



Научная статья

УДК 544.478.6, 544.476.2

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-4-66-73

ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ 4-НИТРОФЕНОЛЯТА НАТРИЯ В УСЛОВИЯХ ЧАСТИЧНОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Д. А. Прозоров, А. В. Афинеевский, Е. А. Покровская, К. А. Никитин, Р. Ф. Шеханов

Дмитрий Алексеевич Прозоров, д.х.н.; Андрей Владимирович Афинеевский, к.х.н.; Елизавета Александровна Покровская, к.х.н.; Кирилл Андреевич Никитин, младший научный сотрудник; Руслан Феликсович Шеханов, д.т.н.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

prozorovda@mail.ru, afineevskiy@mail.ru, lispokr@yandex.ru, kirillnikitin09@gmail.com, ruslanfelix@yandex.ru

Ключевые слова: скелетный никелевый катализатор, 4-нитрофенолят натрия, дезактивация катализатора, жидкофазная гидрогенизация, каталитический яд, $TON^{дезакт}$, TON

Аннотация. В работе исследована активность скелетного никелевого катализатора при его частичной контролируемой дезактивации в реакции жидкофазного гидрирования 4-нитрофенолята натрия. Реакцию проводили в водных растворах гидроксида натрия при температуре 303 К и атмосферном давлении водорода в реакторе периодического действия. В качестве дезактивирующего агента использовали водный раствор сульфида натрия с рН равной водородному показателю растворителя в реакторе. Для оценки характера дезактивации катализатора использовали методику Бартоломью К.Г. С помощью этой методики также определено количество активных атомов никеля, блокируемых одним сульфид-ионом. В качестве параметра, показывающего устойчивость катализатора к дезактивации, предложен $TON^{дезакт}$. Впервые предложен метод расчета значений $TON^{дезакт}$ для каталитических систем жидкофазного гидрирования в условиях дезактивации каталитическими ядами. Установлено, что в 0,01 М NaOH начальное падение активности связано со снижением каталитических свойств активных центров, однако впоследствии активность отдельных центров остается стабильной, а снижение общей активности катализатора происходит за счет их пропорционального блокирования, что приводит к селективному характеру дезактивации по Бартоломью К.Г. В 0,1 М NaOH яд пропорционально выводит активные центры из зоны реакции, что приводит к неселективному характеру отравления. Кинетические закономерности объяснены накоплением на поверхности катализатора различных полупродуктов при разных концентрациях введенного сульфид-иона. Показано, что при введении малых количеств каталитического яда скорость реакции и абсолютная активность могут незначительно увеличиваться, однако при дальнейшем увеличении концентрации сульфид-иона активность катализатора безвозвратно теряется.

Для цитирования:

Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Покровская Е.А., Никитин К.А., Шеханов Р.Ф. Жидкофазное гидрирование 4-нитрофенолята натрия в условиях частичной дезактивации никелевого катализатора // От химии к технологии шаг за шагом. 2024. Т. 5, вып. 4. С. 66-73
URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5563/view>



Введение

Активность и селективность гетерогенных катализаторов, используемых в реакциях жидкофазного гидрирования, определяется наличием на их поверхности различных форм адсорбированного водорода, которые обладают разной реакционной способностью по отношению к органическим соединениям [1-3]. Однако оценка влияния реакционной способности этих форм водорода на селективность и скорость реакции основывается на общих предположениях и косвенных данных. К настоящему времени исследования, направленные на выявление параметров реакционной способности различных форм адсорбированного водорода, в литературе освещены слабо. Ряд работ подтверждает наличие равновесия между различными формами водорода на поверхности катализатора, а их содержание предлагается регулировать изменением состава растворителя [1-2]. Можно предположить, что значимое проявление этих эффектов можно достичь при использовании каталитических ядов.

Для оценки общей скорости реакции в методе региональных скоростей необходимо суммировать скорости процессов на различных типах активных центров поверхности катализатора. Для корректного согласования данных адсорбции и скорости реакции требуется учитывать количество водорода, адсорбированного на различных активных центрах. Этот подход используется для определения реакционной способности адсорбированного водорода, в том числе в реакциях гидрирования на скелетном никеле [4]. На последнем, например, водород может адсорбироваться в трех формах: двух атомарных и одной молекулярной [1-5].

