

На правах рукописи



Холодкова Наталья Витальевна

**АКТИВНОСТЬ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иваново 2003

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии
Ивановского государственного химико-технологического университета.

Научный руководитель –

кандидат химических наук, доцент

Базанова Ира Наумовна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Клюев Михаил Васильевич

кандидат химических наук,

старший научный сотрудник

Портной Валерий Кимович

Ведущая организация –

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва

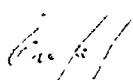
Защита состоится "22" сентября 2003 г. на заседании
диссертационного совета К.212.063.01 в Ивановском государственном
химико-технологическом университете по адресу:

153460, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ивановского
государственного химико-технологического университета.

Автореферат разослан "18" августа 2003 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Егорова Е.В.

2003-А
12966

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В настоящее время широкое применение в химической, нефтехимической, пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности благодаря высокой активности, технологичности и сравнительно низкой стоимости находят скелетные никелевые катализаторы. Они проявляют высокую активность и избирательность в реакциях гидрирования непредельных, гетероциклических, галогенсодержащих и серосодержащих соединений, карбоксильной и карбонильной групп, нитро-, нитрозо-, азо- и аминосоединений, восстановления эфиров, органических пероксидов и жиров. Скелетные никелевые катализаторы применяются в реакциях изомеризации, дегидрирования, окисления, дегидратации и аминирования.

Традиционным методом приготовления прекурсоров для скелетных никелевых катализаторов служит пирометаллургическое сплавление компонентов в высокочастотных печах. В последние годы интерес многих исследователей привлекает альтернативный метод получения никель-алюминиевых интерметаллидов – механохимический синтез. Механическое сплавление, как безотходный и ресурсосберегающий метод, является наиболее перспективным способом синтеза метастабильных твердых растворов, проявляющих повышенную реакционную способность.

Механохимический метод позволяет широко варьировать состав и дисперсность, вводить присадки и, тем самым, влиять на структуру, фазовый состав сплавов-прекурсоров и, как следствие, на каталитические свойства контактов, полученных на их основе. Таким образом, механохимическая активация является частью технологии получения катализаторов нового поколения. Однако для разработки таких катализаторов необходимо исследовать их структурные, адсорбционные и каталитические свойства, найти возможные связи между ними. Данные об этом в литературе отсутствуют, что препятствует развитию теории механохимического синтеза катализаторов и разработке технологий с их использованием. В связи с этим исследование физико-химических свойств исходных сплавов и влияния их на активность катализаторов в реакциях жидкофазной гидрогенизации является актуальной задачей.



Цель работы заключалась в исследовании структурных характеристик двух- и трехкомпонентных сплавов на основе никеля и алюминия, полученных из них катализаторов и активности катализаторов в реакциях жидкофазной гетерогенно-каталитической гидрогенизации.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие экспериментальные и теоретические задачи:

- определить структуру и фазовый состав сплавов, параметры кристаллической решетки и ее дефектность;
- определить структуру, размер частиц, удельную поверхность металла и активность катализаторов в модельных и технологически значимых реакциях жидкофазного гидрирования;
- установить связь физико-химических и каталитических свойств образцов.

Научная новизна работы заключается в следующем.

Показано, что наблюдаемые скорости гидрирования на механохимическом катализаторе в 1.5 раза выше, а удельные скорости на поверхности скелетных никелевых катализаторов, полученных из пирометаллургического и механохимического сплавов состава $Ni_{31.5}Al_{68.5}$, в реакциях гидрирования *n*-нитрофенолята натрия, малеиновокислого натрия и 4,4'-динитросгильбен-2,2'-дисульфокислоты совпадают.

Показано, что метод приготовления исходных сплавов значительно влияет на структуру и физико-химические свойства сплавов и катализаторов на их основе.

Впервые проведено систематическое исследование скелетных катализаторов из полученных механическим сплавлением трехкомпонентных систем Ni-Al-Me, где Me – Ti, Mo, Mn, V, W, в различных концентрациях. Установлено, что все используемые легирующие добавки, за исключением ванадия, образуют собственную фазу в дополнение к основной фазе NiAl (B2). Введение легирующих добавок снижает поверхность металла катализаторов, что связано с окислением поверхности. Обнаружена симбатность в зависимостях удельной поверхности металла катализаторов и размеров блоков исходных сплавов от концентрации присадки.

Использованные промоторы увеличивают активность катализаторов в реакциях гидрирования *n*-нитрофенолята натрия, малеиновокислого натрия и 4,4'-динитросгильбен-2,2'-дисульфокислоты до 2-3 раз в зависимости от концентрации

промотора. Обнаружено, что удельные скорости гидрирования *n*-нитрофенолята натрия и малеиновокислого натрия на поверхности катализаторов вне зависимости от природы промотора увеличиваются с ростом дефектности структуры исходных сплавов. Наиболее эффективным промотором в реакциях гидрирования *n*-нитрофенолята натрия и малеиновокислого натрия является металл с наименьшей энергией ионизации.

