

ГИДРИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА НА НИКЕЛЬ-СКЕЛЕТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТИТАНОМ, МОЛИБДЕНОМ И КОБАЛЬТОМ

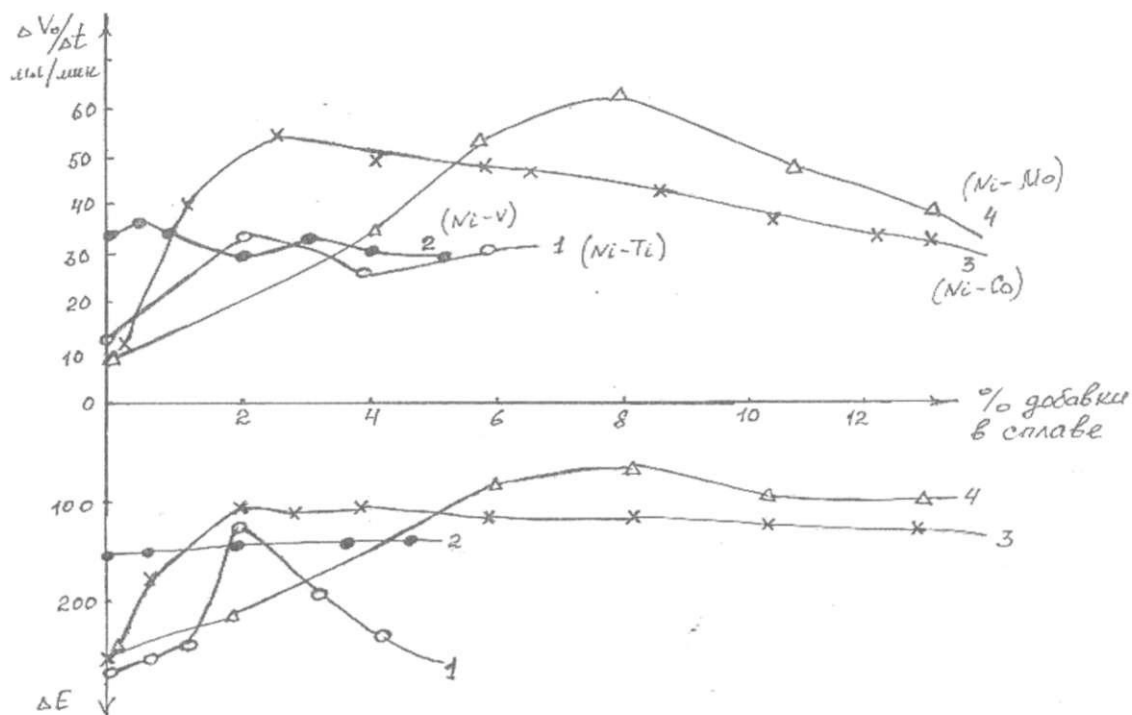
Р.А.Рустамбекова, М.Н.Ермаханов, К.Б.Адиходжаева, И.Г.Якимкина
ЮКГУ им.М.Ауезова, ШИ МКТУ им.Х.А.Яссави, г.Шымкент

Каталитическая гидрогенизация органических соединений широко применяется в химической промышленности. Скелетный никелевый катализатор характеризуется высокой активностью, сравнительно низкой стоимостью и применяется при гидрировании целого ряда органических соединений. Для повышения специфичности его действия, стабильности и активности проводятся работы по промотированию скелетного никеля добавками различных металлов [1-3].

В настоящее время разработана и применяется на практике мультиплетная теория Баландина [4]. Основными положениями этой теории являются принципы структурного и энергетического соответствия реагирующих веществ и катализатора. Свойства смешанных катализаторов в многочисленных работах объясняется с позиции электронной теории, согласно которой каталитическую активность переходных металлов связывают с наличием незаполненных d-подуровней атомов металлов.

В настоящей работе изучалась активность скелетного никеля, промотированного добавками благородных металлов, при гидрировании бензола. Исследовалось влияние легирующих добавок на относительную адсорбцию продукта реакции и на состояние водорода в катализаторах. Количество вводимого металла в никель-алюминиевый сплав (50% Al) варьировалось от 1,0 до 7,0 мас.%.

На рисунке 1 представлена зависимость скорости реакции и анодного смещения потенциала при гидрировании бензола в этаноле от содержания добавки металла в сплаве.

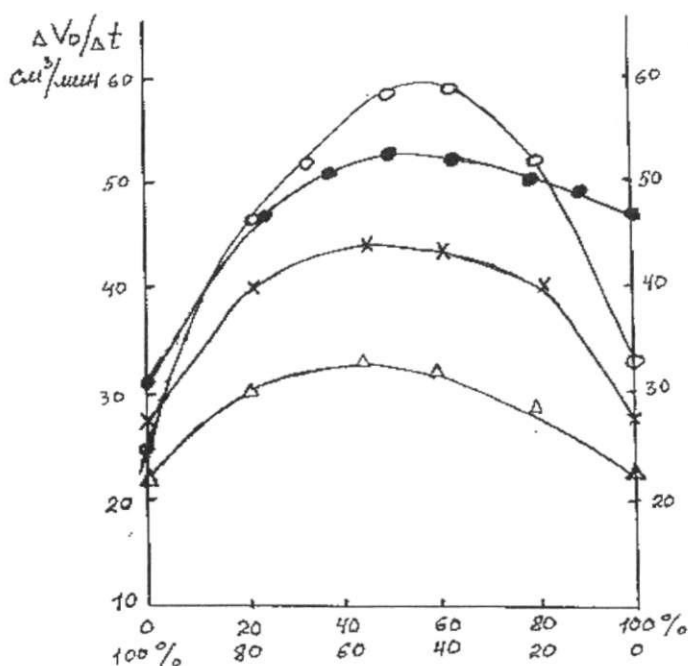


1 – никель-титан; 2 – никель-ванадий; 3 – никель-кобальт; 4 – никель-молибден

Рисунок 1- Зависимость скорости реакции и анодного смещения потенциала при гидрировании бензола в этаноле от содержания модификаторов в сплаве