В работе [5] для создания катализаторов с различными количествами адсорбированного водорода использовали метод химического обезводороживания. Однако этот метод осложнен невозможностью прямого измерения количества выделяющегося водорода традиционными волюмометрическими методами, так как водород, контактирующий с поверхностью заранее обезводороженного катализатора, заполняет пористое пространство металла до характерной для этой реакции степени заполнения. Для определения скорости процесса было использовано адсорбционно-калориметрическое титрование, что создает дополнительные сложности в интерпретации результатов.

В ряде исследований [2, 4] предложено использовать контролируруемую частичную дезактивацию катализаторов с помощью каталитических ядов для изменения равновесия количества адсорбированного водорода и создания каталитических систем с заданными параметрами активности и селективности. Для успешного применения каталитических ядов (дезактивирующих агентов) с этой целью необходимо соблюдение нескольких условий:

- каталитический яд должен необратимо взаимодействовать с активными центрами катализатора;
- химический состав катализатора не должен изменяться под воздействием яда, изменению подлежит только количество активных центров;
- влияние растворителя на кинетические параметры реакции гидрирования не должно изменяться при добавлении каталитического яда.



В качестве параметров каталитической активности катализаторов при частичной дезактивации предлагается использовать скорость реакции нулевого порядка по гидрируемому соединению и/или наблюдаемые константы скорости при низких степенях превращения, при условии отсутствия внешнедиффузионного торможения. В таких условиях скорость реакции на начальном этапе будет зависеть только от реакционной способности водорода, адсорбированного различными активными центрами поверхности катализатора.

Сульфид натрия был выбран в качестве дезактивирующего агента, так как соединения серы (S^{2-}) являются одними из наиболее эффективных каталитических ядов, существенно снижающих скорость гидрирования. Известно [6, 7], что атомы серы могут изменять равновесие между формами адсорбированного водорода на поверхности катализатора, по-разному блокируя активные центры и влияя на активность скелетного никеля в реакциях гидрирования нитросоединений.

Целью работы являлось установление влияния частичной контролируемой дезактивации сульфид-ионом на кинетические закономерности жидкофазного восстановления 4-нитрофенолята натрия, а также разработка подхода к расчету величины $TON^{дезакт}$, характеризующей катализатор к процессу дезактивации.

Экспериментальная часть

В качестве катализатора использовался традиционный скелетный никелевый катализатор, полученный обработкой никель-алюминиевого сплава водным раствором гидроксида натрия по известной методике [8, 9]. Средний радиус частиц катализатора составлял 4,8 мкм, удельная поверхность – 90 ± 2 м²/г, пористость – $0,5 \pm 0,05$ см³/см³.

Кинетику реакции гидрирования модельного соединения исследовали статическим методом в герметичном жидкофазном реакторе, который позволял измерять количество поглощенного водорода волюмометрическим способом. Скорость вращения мешалки составляла 2500 об/мин, что исключало влияние внешнего массопереноса на кинетические параметры. В отдельных опытах было установлено, что при размере частиц менее 5 мкм влияние внутреннего массопереноса на кинетику реакции минимизируется.

Восстановление ароматических нитросоединений водородом протекает по сложным стехиометрическим схемам, в которых возможны различные направления реакции и образование промежуточных соединений. Наиболее детально схема восстановления замещенных нитробензолов при каталитическом процессе описана в работах Шмониной В.П. [10] и Гелдера Е.А. [11]. Различия в промежуточных соединениях, описанных в этих исследованиях, вероятно, связаны с различиями условий экспериментов. В качестве модельного соединения, содержащего нитрогруппу, использовали 4-нитрофенолят натрия, поскольку при его жидкофазном восстановлении промежуточные и побочные продукты в растворе практически не образуются [12].

Проверку гидрогенизата проводили с использованием газового хроматографа Кристаллюкс-4000М с пламенно-ионизационным детектором. Применяли капиллярную колонку TRB-PETROL (100 м × 0,25 мм × 0,5 мкм, 100 % диметилполисилоксан). Программа анализа: время анализа – 120 мин, начальная температура колонны – 35 °С



(15 мин), программируемый нагрев до 150 °С со скоростью 5 °С/мин, затем до 250 °С в оставшееся время анализа. Температура детектора – 270 °С, испарителя – 270 °С. Объем пробы для анализа – 0,4 мкл.