Практическая значимость работы. Полученные данные необходимы для прогнозирования каталитических свойств скелетных катализаторов и создания эффективных каталитических систем восстановления непредельных соединений. Подобраны наиболее активные катализаторы для реакций восстановления *n*-нитрофенолята натрия, малеиновокислого натрия и 4,4'-динитростильбен-2,2'-дисульфокислоты. Работа полезна специалистам в области механохимии и приготовления катализаторов гидрогенизации.

Апробация работы и публикации. По результатам работы опубликовано 2 статьи и тезисы четырех докладов. Основные положения, результаты и выводы докладывались и обсуждались на II Международной конференции по химии и химической технологии «Химия 99» (Иваново, 1999 г.), Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2002» (Москва, 2002 г.), VI Всероссийском семинаре «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции» (Плес, 2002 г.), Фестивале студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука в классическом университете» (Иваново, 2003 г.).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и библиографии. Общий объем диссертации составляет 119 страниц, включая 25 таблиц и 39 рисунков. Список литературы содержит 150 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность исследования, сформулированы цели и задачи работы, отмечена научная новизна и практическая ценность исследования.

Глава 1 содержит обзор литературы, посвященной исследованиям физико-химических свойств никель-алюминиевых сплавов и катализаторов, полученных

пирометаллургическим (ПМ) и механохимическим (МХ) методами. Особое внимание уделено особенностям реакций жидкофазной гидрогенизации на ПМ и МХ катализаторах, включая адсорбцию водорода. В этой главе рассмотрены вопросы, посвященные влиянию третьего компонента на состав и структуру Ni-Al сплава. Как следует из анализа литературных данных, физико-химические свойства МХ легированных сплавов и катализаторов мало изучены, в связи с чем и были сформулированы основные цели настоящей работы. В работах практически не разработан подход к анализу каталитических свойств как функции структуры катализаторов и их предшественников.

Глава 2 содержит характеристики использованных веществ и реактивов, методики исследований никелевых сплавов и катализаторов.

В настоящей работе для приготовления скелетных никелевых катализаторов использовали двойные сплавы состава $Ni_{31.5}Al_{68.5}$, полученные ПМ и МХ методами и тройные МХ Ni-Al-Me интерметаллиды. В качестве легирующей добавки к сплаву использовали элементы IV периода (Ti, V, Mn) и VI группы переходных металлов (Mo, W). Концентрация их в сплавах изменялась от 1.0 до 8.0 ат. %.

Структура и фазовый состав сплавов и продуктов их выщелачивания исследовались методом рентгенографического анализа (ДРОН-3М). По дифрактограммам вычислялись периоды кристаллической решетки. С помощью метода гармонического анализа формы рентгеновской линии были рассчитаны размеры блоков D и величина микродеформаций (ϵ^2)^{1/2} сплавов и катализаторов.

Радиус частиц катализаторов (R) определялся с помощью микроскопа на атомных силах Quesant Q-Score 350. Поверхность металла S_{Me} катализаторов определялась по хемосорбции тиофена.

Активность никелевых катализаторов изучалась в модельных реакциях гидрирования *n*-нитрофенолята натрия (ПНФН) и малеиновокислого натрия (МКН) в 0.01н растворе гидроксида натрия, а также в технологически значимой реакции гидрирования 4,4'-динитростильбен-2,2'-дисульфокислоты (ДНС) в среде фосфатного буферного раствора при $T = 303$ К.

В главе 3 представлены основные результаты исследований структуры и физико-химических свойств никель-алюминиевых сплавов и катализаторов на их основе.

Исследование физико-химических свойств сплавов состава $Ni_{31}Al_{68.5}$, полученных ПМ и МХ методами, показало, что их структуры заметно отличаются друг от друга (рис.1). ПМ сплавление никеля и алюминия приводит к образованию смеси интерметаллидов Ni_2Al_3 и $NiAl_3$. В сплаве, полученном МХ методом, была идентифицирована структура $NiAl$ типа В2 (CsCl), представляющая собой твердый раствор вычитания со структурными вакансиями в никелевой подрешетке, о чем свидетельствует низкая величина периода решетки (табл.1) по сравнению со значением для $NiAl$ стехиометрического состава ($a = 0.2887$ нм).

Сравнение структурных характеристик, рассчитанных методом ГАФРЛ, показало, что ПМ сплав характеризуется высоким значением размера блоков, в два раза превышающим значение D для МХ аналога, и низкой долей микродеформации (табл. 1).

