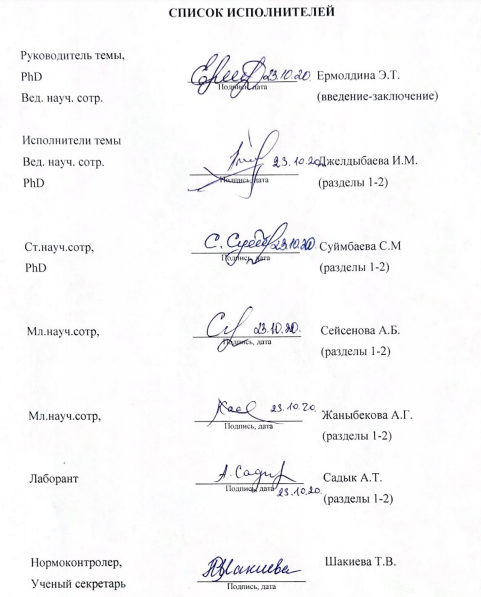


****

**РЕФЕРАТ**

Есеп 40 бет, 6 сурет, 14 кесте, 2 қосымша, 17 әд.

ФЕНИЛАЦЕТИЛЕН, ЦИКЛОПЕНТАДИЕН, ГЕКСЕН, ГЕКСИН, КАТАЛИЗАТОР, НИКЕЛЬ құйма

Зерттеу нысаны - палладий мен ацетилен және диен көмірсутектеріне негізделген никель катализаторлары мен полимер-металл кешендері.

Бұл жұмыстың мақсаты диенді және ацетиленді көмірсутектерді селективті гидрлеу үшін тиімділігі жоғары катализаторларды таңдау болып табылады.

Жобаның ғылыми жаңалығы - көп компонентті қаңқа никель катализаторларының құрамы мен қасиеттерінің өзгеруінің заңдылықтары ацетилен қосылыстарын селективті гидрлеу үшін технологияларын жоғары деңгейге шығару кезінде катализаторларды алу технологиясын жасауға мүмкіндік береді.

Циклопентадиенледі гидрлеу кезінде көп компонентті қаңқа никель катализаторларының активтілігі көп жағдайда бастапқы қорытпаға енгізілген қоспалардың табиғатына байланысты. Cu, Pb, Ta, Zn, Mo-Cu Bi және Mo енгізу активтіліктің жоғарылауына әкеледі (W = 14-280 см3 / мин · г Ni). Cr, Ti, Sn және Cr-Cu қоспалары катализатордың акитвтілігіне айтарлықтай әсер етпейді.

Гесин-2 никель катализаторында гидрлеу стереоспецификалық жолмен жүреді (St=6-25), көбінесе цис-гексен-2 түзіледі. Cu, Mo-Cu, Pb, Ta, Zn, Bi бар катализаторлар жоғары стереоспецификаны көрсетеді.

Қаңқалы никель катализаторларының модификациясы катализатордың активтілігінің жоғарылауына және гексен-1 гидрлеу кезінде С = С байланысының миграциялау дәрежесіне әкелетіні көрсетілген. Сонымен, Fe, Pd, Sn және Ag модификациясы миграциялау коэффициентін (Kмигр) 0,66-дан 0,70-0,77 дейін арттырады, ал Ti, Mo, Ti-Mo және Zr қосымшалары оны іс жүзінде өзгертпейді. Cu, Cr-Cu, Ti-Cu, Zn, Mo-Cr және Mn енгізу катализатордың -C = C- байланысының қозғалу қабілетін төмендетеді (Kмигр = 0.43-0.53).

Фенилацетиленді гидрлеу кезінде бастапқы уақыт кезеңінде Ni-Al-Cr, Ni-Al-Cr-Cu, Ni-Al-Bi және Ni-Al-Ti-Cu қорытпаларынан қаңқа никелде стирол жиналады, содан кейін олар этилбензолға дейін азаяды. Барлық катализаторларда фенилацетиленнің этилбензолға толық конверсиясы аралық стирол өнімін қалыптастыру арқылы байқалды.

**РЕФЕРАТ**

Отчет 40 с, 6 рис., 14 табл., 2 прил., 17 источн.