Частичную контролируруемую дезактивацию катализатора проводили методом титрования по ранее разработанной методике [4]. В качестве каталитического яда использовали сульфид натрия. Концентрацию ионов S²⁻ определяли прямым потенциометрическим методом. Измерения ЭДС проводились с использованием ионоселективного электрода, а в качестве электрода сравнения применяли насыщенный хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-1МЗ.

В прикладных исследованиях, посвященных жидкофазному гидрированию различных классов органических соединений, активность катализатора чаще всего оценивается по скорости реакции на начальном этапе (при степени превращения менее 0,05) [1, 2, 4, 6, 7]. Предполагается, что на этом этапе в реакционной системе не успевают накапливаться промежуточные и конечные продукты, способные повлиять на скорость реакции и поверхность катализатора. Расчет абсолютной активности (*TOF*, ур. 4-6) для реальных многокомпонентных каталитических систем, особенно в условиях частичной дезактивации катализатора, имеет свои особенности, так как структура поверхности катализатора изменяется в процессе выхода на рабочий режим, проведения реакции и дезактивации [13].

Уравнения, применяемые для оценки кинетики реакции:

$$r = \frac{1}{m_{\text{cat}}} \frac{dV(\text{H}_2)}{d\tau} = \left[\frac{\text{см}^3}{\text{с} \cdot \text{г}} \right], \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{V_{\tau}(\text{H}_2)}{\sum_{\tau=0}^{\tau=\infty} V(\text{H}_2)} = [\text{доли единицы}], \quad (2)$$

$$A = r_{\alpha \leq 0,05} = \left[\frac{\text{см}^3}{\text{с} \cdot \text{г}} \right], \quad (3)$$

$$TOF = \frac{N_{\text{мол}}}{N_{\text{ак}} \cdot \tau} = \left[\frac{1}{\text{с}} \right], \quad (4)$$

$$TOF = \frac{1}{m_{\text{cat}}} \cdot \left(\frac{dV(\text{H}_2)}{d\tau} \right)_{\text{max}} \cdot \frac{N_A}{N_{\text{ак}}^{\text{НОРМ}} \cdot 1000V_m} = \left[\frac{1}{\text{с}} \right], \quad (5)$$

$$TOF \approx A \frac{N_A}{1000V_m S_{\text{уд}} \cdot N_{\text{Ni}}^{1\text{M}^2} \cdot \varepsilon} = \left[\frac{1}{\text{с}} \right], \quad (6)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{N_A \cdot K_{\text{S-Ni}}}{S_{\text{уд}} \cdot N_{\text{Ni}}^{1\text{M}^2}} \cdot n(\text{Na}_2\text{S}) = 1 - \frac{n(\text{Na}_2\text{S})}{n_{\text{max}}(\text{Na}_2\text{S})} = [\text{доли единицы}], \quad (7)$$

$$TON = \frac{TOF \cdot t_{1/2}}{\text{Ln}2}, \quad (8)$$

$$TON_{\text{дезакт}} = \frac{TOF_{\text{кат}^0}}{k_{\text{Б}}}, \quad (9)$$

где: N_A – число Авогадро ($6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹); V_m – молярный объем газа (для водорода $V_m = 22,43$ дм³/моль, $K_{\text{S-Ni}}$ показывает, сколько активных атомов никеля блокирует один атом серы, α – степень превращения, r – скорость реакции, m_{cat} – масса катализатора, $V(\text{H}_2)$ – количество поглощенного водорода, τ – время реакции, $\tau_{1/2}$ – время, за которое достигается $\alpha = 0,5$, A – активность катализатора, ε – доля незаблокированных



каталитическим ядом активных центров, $S_{уд}$ – удельная площадь поверхности, $n(\text{Na}_2\text{S})$ – количество моль сульфида натрия на один грамм катализатора, $n_{\max}(\text{Na}_2\text{S})$ – минимальное количество сульфида натрия, при котором активность катализатора падает до нуля, N_A – количество активных атомов никеля на 1 квадратном метре поверхности катализатора, $N_{\text{мол}}$ – количество молекул реагента, реагирующих за единицу времени (τ) на активных центрах катализатора, количеством равным $N_{\text{акт}}$, $N_{\text{ак}}$ – количество активных центров на одном грамме катализатора, TON – устойчивость работы катализатора (количество циклов работы одного активного центра катализатора), $TON_{\text{дезакт}}$ – устойчивость катализатора к дезактивации.