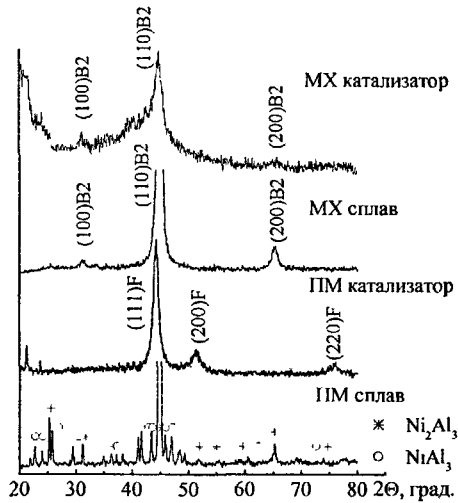


Рис. 1. Диффрактограммы ПМ и МХ сплавов и катализаторов состава $Ni_{31}Al_{68.5}$.

Структура исходного сплава оказывает существенное влияние на физико-химические свойства получаемого из него катализатора. Так, выщелачивание ПМ сплава приводит к образованию ГЦК структуры Ni при полном отсутствии оксидов никеля, алюминия и железа. В результате удаления основного количества алюминия из ПМ сплава формируется дефектная структура скелетного никеля, что подтверждается отклонением периода решетки катализатора относительно чистого

никеля (0.3547 нм и 0.3525 нм, соответственно), а также уменьшением более, чем в 2 раза размера блоков и ростом величины микродеформаций по сравнению с соответствующим сплавом (табл. 1–2). По-видимому, снижение размера блоков связано с травлением зерен с поверхности.

При выщелачивании МХ сплава структура В2 сохраняется, при этом период решетки В2 не изменяется (рис. 1). Фазы ГЦК никеля и Ni_3Al в исследованном МХ образце идентифицированы не были. Структурные характеристики у МХ объектов изменяются аналогично ПМ, но в меньшей степени.

Таблица 1

Структурные параметры МХ и ПМ сплавов

Образец	Структура	a, нм	D, нм	$(\epsilon^2)^{1/2}$, %
ПМ	Ni_2Al_3 (гекс.)	0.4065	22.3	0.10
	$NiAl_3$ (ромб.)	0.6614	25.3	0.10
МХ	$NiAl$ (В2)	0.2860	12.2	0.25

Таблица 2

Фазовый состав, структурные параметры МХ и ПМ катализаторов

Образец	Структура	a, нм	D, нм	$(\epsilon^2)^{1/2}$, %	R, мкм	S_{Me} , м ² /г
ПМ	Ni (ГЦК)	0.3547	11.0	0.32	3.53	84.0
МХ	$NiAl$ (В2)	0.2860	8.8	0.41	1.83	125.0

Таким образом, МХ синтез формирует заведомо неравновесную структуру сплава и, как следствие, катализатора. Тогда как ПМ сплав представляет собой менее дефектную систему, но неустойчивую ко взаимодействию со щелочью.

При исследовании трехкомпонентных систем существенно, каково соотношение основных компонентов сплава: никеля и алюминия. Для учета этого фактора ввели величину

$$x_{Ni} = \frac{n_{Ni}}{n_{Ni} + n_{Al}},$$

где n_{Ni} и n_{Al} – содержание никеля и алюминия в сплаве в ат. %.

Рентгенографический анализ легированных сплавов показал, что введение третьего компонента уменьшает содержание фазы $NiAl$ в сплаве за счет растворения металла в ней, и образования собственной фазы металла-добавки. В случае молибден- и вольфрамсодержащих сплавов – это фаза чистого металла, тогда как титансодержащие образцы образуют соединение $TiAl_3$. Исключением

являются сплавы, легированные ванадием и марганцем, где была обнаружена только фаза В2. Фазы VAl_3 , VO_2 , TiO_2 , а также гидроксидов и тройных соединений, обнаруживаемые, согласно литературным данным, для ПМ образцов, в МХ сплавах идентифицированы не были.

Период решетки В2 в сплаве увеличивается с ростом содержания присадки, что, по-видимому, обусловлено растворением металла-добавки в структуре В2. Более подробно влияние способа введения третьего компонента в сплав на его физико-химические свойства было исследовано в серии образцов, легированных ванадием (рис. 2). Введение ванадия в сплав как за счет алюминия, так и за счет никеля и алюминия приводит к увеличению периода решетки, тем не менее, при постоянстве параметра $x_{Ni} = 0.315$ зависимость периода решетки от концентрации ванадия проходит через максимум в 7 ат.% V, что, возможно, связано с изменением природы вакансий, занимаемых ванадием.

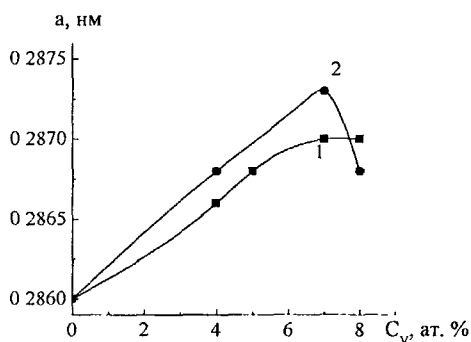


Рис. 2. Зависимость периода решетки NiAl от концентрации ванадия в сплаве. Введение ванадия в сплав: 1 — за счет алюминия; 2 — за счет никеля и алюминия при постоянном $x_{Ni} = 0.315$.