ФЕНИЛАЦЕТИЛЕН, ЦИКЛОПЕНТАДИЕН, ГЕКСЕН, ГЕКСИН, КАТАЛИЗАТОР, НИКЕЛЬ

Объектом исследования является никелевые катализатора и полимерметаллические комплексы на основе палладия и ацетиленовые, диеновые углеводороды.

Цель работы – подбор высокоэффективных катализаторов селективного гидрирования диеновых и ацетиленовых углеводородов.

Научная новизна проекта заключается в том, что найденные закономерности изменения состава и свойств многокомпонентных скелетных никелевых катализаторов позволит вывести технологии получения катализаторов для селективного гидрирования ацетиленовых соединений на более высокий уровень.

Активность многокомпонентных скелетных никелевых катализаторов при гидрировании циклопентадиена в значительной мере обусловлена природой добавок, вводимых в исходный сплав. Введение Cu, Pb, Ta, Zn, Mo-Cu Bi и Mo приводит к росту активности (W=14-280 см3/мин·г Ni). Добавки Cr, Ti, Sn и Cr-Cu не оказывают существенного влияния на активность катализатора.

Гидрирование гексина-2 на никелевых катализаторах протекает стереоспецифично (St=6-25), с образованием преимущественно цис-гексена-2. Наибольшую стереоспецифичность проявляют катализаторы, содержащие Cu, Mo-Cu, Pb, Ta, Zn, Bi и Cr.

Показано, что модифицирование скелетных никелевых катализаторов приводит к увеличению активности катализатора и степени миграции -С=С- связи при гидрировании гексена-1. Так, модифицирование Fe, Pd, Sn и Ag увеличивает коэффициент миграции (Кмигр) от 0,66 до 0,70-0,77, а добавки Ti, Mo, Ti-Mo и Zr практически не изменяют его. Введение Cu, Cr-Cu, Ti-Cu, Zn, Mo-Cr и Mn снижает способность катализатора перемещать -С=С- связь (Кмигр=0,43-0,53).

При гидрировании фенилацетилена в начальный период времени на скелетном никеле из Ni-Al-Cr, Ni-Al-Cr-Cu, Ni-Al-Bi и Ni-Al-Ti-Cu сплавов накапливается стирол, который затем восстанавливается до этилбензола. На всех катализаторах наблюдалась полная конверсия фенилацетилена в этилбензол через образования промежуточного продукта-стирола.

|  |  |
| --- | --- |
| **СОДЕРЖАНИЕ** |  |
| ПЕРЕЧЕНЬ сокращениЙ И обозначениЙ.......................................................... | 6 |
| Введение......................................................................................................................... | 7 |
| ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ ОТЧЕТА О НИР………………………………………………… | 9 |
| 1. Гидрирование индивидуальных углеводородов: гексина-2, и циклопентадиена на многокомпонентных скелетных никелевых катализаторах из сплавов Ni-Al-Me (Me-Сu, Zn, Ag, Mn)...................................................................................................... | 9 |
| 1. Гидрирование гексена-1 и фенилацетилена на многокомпонентных скелетных никелевых катализаторах из сплавов Ni-Al-Cu, Ni-Al-Мо-Cu, Ni-Al, Ni-Al-Mn…. | 21 |
| Заключение................................................................................................................... | 32 |
| Список использованных источников......................................................... | 34 |
| Приложение А-Список опубликованных работ........................................................ | 36 |
| Приложение Б – Календарный план........................................................................... | 37 |

**ПЕРЕЧЕНЬ сокращениЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ**

В настоящем отчете о НИР применяются следующие сокращения и обозначения:

|  |  |
| --- | --- |
| г | – грамм |
| Кт | – катализатор |
| мас. % | – массовые проценты |
| мВ | – милливольт |
| Мкм | – микрометр |
| мм | – миллиметр |
| м3 | – метр кубический |
| н.р. | – не растворяется |
| см3 | – сантиметр кубический |
| °С | – градус Цельсия |
| d420 | – плотность |
| nD20 | – показатель преломления |
| ∆Eнач | – начальное смещение потенциала катализатора, мВ |
| Кs | – коэффициент селективности |
| Кмигр | – коэффициент миграции |
| Кизом | – коэффициент изомеризации |
| St | – стереоспецифичность |
| W | – активность катализатора, см3/мин·г Ni |

**Введение**

Актуальность темы. Промышленность синтетического каучука является важнейшей отраслью химической индустрии. Использование синтетических каучуков в народном хозяйстве приносит большой экономический эффект, и спрос на эту продукцию постоянно возрастает.