Основная часть

В работе экспериментально изучены кинетические закономерности восстановления 4-нитрофенолята натрия на скелетном никелевом катализаторе в водных растворах гидроксида натрия при частичной дезактивации. Результат обработки экспериментальных данных по уравнениям 1 и 2 представлен на рис. 1. Изучение влияния растворителя на кинетику гидрогенизации замещенных нитробензолов представлено в исследовании [14]. Влияние концентрации NaOH на кинетику гидрирования связано с изменением характера реакции. В нейтральной среде процесс идет по гидрогенизационному пути, без накопления побочных продуктов, тогда как в щелочной среде активируются конденсационные процессы, что приводит к накоплению неполных продуктов восстановления – азокси- и азофенолов, что и объясняет скачки активности (рис. 1). Таким образом, кинетические закономерности гидрирования 4-нитрофенолята натрия объясняются изменением скорости отдельных стадий восстановления нитрогруппы. Из вышесказанного можно заключить, что избыток промежуточных продуктов, как и сульфид-ионы, блокирует катализатор, усиливая действие каталитического яда. В результате в растворителе 0,01 М NaOH реакция прекращается при введении 0,21 ммоль Na_2S на 1 г катализатора, а в 0,1 М NaOH – при 0,15 ммоль Na_2S на 1 г катализатора.

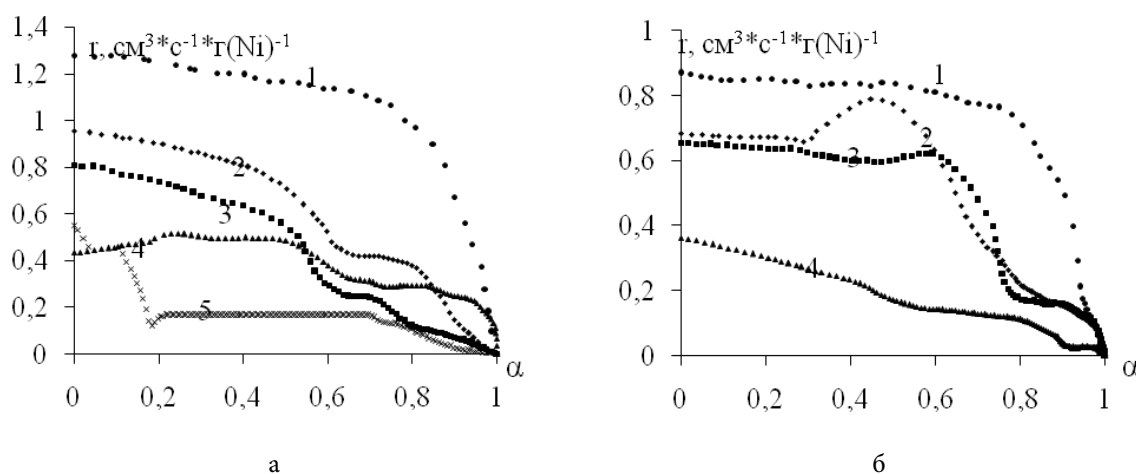


Рис. 1. Скорости реакции жидкофазного гидрирования 4-нитрофенолята натрия в водном растворе гидроксида натрия: а) 0,01 М; б) 0,1 М с концентрациями сульфида натрия, ммоль (Na_2S) / г кт: 1-0; 2-0,025; 3-0,050; 4-0,100; 5-0,15.



На рис. 2а представлены зависимости, характеризующие устойчивость катализатора к дезактивации в разных растворителях. В работе [2] была показана применимость методики оценки дезактивации катализатора, предложенной Бартоломью К.Г., для жидкофазного гидрирования. Графическое отображение этого подхода представлено на рис. 2б.

