

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.72.05544.723

АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ В СИНТЕЗЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

© 2023 г. А. В. Афинеевский^а, *, Д. А. Прозоров^а, Т. Ю. Осадчая^а, Н. Е. Гордина^а

^аФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
Шереметевский пр., 7, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: afineevskiy@mail.ru

Поступила в редакцию 24.06.2022 г.

После доработки 01.07.2022 г.

Принята к публикации 08.07.2022 г.

Показано, что с помощью адсорбционно-каталитической деформации возможно значительно менять состав скелетного никелевого катализатора гидрогенизации, изменяя стерический фактор, непосредственно в условиях протекания химической реакции. В качестве модельных соединений, подвергающихся восстановлению, испытаны различные вещества: перекись водорода, малеат натрия, пропен-2-ол-1. Показано, что при протекании реакции гидрогенизации, в результате сильных локальных перегревов, происходит деформация зерна катализатора и атомы алюминия, которые ранее находились в объеме этого зерна, оказываются на поверхности, после чего алюминий становится доступен для дальнейшего выщелачивания, давая при этом дополнительный водород.

Ключевые слова: адсорбционно-каталитическая деформация, катализаторы гидрирования, удаление алюминия, массивные катализаторы, выщелачивание

DOI: 10.31857/S0044185622700012, **EDN:** PUJZOA

ВВЕДЕНИЕ

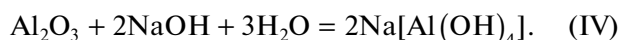
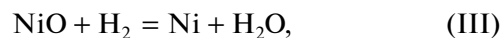
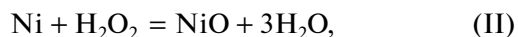
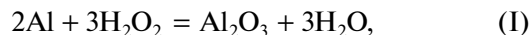
Массивные никелевые катализаторы гидрирования продолжают активно использовать в промышленности [1, 2], поэтому остается актуальной задача их исследования и разработки новых катализаторов на их основе.

В абсолютном большинстве случаев в состав готовых промышленных скелетных никелевых катализаторов входит алюминий (10–20%) [3]. Тем не менее известно [4], что этот алюминий может служить причиной значительного количества побочных процессов. Причем эти побочные процессы могут мешать как проведению целевой реакции, так и исследованиям каталитических и адсорбционных свойств никеля, морфологии и энергетического профиля поверхности, так как учет таких процессов весьма сложен [5], поэтому для ряда экспериментов с использованием скелетного никелевого катализатора необходимо удалить остаточный алюминий из массы катализатора.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Ранее был предложен способ удаления части алюминия из никеля Ренея [6]. Сущность метода удаления остаточного алюминия в работе [7] опи-

сывается следующим образом. “При взаимодействии скелетного никеля с пероксидом водорода в растворе в атмосфере инертного газа протекают процессы окисления водорода, остаточного алюминия и поверхности никеля. Образующиеся в ходе окисления гидроксид и оксиды алюминия растворяются в щелочной среде с образованием алюминатов и тетрагидроксоалюминатов. При последующем насыщении катализатора газообразным водородом происходит восстановление поверхностных оксидов никеля и адсорбция водорода на восстановленных активных центрах поверхности. Остаточный алюминий растворяется необратимо и удаляется таким образом из массы катализатора”. Таким образом авторы [7] предполагают протекания следующих реакций:



Тем не менее к указанному объяснению сущности данного способа есть ряд вопросов. Вызывает сомнение, что оксид алюминия в указанных выше условиях может вступать во взаимодействие с гидроксидом натрия (реакция (IV)). Так-

же, согласно [8] оксид никеля восстанавливается при более жестких условиях (реакция (II)). Также необходимо ответить на вопрос почему в достаточно жестких условиях получения скелетного никелевого катализатора [3, 7] (кипячение несколько часов в 8 М растворе гидроксида натрия, с периодической заменой на свежий раствор) удаляется не весь алюминий, но при этом в гораздо более мягких условиях (например, водные растворы pH 6–10, температура растворителя 30°C) алюминий начинает себя проявлять, причем активность проявления алюминия не всегда или же сложным образом зависит от состава и природы растворителя. И именно из-за такой непредсказуемости поведения остаточного алюминия и требуется его удаление, например, по указанному выше способу.