В современных экономических условиях основным направлением развития промышленности синтетического каучука является: повышение качества выпускаемого каучука и экономия нефтепродуктов. Эта тенденция проявляется в переходе к широкому применению более селективных процессов производства нефтехимических продуктов.

Качество каучука определяется степенью чистоты мономера, поскольку примеси различных соединений, особенно ацетиленовых, оказывают вредное влияние на кинетику полимеризации мономера, микроструктуру, молекулярную массу и физико-химические свойства полимера.

Удаление подобных примесей методом фракционной перегонки невыгодно, так как требует больших энергетических и капитальных затрат. Для выделения ацетилена из потока этилена предлагалось использовать селективную адсорбцию ацетилена на цеолитах, однако это предложение не было подкреплено данными испытаний. Наиболее перспективным и, в известной мере, апробированным методом очистки алкенсодержащих углеводородов является и селективное гидрирование без вовлечения в реакцию самих алкенов. Достоинство этого процесса – превращение примесных алкинов и диенов в целевые алкены; в этом случае после стадии гидрирования не требуется осуществлять какие –либо дополнительные технологические операции.

Промышленным способом удаления микропримесей ацетиленовых углеводородов в изопрене является селективное каталитическое гидрирование. Однако применяемый ныне катализаторы не обеспечивают необходимой степени очистки из-за недостаточной избирательности. Использование его на современном этапе не экономично из-за больших потерь целевого мономера. Кроме того, промышленный катализатор имеет низкую механическую прочность, длительный и трудоемкий процесс восстановления перед использованием.

При подборе катализаторов для селективного гидрирования ацетиленов в связи с диеном необходимо иметь ввиду, что алкены обладают высокой адсорбционной способностью. Активными и селективными в этом процессе могут быть катализаторы, характеризующиеся высокими энергией связи катализатор водород и скоростью активации водорода. В связи с этим можно предположить повышение селективности скелетно-никелевого катализатора за счет введения добавок, увеличивающих прочность связи сорбированного водорода: Та, Ti, Mo, Cr, Mn, Fe, Zn.

Весьма эффективными с промышленной точки зрения признаны многокомпонентные скелетные никелевые катализаторы, успешно используемые в различных гидрогенизационных процессах. Это обусловлено: высокой активностью и селективностью; простотой приготовления и регенерации; стабильностью в работе, устойчивостью к отравлению. Интенсивными исследованиями последних лет показано, что модифицирование скелетного никеля различными металлами позволяет в широком диапазоне регулировать свойства катализатора.

Легирование никель-алюминиевых сплавов добавками различных (s-, p-, d- и f-) металлов позволяет регулировать активность, стабильность и специфичность действия получаемых из них скелетных катализаторов в реакциях гидрирования органических соединений. Для конкретного каталитического процесса гидрогенизации оптимальным является введение добавок в определенном соотношении Ni:Al:Me.

Цель проекта является подбор высокоэффективных катализаторов селективного гидрирования диеновых и ацетиленовых углеводородов.

Для достижения этой цели были на 2020 г. поставлены следующие задачи:

1. Гидрирование индивидуальных углеводородов: гексина-2 и циклопентадиена на многокомпонентных скелетных никелевых катализаторах из сплавов Ni-Al-Me (Me-Сu, Zn, Ag, Mn)

2. Гидрирование гексена-1 и фенилацетилена на многокомпонентных скелетных никелевых катализаторах из сплавов Ni-Al-Cu, Ni-Al-Мо-Cu, Ni-Al, Ni-Al-Mn

Научная новизна проекта заключается в том, что найденные закономерности изменения состава и свойств катализаторов на основе металлов VIII группы позволит вывести технологии получения катализаторов для селективного гидрирования ацетиленовых соединений на более высокий уровень.