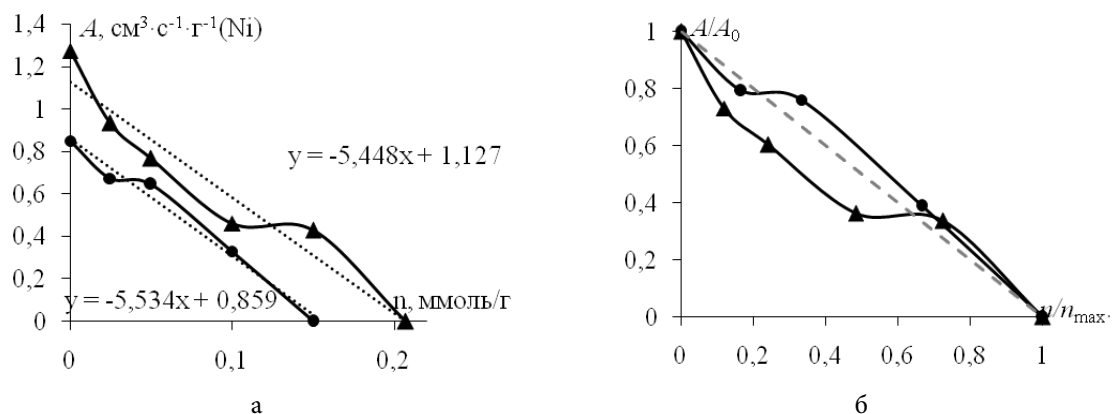


Рис. 2. Активность катализатора в реакции гидрирования 4-нитрофенолята натрия в водном растворе с NaOH: ▲ — 0,01 М; ● — 0,1 М; при разном содержании Na₂S, а) в абсолютных, б) в относительных единицах (где A₀ — активность недеактивированного катализатора, n_{max} — количество сульфида натрия, при котором полностью теряется активность катализатора).

По данным рис. 2 можно определить модуль тангенса угла наклона линии тренда, необходимый для расчета $TON_{дезакт}$ (см. уравнения на рис. 2). Согласно литературным данным [3, 7], на поверхности скелетного никеля может находиться от $1,14 \cdot 10^{19}$ до $1,86 \cdot 10^{19}$ атомов/м² в зависимости от кристаллографической ориентации. Таким образом на одном грамме катализатора, исследованного в данной работе, находится $1,35 \cdot 10^{22}$ атомов активного никеля, которые полностью блокируются до потери активности $1,25 \cdot 10^{20}$ сульфид ионами в 0,01 М NaOH или $9,03 \cdot 10^{19}$ сульфид ионами в 0,1 М NaOH. Отсюда следует, в 0,01 М NaOH один сульфид ион блокирует 10,8 активных атомов никеля, а в 0,1 М NaOH один сульфид ион блокирует 15,0 активных атомов никеля.

Кислотность среды также влияет на этот процесс: при 0,01 М NaOH характер блокирования – селективный, а при 0,1 М – неселективный (см. рис. 2б).

В табл. 1 сведены кинетические данные по восстановлению 4-нитрофенолята натрия на скелетном никелевом катализаторе в водных растворах гидроксида натрия при частичной дезактивации.

Таблица 1. Кинетические параметры активности скелетного никелевого катализатора в реакции восстановления 4-нитрофенолята натрия в водных растворах NaOH.

n(Na ₂ S), ммоль/г кат.	Концентрация раствора гидроксида натрия							
	0,01М				0,1М			
	A*	TOF, 100c ⁻¹	K _{S-Ni}	TON _{дезакт}	A*	TOF, 100c ⁻¹	K _{S-Ni}	TON _{дезакт}
0	1,27±0,06	1,1	10,8	0,043	0,85±0,04	0,4	15,0	0,016
0,025	0,93±0,05	0,4			0,67±0,03	0,2		
0,05	0,77±0,04	0,4			0,65±0,03	0,2		
0,1	0,46±0,02	0,5			0,33±0,02	0,4		
0,15	0,43±0,02	0,5			0	-		
0,2	0	-			0	-		

* [см³·с⁻¹·г⁻¹(Ni)]



Полученные данные численно подтверждают, что катализатор в 0,01М NaOH оказывается более устойчив к дезактивации, чем в 0,1 М.