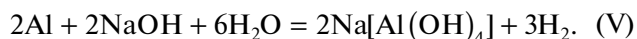
В силу указанных выше вопросов, которые требуют ответа было решено провести ряд исследований, чтобы установить протекают ли в указанных выше условиях данные процессы и если нет, то тогда установить какие именно процессы имеют место, что и является основной целью данного исследования.

Ранее было показано [9–11], что в тех же условиях эксперимента, при которых проявляет свое присутствие алюминий — наблюдается адсорбционная деформация. Известно, что при адсорбции на поверхности адсорбента возникает напряженность, которая может приводить к деформации последнего [10, 11]. В условиях протекания на поверхности не только адсорбции, но и химических взаимодействий между адсорбированными веществами, возникающие избыточные энергии могут компенсироваться за счет такой деформации, которая приводит даже к частичному разрушению адсорбента, что наблюдается, например, в уменьшении наблюдаемого размера частиц и соответственно в увеличении суммарной площади поверхности этих частиц [10–12].

Из вышесказанного следует, что, если при проведении гидрирования на скелетном никелевом катализаторе происходит частичное разрушение зерен катализатора с появлением новой поверхности, которая ранее была недоступна для реагентов, находящихся в растворе, тогда на этой поверхности должен находиться остаточный алюминий. Таким образом можно предположить, что вновь возникающая поверхность в следствие адсорбционно-каталитической деформации будет существенно отличаться от поверхности катализатора, полученной в ходе выщелачивания.

Авторами настоящей статьи было сделано предположение, что если подобрать условия проведения опыта, когда адсорбционно-каталитическая деформация проявляет себя максимально, и

поместить катализатор в среду щелочи, то при частичном разрушении зерен катализатора на поверхности будет появляться алюминий, который будет взаимодействовать с гидроксидом с выделением водорода (см. реакцию (V)).



Целью статьи было установить возможность использования адсорбционно-каталитической деформации для получения скелетного никелевого катализатора с минимальным количеством остаточного алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе выбрана методика получения активного скелетного никеля обработкой никель-алюминиевого сплава водным раствором гидроксида натрия, подробно описанная в работах [3, 7]. Для исследований был выбран никель-алюминиевый сплав производства Кандалакшского металлургического комбината состава: никель — 49.5%, алюминий — 50.2%, железо — 0.3%, который был помолот согласно [3]. Помолотый сплав обрабатывали 8 М водным раствором гидроксида натрия в течение часа при 273–278 К и четырех часов при 373 К. Щелочной раствор, насыщенный алюминатами, заменяли новой порцией исходного раствора гидроксида натрия через каждые два часа. Активный катализатор отмывали от избытков гидроксида и алюминатов натрия дистиллированной водой и хранили под слоем воды не более двух суток.

Удельная поверхность и пористость скелетного никеля, полученного по данной методике, найденная из изотерм низкотемпературной адсорбции аргона, составляла $170 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$ (Ni) и $0.45\text{--}0.5 \text{ см}^3/\text{см}^3$ (Ni) соответственно [13, 14]. Результаты энергодисперсионной спектроскопии скелетного никеля показали, что, независимо от способа его получения, основными фазовыми составляющими катализатора являются металлический никель, оксид никеля, гидроксид алюминия и металлический алюминий в виде неразложившегося интералюминиды Ni_2Al_3 . Содержание остаточного алюминия в активном катализаторе составляло 10–15 мас. %. Основные физико-химические характеристики катализатора совпадали с данными литературы [1, 3, 4, 7]. Средний радиус составлял 7.2 мкм. Полученный катализатор представлен в табл. 1 под номером 1.

Для удаления остаточного алюминия использовали метод циклической обработки активного скелетного никеля пероксидом водорода в 8 М водном растворе гидроксида натрия [7]. Данный метод удаления остаточного алюминия заключался в следующем. В реактор гидрогенизации

Таблица 1. Режим обработки катализатора

№	$m_{\text{кт}}$, г	t реактора, °С	Скорость мешалки, об./мин	a	b	$V_{\text{H}_2}/m_{\text{кт}}$, см ³ /г	Число циклов	С участием аргона или без
1*	5	—	—	—	—	—	—	—
2**	5	333	3500	H ₂ O ₂	8.93×10^{-3}	40	4	с
3	5	333	2000	NaMal	8.93×10^{-3}	40	3	с
4	5	333	2000	NaMal	8.93×10^{-3}	40	2	без
5	5	333	2000	Пропен-2-ол-1	8.93×10^{-3}	40	4	без
6	5	333	2000	H ₂ O ₂	8.93×10^{-3}	40	3	без
7	5	333	2000	NaMal	4.47×10^{-3}	20	2	без
8	15	333	2000	NaMal	2.68×10^{-2}	40	2	без
9	5	328	3500	NaMal	8.93×10^{-3}	40	2	без
10	5	333	2000	NaMal	8.93×10^{-3}	40	2	без
11	5	333	2000	NaMal	1.34×10^{-2}	60	2	без
12	15	338	3500	NaMal	4.02×10^{-2}	60	2	без

* Исходный скелетный никелевый катализатор.