Растворение металла-добавки в структуре В2 было подтверждено зависимостью градиента периода решетки В2 относительно бинарного Ni-Al сплава Δa от атомного радиуса легирующих добавок (рис. 3). При введении за счет алюминия (кривая 1) атомы металла-добавки могут легко заполнять места алюминия, так как он имеет большой атомный радиус ($r_{Al} = 0.143$ нм), тем самым, образуются твердые растворы замещения на основе NiAl.

Иначе происходит добавление металлов в никель-алюминиевый сплав при

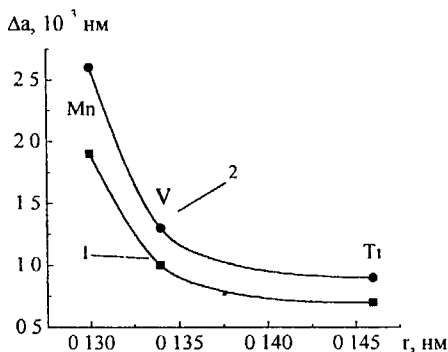


Рис. 3. Зависимость градиента периода решетки NiAl в сплавах от атомного радиуса добавок при введении 5–7 ат.% металла в сплав: 1 – за счет алюминия, 2 – за счет никеля и алюминия при постоянном $x_{Ni} = 0.315$.

постоянном значении $x_{Ni} = 0.315$. Атомы металла-добавки, скорее всего, перераспределяются между никелевой и алюминиевой подрешетками. Несмотря на то, что никель обладает низким атомным радиусом ($r_{Ni} = 0.127$ нм) по сравнению с исследуемыми металлами, замещение происходит и в его подрешетке, что, по-видимому, обусловлено наличием структурных вакансий (твердый раствор вычитания).

Введение металлов IV периода (Ti, V, Mn) показало, что при переходе от Mn к Ti градиент периода решетки NiAl уменьшается, что также наблюдается и при добавлении элементов 6 группы: период решетки падает от Mo к W. Таким образом, образование твердых растворов замещения затрудняется при введении третьего компонента с большим атомным радиусом.

Добавки Ti, Mo, V и W снижают размер блоков NiAl и увеличивают долю микродеформаций (ϵ^2)^{1/2} (рис. 4), что обусловлено замещением атомами легирующих добавок вакансий в подрешетки алюминия. Введение ванадия за счет никеля и алюминия в сплав приводит к появлению экстремальных зависимостей, что аналогично и для марганца. Это может быть связано с перераспределением атомов марганца между никелевой и алюминиевой подрешетками ввиду его малого атомного радиуса.

Выщелачивание трехкомпонентных систем не изменяет структуру получаемого катализатора, за исключением сплава, легированного марганцем.

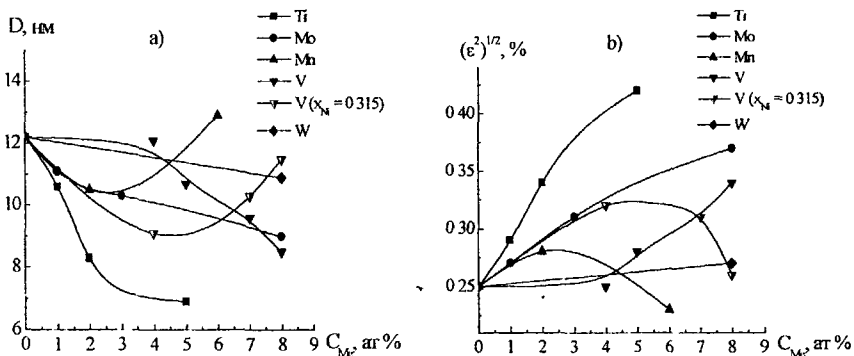


Рис. 4. Зависимость размера блоков NiAl (а) величины микродеформации (б) от концентрации легирующей добавки в сплаве.

В соответствующем катализаторе в дополнение к фазе В2 была обнаружена фаза шпинели марганца ($Mn_xAl_yO_z$), отсутствующая в сплаве. По-видимому, эта фаза образуется при выщелачивании.

Исследование двух- и трехкомпонентных никель-алюминиевых сплавов микроскопическим методом показало, что значения радиусов частиц изменяются в интервале 1.5–2.5 мкм. Данные значения в равной степени относятся и к соответствующим катализаторам, так как выщелачивание не изменяет радиус частиц. МХ катализатор из никель-алюминиевого сплава является более высокодисперсным по сравнению с ПМ аналогом (табл. 2). Форма частиц МХ катализаторов близка к сферической, тогда как частицы ПМ образца являются более вытянутыми. Исследования показали, что природа и концентрация легирующих добавок практически не влияют на размер частиц катализатора.

