

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НА ХАРАКТЕР АДСОРБЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С ПОВЕРХНОСТЬЮ КАТАЛИЗАТОРОВ

Калашникова А.А., Ясьян Ю.П.,

Коваленко А.Н., Калашникова Л.И.

Кубанский государственный технологический университет

Краснодар, Россия

Для управления сложными каталитическими реакциями гидрирования углеводородов, широко применяемом в химическом синтезе и производстве, необходимо иметь как можно более полное представление о механизме их протекания и природе взаимодействия реагирующих компонентов, в частности водорода, с поверхностью катализатора. Решению этой задачи в значительной степени способствуют исследования по изучению закономерностей, характеризующих состояние и поведение адсорбированного катализаторами водорода, который является одним из участников каталитического акта.

В данной работе представлены результаты изучения характера перераспределения адсорбированного водорода для различных видов катализаторов и в зависимости от температуры реакции восстановления. Термодесорбционные измерения проводили в атмосфере аргона для трех наиболее распространенных видов катализаторов гидрирования: 1) платиновая чернь, 2) палладиевая чернь, 3) никель-скелетный.

Установленное отличие между термодесорбционными кривыми для исследуемых видов катализаторов заключалось в положении и величине пиков. Так, водород из никель-скелетного катализатора выделялся непрерывно при температуре от 20 до 750 °С, но с различной скоростью, максимальной в области 150-170 и 370 °С. Согласно принятым представлениям, полученные данные свидетельствуют о наличии у никель-скелетного катализатора двух форм связи водорода с поверхностью. На катализаторе из платиновой черни, по сравнению с никель-скелетным, пики десорбции водорода смещены по координате температуры вправо, в область более высоких температур. Следовательно, энергия связи адсорбированного водорода на катализаторе из платиновой черни выше, чем на никель-скелетном. В опытах с палладиевым катализатором сила сорбционного взаимодействия водорода с поверхностью имела промежуточное значение. Как показали дальнейшие опыты по гидрированию различных классов соединений, от силы сорбционного взаимодействия водорода с поверхностью, в свою очередь, напрямую зависела гидрирующая активность катализаторов по насыщению и восстановлению определенных групп и видов химической связи.

Исследования влияния температуры восстановления катализатора на изменения характера перераспределения адсорбированного водорода проводились на никель-скелетном катализаторе, содержащем растворенный и поверхностно-активный водород, сорбируемый поверхностью при выщелачивании носителя. Термодесорбционным измерениям подвергали исходный никель-скелетный катализатор и модифицированный путем выщелачивания и дополнительного восстановления в атмосфере водорода при температуре в диапазоне от 100 до 500 °С. Установлено, что имевший место у исходного никель-скелетного катализатора второй пик на графике термодесорбции при повышении температуры восстановления до 350 и 500 °С смещается в область высоких температур. Полученные данные свидетельствуют о том, что поверхность катализатора, восстановленного при 500 °С, по-видимому, обладает более «энергетически неоднородным рельефом» с неоднородносорбированным водородом. Наблюдаемое явление можно объяснить переориентацией граней никеля под влиянием тепловой обработки катализатора.

С целью определения влияния сорбционного взаимодействия водорода с поверхностью катализатора в зависимости от температурных условий восстановления на гидрирующую активность катализатора, была использована реакция гидрирования фурфурола. Как известно, гидрирование фурфурола протекает с промежуточным образованием фурилового спирта, ди- и тетрагидрофурилового спирта. В данной работе было установлено, что на термомодифицированных никель-скелетных катализаторах значительно возрастает селективность по фурилового спирта, а процесс образования промежуточных продуктов ди- и тетрагидрофурилового спирта снижается. На скелетном никелевом катализаторе, обработанном при 500 °С, был получен наибольший выход фурилового спирта. Следовательно, термомодификация никель-скелетного катализатора при температуре 500 °С способствует образованию энергетически однородного по адсорбированным свойствам водорода, что способствует протеканию основной реакции получения фурилового спирта. (4080+289=4369).