** Исходный вариант [7] получения пористого никеля (удаление остаточного количества алюминия из скелетного катализатора).

^a Гидрируемое соединение, где NaMal — малеат натрия.

^b Количество вводимого гидрируемого соединения в одном цикле, моль.

($V_{\text{общ}} = 390 \text{ см}^3$, $V_{\text{полезн}} = 360 \text{ см}^3$, $D_{\text{внешн}} = 83 \text{ мм}$, $d_{\text{внутр}} = 76 \text{ мм}$, $h = 92 \text{ мм}$) загружали 5 г (1.1 см^3) скелетного никеля и 100 см^3 8 М водный раствор гидроксида натрия. Насыщали водородом атмосферу реактора, герметизировали, и термостатировали при 333 К. Далее катализатор насыщали водородом при интенсивном перемешивании в течение 30 мин. Систему продували аргоном и обрабатывали катализатор пероксидом водорода в количестве $8.93 \text{ ммоль H}_2\text{O}_2$ при перемешивании (3500 об./мин) в течение 20 мин. После обработки катализатора систему продували водородом, включали перемешивание и дожидались полного прекращения поглощения водорода из газовой фазы. Цикл повторяли 4 раза. Полученный в результате такой обработки скелетный катализатор получил условное название “пористый никелевый катализатор” (представлен в табл. 1 под номером 2).

Кроме того, было решено приготовить ряд образцов с внесением ряда модификаций в методику. Во-первых, было решено попробовать заменить пероксид водорода на соединение, устойчивое в данных условиях. Для третьего образца (см. табл. 1), в качестве гидрируемого соединения, был выбран малеат натрия. Его выбор обосновывается тем, что он хорошо изучен [1, 2, 6, 15] и практически не дает побочных продуктов, в том числе не окисляет поверхность катализатора, а также малеат натрия и сукцинат натрия хорошо растворимы в щелочных растворах и в воде, что

позволяет легко очистить готовый катализатор. По аналогичным причинам был выбран и пропен-2-ол-1.

Во-вторых, было решено попробовать убрать стадии с использованием аргона. Таким образом образцы 4–12 (см. табл. 1) были приготовлены по следующей методике: в реактор жидкофазной гидрогенизации загружали скелетный никель массой 5–15 г и 100 см^3 водного раствора гидроксида натрия 25%. Реактор термостатировали при 328–338 К, продували водородом, насыщали катализатор водородом, при перемешивании (2000–3500 об./мин) катализатор обрабатывали 4.47×10^{-3} – 4.02×10^{-2} моль гидрируемого соединения (малеат натрия, пропен-2-ол-1, H₂O₂). Количество гидрируемого соединения подбиралось так, чтобы отношение количества водорода, необходимого на гидрирование, к массе катализатора составляло $V_{\text{H}_2}/m_{\text{кт}} = 20$ –60 см³/г. Сразу после введения гидрируемого соединения начинается поглощение водорода, которое заканчивается через 20 мин, после чего повторно вводят такое же количество гидрируемого соединения, как и в предыдущем цикле. Количество таких циклов составляло от 2 до 4. Количество поглощенного водорода фиксировалось в зависимости от времени поглощения. После проведения необходимого числа циклов выключали мешалку и извлекали готовый катализатор.

Таблица 2. Результат обработки катализатора

#	Количество алюминия, %	Радиус на максимуме распределения, мкм
1*	11.7 ± 0.13	7.2 ± 0.4
2**	$(2.5-5) \pm 0.11$	$(3.5-4.9) \pm 0.3$
3	2.5 ± 0.09	4.9 ± 0.2
4	3.2 ± 0.09	3.9 ± 0.2
5	3.6 ± 0.09	3.9 ± 0.2
6	3 ± 0.09	3.9 ± 0.2
7	4.3 ± 0.11	4.9 ± 0.3
8	3.1 ± 0.09	3.9 ± 0.2
9	3.1 ± 0.09	3.9 ± 0.2
10	3.3 ± 0.09	3.9 ± 0.2
11	2.5 ± 0.09	3.5 ± 0.2
12	2.2 ± 0.09	3.5 ± 0.2

* Исходный скелетный никелевый катализатор.