Главную роль в реакциях жидкофазной гидрогенизации играет поверхность металла катализатора, для ее определения использовали метод, основанный на хемосорбции тиофена. Из табл. 2 следует, что МХ катализатор состава $Ni_{31}Al_{68}$ обладает высокой поверхностью металла, в 1.5 раза превышающей значение для ПМ катализатора. Из полученных результатов, представленных на рис. 5, следует, что с ростом концентрации Ti, Mo, V и W в сплаве металлическая поверхность катализаторов уменьшается, что может быть связано, прежде всего, с окислением поверхности. В то время как для ванадия при постоянстве $x_{Ni} = 0.315$ и марганца зависимость проходит через минимум. Следовательно, замещение вакансий в

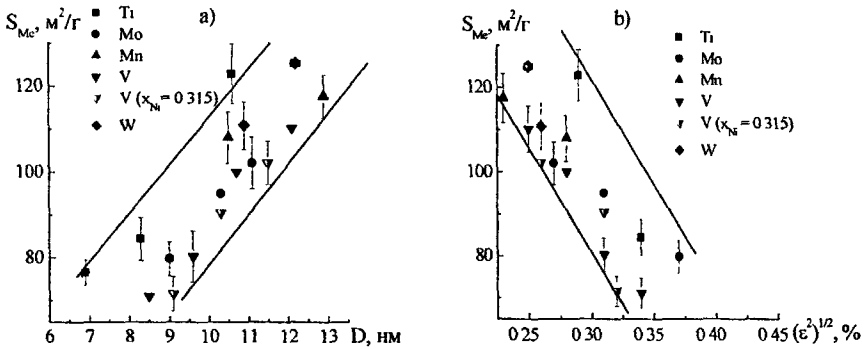


Рис. 6. Зависимость металлической поверхности катализаторов от размера блоков (а) и величины микродеформаций (б) соответствующих сплавов.

реакции на равнодоступной поверхности r_s (k_s) и степень использования поверхности катализатора f по уравнению: $f = \frac{r_n}{r_s}$.

Таблица 3

Активность катализаторов из ПМ и МХ сплавов состава $Ni_{31.5}Al_{68.5}$ в реакции гидрирования ПНФН

Метод получения сплава	$r_n \cdot 10^4$, моль/с·г	k_n , с ⁻¹	k_{ss} , с ⁻¹	f	$r_s \cdot 10^4$, моль/с·г	S_{Me} , м ² /г	$r_s^{ya} \cdot 10^6$, моль/с·м ²
ПМ	0.19	339.7	410.4	0.83	0.23	84.0	0.27
МХ	0.31	555.9	604.1	0.92	0.34	125.0	0.27

Таблица 4

Активность катализаторов из ПМ и МХ сплавов состава $Ni_{31.5}Al_{68.5}$ в реакции гидрирования МКН

Метод получения сплава	$r_n \cdot 10^4$, моль/с·г	k_n , с ⁻¹	k_{ss} , с ⁻¹	f	$r_s \cdot 10^4$, моль/с·г	S_{Me} , м ² /г	$r_s^{ya} \cdot 10^6$, моль/с·м ²
ПМ	2.0	1184.1	2202.2	0.54	3.71	84.0	4.42
МХ	2.9	1720.6	2223.7	0.77	3.75	125.0	3.00

Исследования (табл. 3–4) показали, что если судить по наблюдаемым скоростям реакции, МХ катализатор в модельных реакциях в 1.5 раза активнее, чем ПМ аналог. Однако удельные скорости на поверхности катализаторов r_s^{ya} (в расчете на единицу поверхности металла) в пределах погрешности совпадают.

В отличие от модельных реакций восстановление ДНС является более сложным процессом, протекающим через ряд промежуточных соединений, что осложняет его использование для получения кинетической характеристики катализаторов. Методами УФ, ИК, ЯМР спектроскопий и элементного анализа было установлено, что одним из основных промежуточных продуктов каталитического восстановления ДНС является аналог красителя «Прямой желтый «К», что позволило уточнить схему гидрогенизации ДНС. Подробная схема приведена в экспериментальной части диссертации. Активность катализаторов характеризовали начальной наблюдаемой скоростью реакции.

Исследование каталитических свойств образцов в реакции гидрирования ДНС показало (табл. 5), что МХ катализатор проявляет высокие скорости гидрирования как при учете внутридиффузионного торможения, так и активной поверхности никелевых катализаторов.