Из рисунка 1 видно, что кривые зависимости скорости гидрирования бензола от содержания легирующего металла проходят через максимум, величина и расположение которого характерны для каждой группы исследованных катализаторов. На никель-титановом катализаторе при содержании Ti – 50 мас.% наблюдается максимальная скорость гидрирования бензола. На никель-ванадиевом катализаторе максимальная скорость достигается также при содержании V – 4 мас. %. При варьировании содержания молибдена в сплаве от 1 до 16 вес.% активность проходит через максимум. Добавка кобальта повышает активность при гидрировании бензола примерно в 1,7 раза. Наибольшая скорость гидрирования бензола наблюдается на никель-кобальтовом катализаторе.

Исследованные металлы образуют с никелем ограниченные твердые растворы. Параметр кристаллической решетки твердого раствора никеля с титаном, молибденом, ванадием и кобальтом увеличивается с ростом концентрации растворенного металла от 3,5/68 Å для чистого никеля до 3,58 Å в системе Ni-Co; в системе Ni-Ti до 3,558 Å, в системе Ni-Mo до 3,538 Å. Из данных видно, что параметр решетки твердого раствора изменяется в сторону размеров, благоприятных для активации водорода. Поскольку способность активировать водород определяется постоянной решетки и степенью незаполненности d-слоя, то введение этих добавок к скелетному никелю повышает способность катализатора воспроизводить активный водород. С целью исследования влияния природы растворителя в зависимости от свойств используемого катализатора изучалось гидрирование бензола в различных растворителях. На рисунке 2 представлена зависимость скорости гидрирования бензола при температуре 50° С на никель-кобальтовом катализаторе.



О - этанол; • - метанол; х - н-бутанол; Δ - вода (дистиллированная)

Рисунок 2 - Влияние природы растворителя на скорость реакции при температуре 50°C на активность никель-кобальтового катализатора

Из рисунка 2 видно, что наибольшая скорость реакции наблюдается при использовании в качестве растворителей этанола и метанола. Наименьшая скорость наблюдается в воде (дистиллированной).

Таким образом, роль растворителя в исследованных реакциях заключается главным образом в перераспределении гидрируемых молекул и продуктов реакции между поверхностью катализаторов и раствором, но природа катализатора и его адсорбционные свойства обуславливают влияние растворителя на скорость реакции. Это также можно связать с различным изменением адсорбции бензола и водорода при адсорбции растворителя, а также влиянием растворителя на соотношение бензол-водород на поверхность катализатора, что связано с изменением лимитирующей стадии реакции.

Отсюда можно сделать вывод, что лимитирующей стадией каталитического или электронного процесса является активация водорода и изменение химического состава катализатора, которая влияет на кинетику гидрирования бензола. В реакции парофазного гидрирования бензола в проточной установке активность никель-титановых, никель-ванадиевых, никель-молибденовых и никель-кобальтовых катализаторов, отнесенная к 1г катализатора проходит через небольшой максимум при содержании 1-8% модификаторов [5,6].

Таким образом, легирующие добавки изменяют подвижность водорода на поверхности изученных контактов, а также вызывают изменение распределения исходного соединения и продукта реакции между жидкой и адсорбированной фазами.

Литература

- 1 Киперман С.Л. Научные основы подбора катализаторов. - М.: Наука, 1966.-С. 107-110.
- 2 Фасман А.Б., Сокольский Д.В. Химия и химическая технология. Т.3-4.- 1966.- С. 260-265.
- 3 Любарский Г.Д., Авдеева Л.Б. //Кинетика и катализ. - М.- Т.3, №1.-1967.- С.123-125.

- 4 Баландин А.А. Мультиплетная теория катализа. Ч.1, 2.- М.: Изд-во МГУ, 1964. -С.224.
- 5 Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. -Алма-Ата, 1970. - С.167.
- 6 Темкин О.Н. //Кинетика и катализ.-М.,1975.- Вып.2.-С.205-210.

Қорытынды

Химиялық өндірісінде органикалық гидрогенизациясында никель қанқасын (скелетный) өте мол қолданады. Бензолды гидрлеуде никель катализатордың активтілігін, селективтілігін және тұрақтылығын күшейту үшін титан, молибден, кобальтпен модификацияланған. Зерттеу нәтижесінде бензолды гидрлеу процесінде молибден, титан модификаторларымен салыстырғанда никель-кобальт катализаторы өте жоғары тұрақтылығын (стабильность), селективтілігін және активтілігін көрсеткен.

Summary

In the chemical industry at catalyst gidrogenization organic connections wide the nickel catalyst is used. For increase of stability, activity and selectivity of hydrogenation of benzene the nickel catalyst modified the titan, molibden and cobalt. As a result of experimental data it is filled, that nickel-cobalt the catalyst is stable, selective, active in comparison with nickel-skeletal the catalyst at benzene hydrogenation.