Выводы и рекомендации

В работе исследована активность скелетного никелевого катализатора в реакции жидкофазного гидрирования 4-нитрофенолята натрия при условиях частичной контролируемой дезактивации. Установлено, что один сульфид-ион выводит из зоны реакции атомы никеля в количестве 10,8 при концентрации 0,01 М NaOH и 15,0 при концентрации 0,1 М NaOH. При введении сульфида натрия абсолютная активность катализатора снижается в 2-2,5 раза, однако дальнейшее увеличение концентрации каталитического яда не приводит к значительному изменению значения *TOF*.

Предложен метод расчета показателя $TON_{\text{дезакт}}$, характеризующего устойчивость катализатора к дезактивации его ядом. В сочетании с подходом, предложенным Бартоломью, величина $TON_{\text{дезакт}}$ позволяет более полно описать механизм дезактивации катализатора. Показано, что кислотность среды оказывает значительное влияние на характер дезактивации: при содержании NaOH 0,01 М процесс протекает селективно, а при концентрации 0,1 М NaOH – неселективно.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004). План работ согласован с НИР Научного совета РАН по физической химии на 2024.

Список источников

1. Kunin A.V., Pyin A.A., Morozov L.N., Smirnov N.N., Nikiforova T.E., Prozorov D.A., Rumyantsev R.N., Afinevskiy A.V., Borisova O.A., Grishin I.S., Veres K.A., Kurnikova A.A., Gabrin V.A., Gordina N.E. Catalysts and adsorbents for conversion of natural gas, fertilizers production, purification of technological liquids // *ChemChemTech*. 2023. V. 66, No. 7. P. 132-150. DOI 10.6060/ivkkt.20236607.6849j.
2. Afinevsky A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Yu., Gordina N.E. Adsorption-catalytic deformation in the synthesis of hydrogenation catalysts // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2023. V. 59, No. 1. P. 1-6. DOI 10.31857/S0044185622700012.
3. Черданцев Ю.П., Чернов И.П., Тюрин Ю.И. Методы исследования систем металл-водород. Томск: «Изд-во: ТПУ», 2008. 286 с.
4. Lukin M.V., Prozorov D.A., Ulitin M.V., Vdovin Yu.A. Controlled deactivation of a skeletal nickel catalyst with sodium silfide in liquid-phase hydrogenation reactions // *Kinetics and Catalysis*. 2013. V. 54, No. 4. P. 412-419. DOI: 10.1134/S0023158413040101.
5. Клячко А.Л. Теплота адсорбции на поверхности с дискретной неоднородностью // *Кинетика и катализ*. 1978. Т.19, № 5. С.1218-1223.
6. Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов: математические модели и их применение. М.: «Наука», 2001. 335 с.
7. Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. Алма-Ата: «Наука», 1979. 436 с.
8. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978. 485 с.
9. Пат. РФ 2669201 / Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Никитин К.А., Сухачев Я.П., Челышева М.Д. Опубл. 2018.
10. Шмони́на В.П., Середенко В.В., Кулажанов К.С. Влияние заместителей на кинетику восстановления нитрогруппы в ароматических соединениях в условиях гетерогенно-каталитического превращения // *Журн. общей химии*. 1974. Вып. 4. С. 346-355.



11. Gelder E.A., Jackson S.D., Lok C.M. The hydrogenation of nitrobenzene to aniline: a new mechanism // *Chem. Commun.* 2005. No. 4. P. 522-524.
12. Afineevsky A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Yu., Gordina N.E. Effect of adsorption-catalytic deformation and partial deactivation on the determination of the absolute activity of a liquid phase hydrogenation catalyst // *Fine Chemical Technologies.* 2023. V. 18, No. 4. P. 341–354. DOI: 10.32362/2410-6593-2023-18-4-341-354.
13. Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Князев А.В., Лукин М.В., Осадчая Т.Ю., Румянцев Р.Н. Каталитические свойства и дезактивация скелетного никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации. Казань: «Бук», 2018. 316 с.
14. Койфман О.И., Барбов А.В., Гостикин В.П., Комаров А.А., Лефедова О.В., Меркин А.А., Немцева М.П., Романенко Ю.Е., Улитин М.В., Шаронов Н.Ю. Теория и практика процессов жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов. М.: Красанд. 2016. 528 с.

Поступила в редакцию 21.10.2024

Одобрена после рецензирования 28.10.2024

Принята к опубликованию 19.11.2024