Таблица 5

Активность катализаторов из ПМ и МХ сплавов состава $Ni_{31}Al_{68}$ в реакции гидрирования ДНС

Метод получения сплава	$r_n \cdot 10^4$, моль/с·г	k_{in} , с ⁻¹	k_{ex} , с ⁻¹	f	$r_s \cdot 10^4$, моль/с·г	$S_{Mес}$, м ² /г	$r_s^{yx} \cdot 10^6$, моль/с·м ²
ПМ	0.32	189.7	222.3	0.85	0.37	84.0	0.44
МХ	0.57	335.3	361.5	0.93	0.61	125.0	0.49

Таким образом, несмотря на различную структуру и физико-химические свойства исходных никель-алюминиевых ПМ и МХ сплавов, активность полученных на их основе катализаторов в реакциях гидрирования ПНФН, МКН и ДНС с учетом внутридиффузионного торможения и в расчете на единицу поверхности металла катализатора совпадает.

Тем не менее, введение третьего компонента в МХ сплав приводит к получению более активных катализаторов по сравнению с ПМ образцами (табл. 6). Так, из рис. 7 следует, что все вводимые добавки оказывают промотирующее действие на активность катализаторов, за исключением вольфрама, введение которого снижает активность катализатора в реакциях как восстановления ПНФН, так и гидрирования МКН. Наиболее эффективными добавками являются ванадий в количестве 4–7 ат.% и титан 1 и 5 ат.% для обеих реакций.

Влияние метода получения исходных сплавов на активности катализаторов на их основе

Состав сплава	Способ получения	$r_{\text{H}}(\text{ПНФН}) \cdot 10^4$, моль/с·г	$r_{\text{H}}(\text{МКН}) \cdot 10^4$, моль/с·г
$\text{Ni}_{31.5}\text{Al}_{67.5}\text{Ti}_{1.0}$	ПМ [1]	0.24	1.41
	МХ	0.54	3.31
$\text{Ni}_{31.5}\text{Al}_{67.5}\text{Mo}_{1.0}$	ПМ [2]	0.20	0.97
	МХ	0.43	2.13

Примечание [1] Гостикин В П и др // Кинетика и катализ – 1995 – т.36, № 1 – С 117-120
[2] Golubkova G V. et al // React kinet. catal lett – 1999. – в. 97, № 1. – P. 169-175.

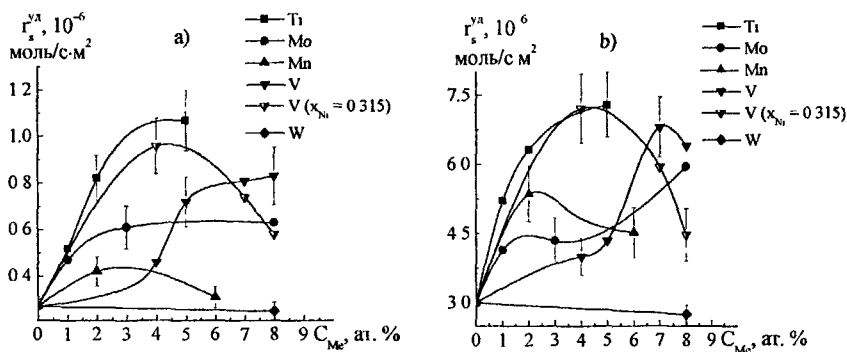


Рис. 7. Зависимость удельной скорости восстановления ПНФН (а) и МКН (б) на поверхности катализатора от концентрации легирующей добавки в сплаве.

Реакция гидрирования ДНС исследовалась на серии катализаторов, наиболее активных в модельных реакциях, промотированных титаном и ванадием. Наблюдается симбатная зависимость активности в модельных реакциях и в реакции восстановления ДНС от концентрации промотора. Максимальная активность достигается при 2 ат. % Ti и 7 ат. % V. Таким образом, при выборе катализатора для технологического процесса гидрирования ДНС можно опираться на данные о модельных реакциях.

Ввиду того, что поверхность металла промотированных катализаторов по сравнению с двухкомпонентным образцом снижается, то причину повышения каталитической активности трехкомпонентных контактов следует искать в изменении природы активных центров. Во всяком случае, промотор способен влиять на природу активных центров, так как может входить в их состав либо

участвовать в формировании их структуры даже не будучи в их составе, поскольку удаляется при выщелачивании.

Была предпринята попытка установить связь между активностью катализаторов и физико-химическими свойствами металла-добавки. Так было установлено, что активность катализаторов в реакциях восстановления ПНФН и гидрирования МКН уменьшается с ростом заряда ядра в периоде (от Ti к Mn) и в ряду (от Mo к W). Было обнаружено, что удельная скорость на поверхности катализаторов в реакциях гидрогенизации ПНФН и МКН уменьшается с ростом энергии ионизации легирующей добавки и наиболее эффективным промотором является металл с наименьшей энергией ионизации (титан и ванадий).

Также была найдена корреляция между структурными характеристиками исходного сплава и активностью катализаторов. Из рис. 8 следует, что скорость гидрирования ПНФН и МКН вне зависимости от природы промотора растет с уменьшением размера блоков NiAl и увеличением величины микродеформации, а именно с увеличением дефектности структуры сплава-прекурсора.

