44,5	53,6
383	"	0,33	0,24	"	73,5	46,1
428	"	0,57	0,08	"	—	12,3
450	"	0,59	0,04	"	—	6,6
493*	"	0,60	—	0,22	—	—

* Содержание водорода вычислено путем экстраполяции.

Уменьшение активности катализатора при более высоких температурах (441—457 К), очевидно, связано с чрезмерным уменьшением времени контакта реагентов с необходимой энергией связи на поверхности катализатора.

Зависимость скорости реак ии (W , моль·ч⁻¹·10³) и степени превращения бензола (α) от времени контакта при различных температурах реакции (масса никеля 0,453 г)

Время контакта, ч ⁻¹ ·10 ³	α	W	α	W	α	W	α	W	α	W	α	W	α	W
	температура реакции, К													
	393		409		425		441		457		473		493	
10683	0,64	5,78	0,99	8,95	—	—	—	—	—	—	—	—	1,00	9,03
21367	0,33	5,99	0,56	10,18	0,84	15,20	—	—	—	—	0,93	16,28	0,60	10,86
32051	0,22	6,00	0,40	10,90	0,59	16,08	0,77	20,59	0,74	20,13	0,65	17,68	0,41	11,17
42735	0,16	5,81	0,30	10,90	0,46	18,72	0,61	22,17	0,60	21,78	0,51	18,51	0,31	11,25
53418	0,14	6,37	0,21	9,54	0,36	16,35	0,52	23,62	0,48	21,85	0,40	18,17	0,25	11,56
64102	—	—	—	—	—	—	0,41	22,35	—	—	0,33	17,56	—	—
средн.	6,00		10,10		16,08		22,24		21,25		17,64		10,70	

ՆԻԿԵԼԻ ՍԵՎԻ ԲԵՆԶՈԼԻ ԷԻԴՐՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՑԻՄ ՈՒՆԵՑԱԾ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ԿԱԽՈՒՄԸ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՈՒՄ ԶՐԱԾՆԻ ՎԻՃԱԿԻՑ

Լ. Վ. ԲԱՐԵՆԿՈՎԱ, Ի. Ն. ԲԼՈԳՈՎԵՇՉԵՆՍԿԱՅԱ, Մ. Ա. ՄԵԼԿՈՒՄՈՎ Լ Ա Շ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ

Ուսումնասիրված է նիկելի սևում խեմոսորբված ջրածնի վենդոբտիկ վիճակի ազդեցությունը կատալիզատորի ակտիվության վրա բենզոլի հիդրոման ռեակցիայում թերմոսորբցիայի մեթոդի կիրառումով: Ցույց է տրված, որ նիկելի սևի ակտիվությունը աճում է հարվածային մեխանիզմով զազ ֆազից ջրածինը ակտիվացնելու ընդունակ խեմոսորբցիոն ակտիվ կենտրոնների թվի մեծացմանը զուգահեռ: Ատոմար ջրածնի խեմոսորբման ակտիվ կենտրոնների գործնականորեն լրիվ ազատմանը համապատասխանող ջրմաստիճաններում կատալիզատորի ակտիվությունը ամենաբարձր է:

THE DEPENDENCE OF NICKEL-BLACK ACTIVITY IN BENZENE HYDRIGENATION REACTION ON HYDROGEN STATE ON THE CATALYST

L. V. BABENKOVA, I. N. BLAGOVESHCHENSKAYA, M. A. MELKUMOV and A. Sh. ORIGORIAN

The influence of energetic state of chemisorbed hydrogen on nickel-black catalyst's activity in the reaction of benzene hydrogenation using thermodesorbition method has been studied. It has been shown that activity of nickel-black catalyst increases concurrently with the increase of the number of free centres of the chemisorbed hydrogen capable to activate it from gas phase according to blow mechanism. The highest activity of the catalyst is observed at temperatures corresponding to complete release of centres of atomic chemisorbition of hydrogen.

1. Попова Н. М., Бабенкова Л. В., Савельева Г. А. — Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами VIII группы. Алма-Ата, Наука, 1979, 278 с.
2. Валитов Н. Х., Евдокимова Ж. А., Розанов В. В., Якерсон В. Н. — Нефтехимия, 1974, т. 14, № 5, с. 694.
3. Бабенкова Л. В., Попова Н. М., Ксв И. Г. — Труды института орг. катализа и электрохимии АН КазССР, Алма-Ата, Наука, 1981, т. 26, с. 45.
4. Патил К. С., Савена Е. Р., Пхагвант Рао М. — Катализ и прогресс в хим. технологии. Тр. I Сов.-инд. семинара по катализу. Новосибирск, 1984, с. 106.
5. Юффа А. Я., Стахеев А. Ю., Лисичкин Г. В. — Катализ и прогресс в хим. технологии. Тр. I Сов.-инд. семинара по катализу. Новосибирск, 1984, с. 184.
6. Бабенкова Л. В., Попова Н. М., Благовещенская И. Н. — Усп. хим., 1985, т. 54, № 2, с. 177.
7. Бабенкова Л. В., Благовещенская И. Н. — ЖФХ, 1984, т. 58, № 4, с. 947.
8. Попова Н. М., Бабенкова Л. В., Савельева Г. А., Кульевская Ю. Г., Смирнова Н. Г., Солнышкова В. К. — О современном методе термодесорбции и его использовании в адсорбции и катализе. Алма-Ата, Наука, 1985, с. 85.

Армянский химический журнал, т. 44, № 4, стр. 202—209 (1991 г.)

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.42+546.662+547.288.4

ОКСИМЫ 3-ДИМЕТИЛАМИНО-4-АРИЛБУТАН-2-ОНА В КАЧЕСТВЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

С. В. ВАРТАНЯН, Т. Л. РАЗИНА, В. Е. КАРАПЕТЯН, В. В. ГРИГОРЯН,
С. Т. КОЧАРЯН и А. Т. БАБАЯН

Ереванский государственный университет
Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 7 VIII 1990

Исследовано взаимодействие меди (II) с синтезированными нами оксимами-3-диметиламино-4-арилбутан-2-онов. При этом образуются комплексные соединения желто-зеленого цвета. Оптические плотности (ОП) полученных растворов можно измерять при $\lambda_{\text{max}} = 370 \text{ нм}$. Максимальные и постоянные значения ОП получаются при добавлении $1,2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ растворов реагентов. Взаимодействие происходит при pH 9,0—10,8 для реагента VII, pH 9,8—10,2 для реагента VIII и pH 10,6—11,4 для реагента IX. Необходимые значения pH можно получить введением NH_4OH или NaOH после добавления реагентов. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается для реагента VII в интервале 2,5—37,5 мкг/мл, для VIII—2,5—25,0 мкг/мл, для IX—2,0—50 мкг/мл меди (II). Образующийся комплекс экстрагируется смесью хлороформ: 1,1,2,2-тетрагидроэтан (3:1). Комплекс переходит в органическую фазу однократной экстракцией встряхиванием в течение 0,5 мин. Медь (II) взаимодействует со всеми тремя реагентами в соотношении 1:2. Реагент VII отличается более высокой избирательностью. Разработана методика фотометрического определения меди в сплавах.

Рис. 5, табл. 4, библиограф. ссылок 11.

Одним из наиболее важных свойств органических реагентов является их селективность.