** Исходный вариант [7] получения пористого никеля (удаление остаточного количества алюминия из скелетного катализатора).

Таблица 3. Свойства молекул гидрируемых веществ

Соединение	Площадь полярной поверхности молекулы, Å ²	Тепловой эффект реакции восстановления при 20°C, кДж/моль
Малеат натрия	80.3 [16]	–149 [17]
Пропен-2-ол-1	20.2 [18]	–173 [19]
H ₂ O ₂	40.5 [20]	–384 [19]

Количество остаточного алюминия определяли с помощью энергодисперсионного анализа с помощью прибора Oxford Instruments NanoAnalysis (Великобритания). Микрофотографии были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа (прибор VEGA 3 SBH SEM TESCAN, Чешская Республика). Распределение частиц по размерам было определено с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц Analysette 22 Compact (Fritsch, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

У полученных образцов (см. табл. 1) было определено количество остаточного алюминия и распределение по радиусу частиц катализатора. Данные представлены в табл. 2.

Из совместного анализа представленных в табл. 1 и 2 данных можно сделать ряд выводов.

1. Применение аргона не обязательно.

2. Влияние скорости перемешивания — незначительно. При увеличении скорости перемешивания в 1.75 раза — радиус частиц не меняется, а количество алюминия уменьшается на 6–12% относительно измеренных величин.

3. Наилучшие результаты дает использование малеата натрия, так как это позволяет сократить количество циклов, при этом количество остаточного алюминия минимально.

Можно сделать вывод, что малеат натрия приводит к наибольшей деформации частиц катализатора, так как алюминию проще провзаимодействовать с щелочью. Аналогично пропен-2-ол-1 вызывает наименьшую деформацию. Таким образом, можно расположить выбранные соединения по их влиянию на морфологию поверхности скелетного никелевого катализатора в следующий ряд:

пропен-2-ол-1 H₂O₂ Малеат натрия →

Увеличение адсорбционно-каталитических деформаций

Ранее [17] было высказано предположение, что величина адсорбционной деформации при протекании гетерогенных каталитических реакций может зависеть либо от теплового эффекта самой реакции, либо от теплоты адсорбции реагента, вызывающего эту деформацию. Совместный анализ данных табл. 2 и 3 подтверждает последнее утверждение.

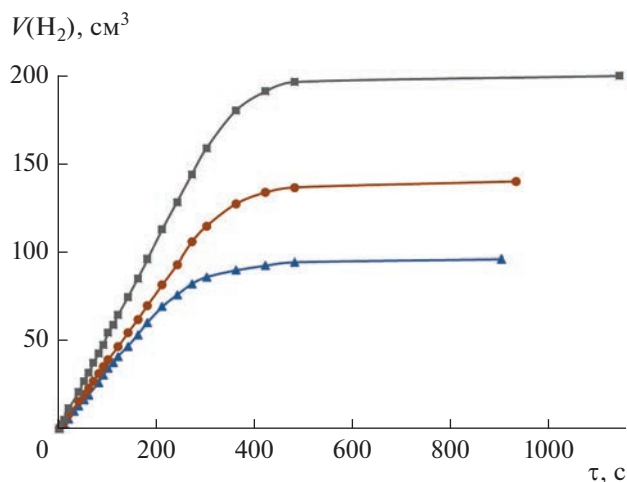


Рис. 1. Кинетика поглощения водорода при разных циклах обработки скелетного никелевого катализатора (образец 4, согласно табл. 1). $\blacktriangle$ — 1й цикл обработки; $\bullet$ — 2й цикл обработки; $\blacksquare$ — 3й и последующие циклы обработки.

Дополнительным доказательством того, что количество алюминия в катализаторе уменьшается за счет реакции *V*, должно служить выделение водорода. На рис. 1 приведена кинетика поглощения водорода в ходе получения образца № 4 на различных циклах. Видно, что при первом и втором цикле количество поглощенного водорода значительно меньше, чем необходимо для восстановления малеата натрия. При этом на третьем и всех последующих циклах количество поглощенного водорода строго соответствовало количеству введенного малеата натрия. Аналогичная картина наблюдалась и при использовании пропен-2-ол-1 и H_2O_2 . Отличие состояло только в количестве циклов, которое было необходимо, чтобы количество поглощенного водорода начинало совпадать со стехиометрией реакции.