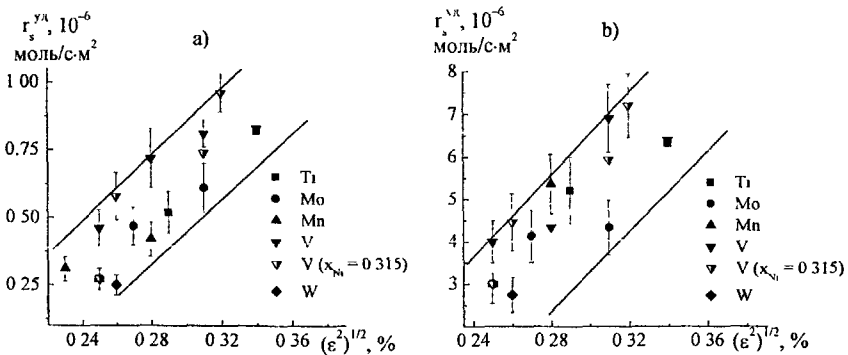


Рис.8. Зависимость удельной скорости гидрирования ПНФН (а) и МКН (б) на поверхности катализаторов от концентрации дефектов в соответствующих сплавах.

Таким образом, исходя из структурных характеристик исходного сплава-прекурсора, можно заранее предсказывать свойства катализаторов в исследуемых реакциях.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Показано, что в результате механохимической активации смеси 31.5 ат. % никеля и 68.5 ат. % алюминия образуется сплав со структурой NiAl (B2), выщелачивание которого позволяет получить активный скелетный никелевый катализатор с большой поверхностью металла.
2. Показано, что наблюдаемые скорости на МХ катализаторе в реакциях гидрирования *n*-нитрофенолята натрия, малеиновокислого натрия и 4,4'-динитростильбен-2,2'-дисульфокислоты в 1.5 раза выше, тогда как удельные скорости гидрирования на равнодоступной поверхности МХ и ПМ катализаторов, несмотря на различную структуру и физико-химические свойства исходных никель-алюминиевых сплавов, совпадают.
3. Исследовано влияние легирующих добавок различной природы на структуру и свойства никель-алюминиевого сплава, полученного механохимическим методом. Установлено, что:
 - а) За исключением ванадия, все исследуемые присадки образуют собственную фазу в дополнение к основной фазе B2. Введение Ti, Mo, V и W в сплав приводит к уменьшению размера блоков фазы B2 и росту величины микродеформаций. Установлено, что введение в сплав третьего компонента с размером атома, превышающим размер атома алюминия препятствует образованию твердых растворов замещения на основе NiAl.
 - б) Введение легирующих добавок в сплав снижаст металлическую поверхность катализаторов, что связано с окислением поверхности. Размер частиц образцов не зависит от состава исходных сплавов.
 - в) Введение легирующих добавок в сплав приводит к увеличению активности полученных на их основе катализаторов до 2-3 раз в зависимости от концентрации промотора. Наиболее эффективными промоторами в реакциях гидрирования *n*-нитрофенолята натрия, малеиновокислого натрия и 4,4'-динитростильбен-2,2'-дисульфокислоты являются ванадий в количестве 4-7 ат. % и титан 1 и 5 ат. %. Показано, что введение вольфрама не оказывает промотирующего действия в исследованных реакциях гидрирования.
4. Установлена связь активности катализаторов с энергией ионизации легирующих добавок. Наиболее эффективным промотором в реакциях гидрогенизации *n*-

нитрофенолята натрия и малеиновокислого натрия является металл с наименьшей энергией ионизации.

5. Показано, что активность промотированных катализаторов в модельных реакциях увеличивается с ростом дефектности исходных сплавов.