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории "Комплексной пере-работки углеводородного сырья" с полезной площадью 42 м2 научно-исследовательского института “Новых химических технологии и материалов”, находящейся по адресу: г. Алматы, Толе би 96 А.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием комплекса физико-химических методов исследования, а также малыми ошибками эксперимента.

**ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ ОТЧЕТА О НИР**

1. **Гидрирование индивидуальных углеводородов: гексина-2, и циклопентадиена на многокомпонентных скелетных никелевых катализаторах из сплавов Ni-Al-Me (Me-Сu, Zn, Ag, Mn)**

Одним из крупнотоннажных процессов нефтехимии и нефтепереработки является каталитическое гидрирование ненасыщенных углеводородов. Процессы гидрирования получили актуальность в силу наличия в олефиновых газовых патоках примесей ацетиленовых и диеновых углеводородов, удаление которое является важной задачей. Хотя разработан ряд процессов жидкостной очистки с применением растворителей для избирательного удаления ацетиленовых углеводородов, более экономичным оказывается их избирательное каталитическое гидрирование без вовлечения в реакцию самих алкенов [1-17].

Достоинство этого процесса – превращение примесных алкинов и диенов в целевые алкены. В этом случае после стадии гидрирования не требуется осуществлять какие-либо дополнительные технологические операции.

Для повышения эффективности селективного гидрирования высоконенасыщенных примесей в углеводородных потоках необходим целенаправленный подход к выбору каталитической системы, которая должна удовлетворять определенному комплексу требований. К ним относятся: высокая активность катализатора в процессе гидрирования, позволяющая доводить конверсию примесей практически до 100 %, высокая селективность катализатора по алкену (не ниже 80 %, а желательно – 95-99 %), стабильность работы катализатора, нечувствительность катализатора к отравлению продуктами реакции, простота получения, легкость регенерации и низкая себестоимость катализатора.

В настоящее время в промышленности в качестве катализаторов селективного гидрирования используются различные нанесенные катализаторы, позволяющие увеличить поверхность активного компонента, предотвратить спекание и сэкономить дорогостоящий металл. В качестве активных компонентов нанесенных катализаторов гидрирования кратных углерод-углерод связей в промышленности используются металлы платиновой группы: Pt, Ph, Ru, Pd, нанесенные на носители [12]. Кроме металлов платиновой группы используются также медь, кобальт, никель, нанесенные на различные носители. Несмотря на высокую избирательность гидрирования, применение катализаторов, содержащих благородные металлы, увеличивает себестоимость процесса. Наиболее применимым является катализатор гидрирования на основе никеля, обладающий высокой активностью и сравнительно низкой стоимостью по сравнению с катализаторами на основе благородных металлов.

Весьма эффективными с промышленной точки зрения признаны многокомпонентные скелетные никелевые катализаторы, успешно используемые в различных гидрогенизационных процессах. Это обусловлено: высокой активностью и селективностью; простотой приготовления и регенерации; стабильностью в работе, устойчивостью к отравлению. Интенсивными исследованиями последних лет показано, что модифицирование скелетного никеля различными металлами позволяет в широком диапазоне регулировать свойства катализатора [11, 12, 15].

Легирование никель-алюминиевых сплавов добавками различных (s-, p-, d- и f-) металлов позволяет регулировать активность, стабильность и специфичность действия получаемых из них скелетных катализаторов в реакциях гидрирования органических соединений. Для конкретного каталитического процесса гидрогенизации оптимальным является введение добавок в определенном соотношении Ni:Al:Me. На таблице 1 приведены физико-химические характеристики непредельных углеводородов.

Таблица 1 - Основные физико-химические характеристики непредельных углеводородов

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Название,  синонимы | Формула | Молекулярная масса | Температура кипения | Плотность | Показатель преломления | Растворимость в | | |
| воде | этаноле | гексане |
| циклопентадиен-1,3 | СH CH  CH CH    CH2 | 66,11 | 42,5 | 0,8048 | 1,4446 | н.р. |  |  |
| гексин-2  метилпропилацетилен | СН3-СН2-СН2-СС-СН3 | 82,15 | 84,52 | 0,7315 | 1,4129 | н.р. |  |  |
| фенилацетилен  этинилбензол | С6Н5-ССН | 102,14 | 143 | 0,9295 | 1,5501 | н.р. |  |  |
| гексен-1  бутилэтилен | СН3-СН2-СН2-СН2-СН=СН2 | 84,16 | 63,5 | 0,6732 | 1,3821 | н.р. |  |  |