Таким образом очевидно, что недостающий водород брался не из газовой фазы, а в результате протекания реакции *V*. Количество необходимых циклов (указано в табл. 1) считалось равным числу циклов, при которых количество поглощенного водорода было меньше стехиометрического количества необходимого для восстановления гидрируемого агента, т.е. число циклов, при которых шло растворение алюминия.

Так как согласно сделанным выводам происходит сильная деформация частиц катализатора, было решено наглядно пронаблюдать это с помощью растровой электронной микроскопии. На рис. 2 представлены микрофотографии для ряда полученных образцов, номера образцов совпадают с номерами в табл. 1.

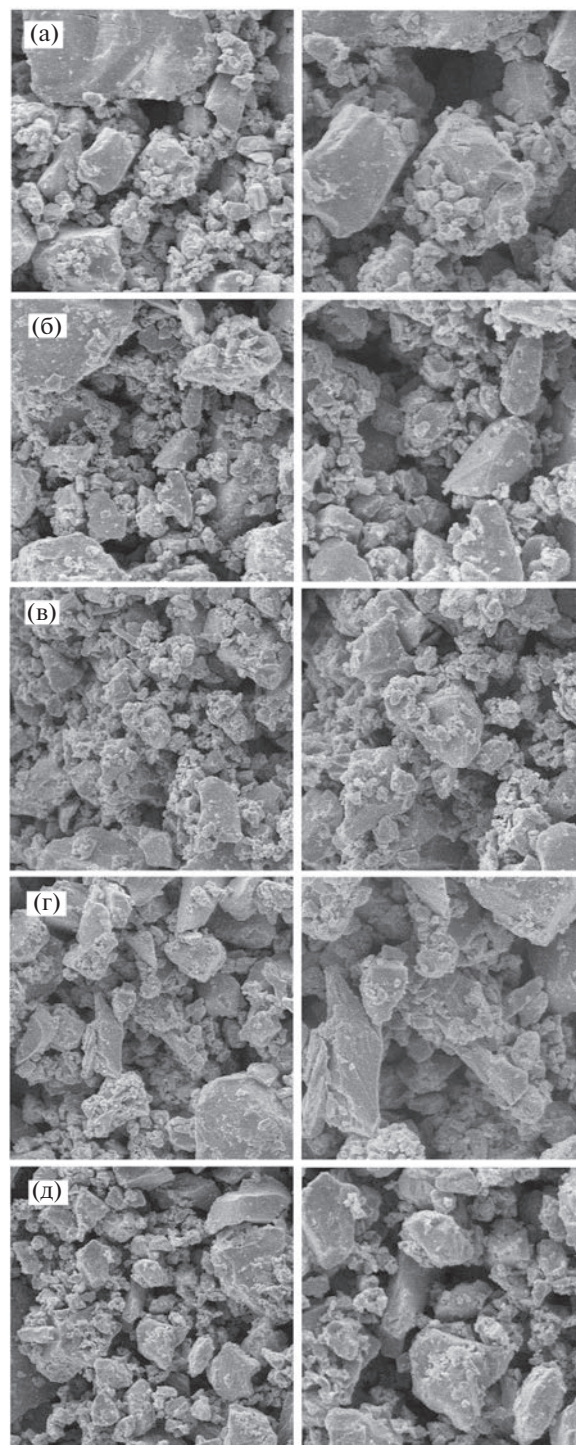


Рис. 2. (а) Пористый никелевый катализатор [21] (№ 2). Слева поле обзора: 31.3 мкм, справа — 15.7 мкм. (б) № 3. Слева поле обзора: 31.3 мкм, справа — 15.7 мкм. (в) № 4. Слева поле обзора: 31.3 мкм, справа — 15.7 мкм. (г) № 5. Слева поле обзора: 31.3 мкм, справа — 15.7 мкм. (д) № 6. Слева поле обзора: 31.3 мкм, справа — 15.7 мкм.