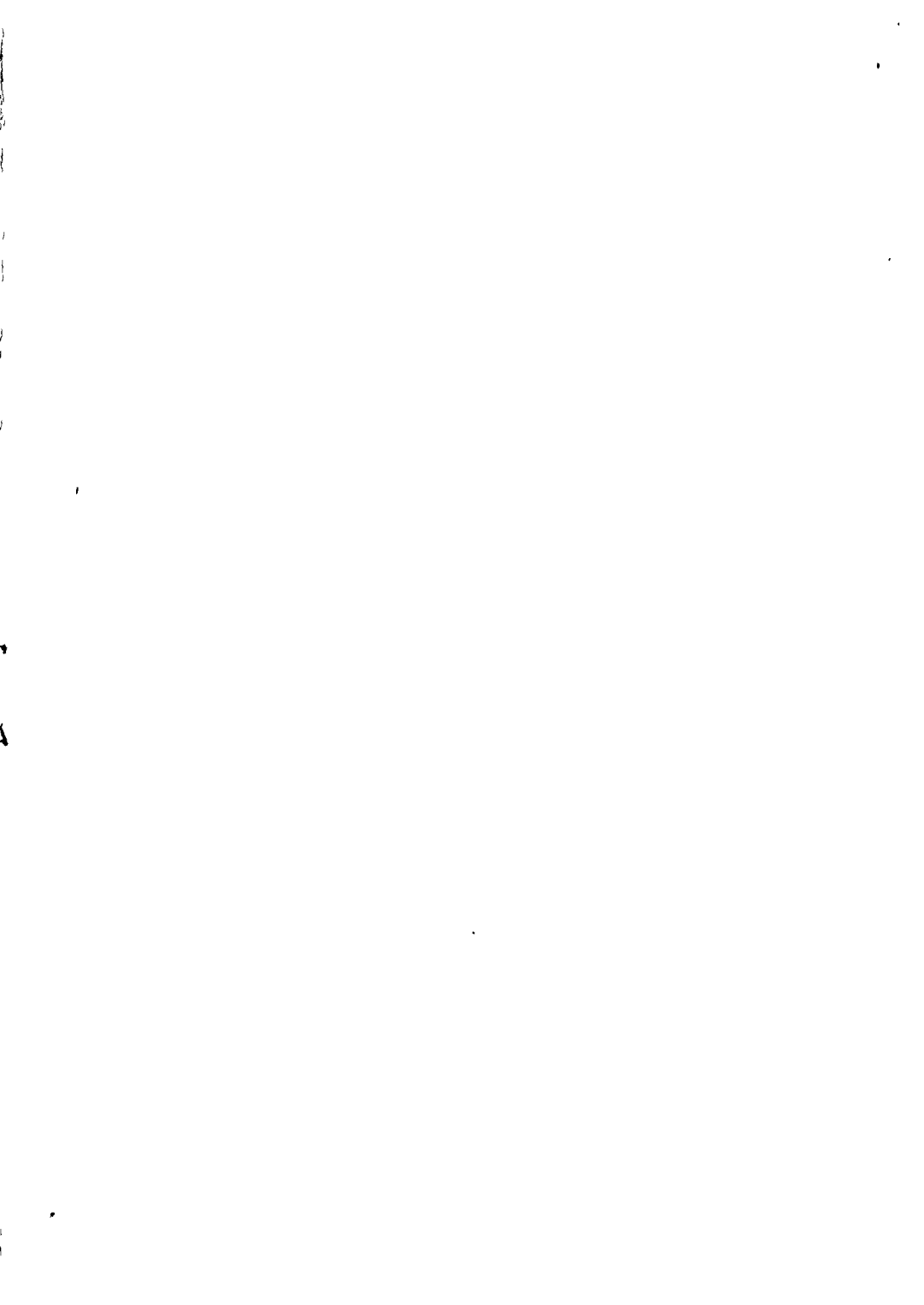
Основной материал диссертации изложен в следующих работах:

1. Базанова И.Н., Холодкова Н.В., Гостикин В.П. Восстановление 4,4'-динитростильбен-2,2'-дисульфокислоты водородом на никеле Ренся // ЖПХ. – 2002. – т. 75, № 3. – С. 447–451.
2. Базанова И.Н., Холодкова Н.В., Голубкова Г.В., Лебедева А.Н. Восстановление 4,4'-динитростильбен-2,2'-дисульфокислоты на никелевых катализаторах, полученных механохимическим методом // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2003. – т. 46, № 2. – С. 28–30.
3. Базанова И.Н., Голубкова Г.В., Шарова Н.В. Влияние концентрации ванадия в сплавах-прекурсорах на активность никеля Ренся // Тезисы докл. II Межд. научно-техн. конф. «Актуальные проблемы химии и хим. технологии «Химия 99», Иваново. – 1999. – С. 158.
4. Холодкова Н.В., Базанова И.Н., Лебедева А.Н. Адсорбционные и структурные свойства никелевых катализаторов, полученных механохимическим сплавлением // Материалы Всероссийского семинара «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции». – Иваново, Плес. – 2002. – С. 31–34.
5. Холодкова Н.В., Базанова И.Н., Голубкова Г.В. Промотированные никелевые катализаторы, полученные механохимическим сплавлением // Материалы Межд. конф. студ. и асп. по фундам. наукам «Ломоносов-2002». Секция «Химия». М.: Изд-во МГУ, 2002. – С. 295.
6. Лебедева А.Н., Холодкова Н.В., Базанова И.Н. Удаление остаточного алюминия из никеля Ренся, полученного механохимическим методом, циклической обработкой пероксидом водорода // Молодая наука в классическом университете. Тезисы докл. научных конф. фестиваля студ., асп. и молодых ученых. Иваново, 2003. – Ч. 1. – С. 29–30.

Отпечатано в учреждении «Издательство ИГХТУ «Политех»

153460, г Иваново, пр Ф. Энгельса, 7

Подписано в печать 26 06 2003 Усл печ л 1,0. Тираж 80 экз. Заказ



12966

2003-A

12966