Так же для сравнения были использованы микрофотографии исходного скелетного никелевого катализатора, представленные в [17]. Из анализа микрофотографий синтезированных образ-

цов можно заключить, что частицы никелевых катализаторов представляют собой неправильные многогранники, осколки в основном со сглаженной поверхностью, острые углы незначительны, частицы изометричны и полидисперсны. Скелетный никелевый катализатор имеет крупные частицы со сглаженными мелкими частицами. Пористые образцы имеют более структурно однородные частицы, которые четко очерчены.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

В результате проделанных экспериментов можно сделать вывод, что сущность метода удаления остаточного алюминия в скелетном никеле заключается в следующем. При большом количестве введенного в каталитическую систему гидриоксида водорода, последний в силу малого размера молекулы и сильной полярности ($\mu = 0.7 \times 10^{-29}$ Кл м [19]) в большом количестве адсорбируется на поверхности, в результате чего при реакции с адсорбированным водородом выделяется большое количество энергии, что приводит к сильным локальным перегревам и как результат к сильной деформации поверхности катализатора. При такой деформации вскрывается алюминий, с которым в силу стерических затруднений ранее не мог прореагировать гидроксид натрия. После устранения стерического затруднения (алюминий бывший в массиве частицы оказывается на ее поверхности) щелочь начинает активно довыщелачивать катализатор, и образовавшиеся алюминаты и тетрагидроксоалюминаты начинают растворяться. Остаточный алюминий растворяется необратимо и удаляется, таким образом, из массы катализатора. Аналогичным образом в таких же условиях действуют малеат натрия и пропен-2-ол-1.

С увеличением полярности молекулы возрастает адсорбционно-каталитическая деформация, что приводит к тому, что уменьшается количество необходимых циклов обработки.

Использование пористого никеля при проведение адсорбционных и кинетических измерений позволяет полностью устранить влияние остаточного алюминия на результаты эксперимента.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). Теоретический анализ выполнен в рамках Гранта Президента МК-4147.2022.1.3.

План работ согласован с НИР Научного совета РАН по физической химии на 2022. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Румянцев Р.Н. Гидрирование на гетерогенных катализаторах: монография / Ивановский гос. хим.-технолог. ун-т. Казань: Бук, 2020. 475 с. ISBN 978-5-00118-597-0.
2. Ковтун В.Ф., Козлов В.А. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. № 8. С. 110–113.
3. Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Князев А.В. и др. Каталитические свойства и дезактивация скелетного никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации / Под ред. Князева А.В. Ивановский гос. хим.-технолог. ун-т. Казань: Бук. 2018. 316 с. ISBN 978-5-00118-185-9.
4. Койфман О.И., Улитин М.В. Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции / Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново. 2009. 256 с.
5. Лефедова О.В., Гостикин В.П. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1990. Т. 33. № 5. С. 46–50.
6. Улитин М.В., Барбов А.В., Шалюхин В.Г., Гостикин В.П. // Журн. прикладной химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 497–504.
7. Койфман О.И., Барбов А.В., Гостикин В.П. и др. Теория и практика процессов жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов / Под ред. Койфмана О.И. М.: Красанд. 2016. 528 с.
8. Нгуен В.М., Конюхов Ю.В., Рыжонков Д.И., Котов С.И. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2016. № 1. С. 4–11.
9. Прозоров Д.А., Кузнецов В.В., Осадчая Т.Ю. и др. // Российский химический журнал. 2018. Т. LXII. № 3. С. 29–38.
10. Школин А.В., Фомкин А.А. // Коллоидный журн. 2009. Т. 71. № 1. С. 116–121.
11. Набиулин В.В., Фомкин А.А., Твардовский А.В. // Журн. физической химии. 2011. Т. 85. № 11. С. 2100–2104.
12. Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Осадчая Т.Ю. и др. // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2017. Т. 60. № 6. С. 17–22.
13. Афинеевский А.В., Лукин М.В., Прозоров Д.А. // Российский химический журнал. 2016. Т. LX. № 2. С. 33–38.

14. *Prozorov D.A., Afineevskii A.V., Lukin M.V.* // Russian J. General Chemistry 2018. V. 88. № 9. P. 12.
15. *Атоа К.* // J. Chemical Education. 2007. V. 84. №. 12. P. 1948.
16. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Disodium-maleate#section=Chemical-and-Physical-Properties>.
17. *Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. №. 2. С. 160–165.
18. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7858#section=Chemical-and-Physical-Properties>.
19. *Брусенцева Л.Ю., Кудряшова А.А.* Краткий справочник физико-химических величин некоторых неорганических и органических соединений. 2011. 68 с.
20. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/784#section=Chemical-and-Physical-Properties>.
21. *Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Knyazev A.V., Osadchaya T.Y.* // Chemistry Select. 2020. V. 5. №. 3. P. 1007–1012.