н-Гексин-2 марки «х.ч.» очищали путем перегонки, чистоту проверяли хроматографически. Этанол (х.ч.), PdCl2 (х.ч.), HCl (х.ч.,ρ=1,19 г/см3), KOH (х.ч.), полиэтиленгликоль (ПЭГ), средневесовая молекулярная масса (Мw ) равна 6000, «Sigma-Aldrich») и пектин свекловичный (ПК), Мw = 15000, содержание уронидных компонентов – 90,3 %, степень этерификации – 23,7 %) использовали без дополнительной очистки.

Катализатор готовили следующим образом: навеску (0,4-0,8 г) измельченного, порошкообразного сплава фракциq 0,06-0,20 мм (состав сплавов приведен в табл.4) обрабатывали 20 %-ым раствором КОН при температуре 96 ˚С, на кипящей водяной бане в течение 2 часов. Отмывку полученных водой от щелочи проводили дистиллированной водой декантацией 4-5 раз до отрицательной реакции на ОН- - ионы в промывной воде. Затем катализатор отмывали растворителем, в котором осуществляли гидрирование (этанол).

Гидрирование проводили в термостатированной каталитической "утке" [10, 11] при атмосферном давлении и температуре 20 ˚С. Производилась одновременная регистрация скорости реакции (количество поглощенного водорода в единицу времени, см3/мин) и потенциала катализатора (мВ) относительно каломельного электрода сравнения по методике [10, 11]. Перед реакцией катализатор насыщался водородом в растворителе (объем 25 см3) до установления обратимого водородного потенциала. Гидрирование проводили в кинетическом режиме (700-800 качаний/мин).

Коэффициент селективности гидрирования алкадиена (или алкина) определяли по формуле 1, коэффициент миграции -С=С-связи при гидрировании алкена-1 определяли по формуле 2, коэффициент изомеризации определяли по формуле 3; стереоспецифичность определяли по формуле 4.

(1)

Кмигр= (2)

Кизом= (3)

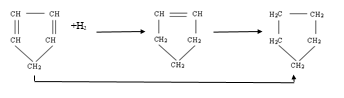
(4)

Показатель избирательности (α) определяли графическим методом [17].

Хроматографический анализ выполняли на Хромос ГХ-1000 («Хромос», Россия) с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме, используя капиллярную колонку ВР21 (FFAP) с полярной фазой (ПЭГ, модифицированный нитротерефталатом) длиной 50 м и внутренним диаметром 0,32 мм. В колонке поддерживали температуру 90 0С, температура в испарительной камере составляла 200 0С, газом-носителем служил гелий, объем вводимой пробы – 0,2 мкл. Пробы жидкой реакционной смеси отбирали в ходе опыта 2-3 раза.

В данном разделе исследованы каталитическая активность и селективность многокомпонентных никелевых катализаторов в реакциях гидрирования циклопентадиена и гексина-2.

Реакции гидрирования циклопентадиена может протекать по двум направлениям:



Кривые гидрирования циклопентадиена (АН2=100 см3) на модифицированных скелетных никелевых катализаторах имеют "ступенчатый" ход, отражающий стадийный характер реакции (рис.1). Гидрирование циклопентадиена протекает с постоянной скоростью. К моменту поглощения 1 моля водорода наблюдается перелом, и насыщение образовавшегося циклопентена идет с меньшей скоростью. Отношение Wдиен/WC=C составляет 1,6-4,0 и зависит от природы модифицирующих добавок (табл.4). На катализаторах, содержащих добавки Cu, Pb, Mo-Cu и Bi наблюдается наибольшее отношение Wдиен/WC=C = 2,2-4,0. Стадийный характер гидрирования циклопентадиена фиксируется также на потенциометрических кривых. Начальное смещение потенциала катализаторов в зависимости от природы модифицирующих добавок в Ni-Al сплаве составляет ∆E=150-340 мВ. Насыщение циклопентена идет при боее катодных значениях потенциала (∆Е=70-120 мВ).

Активность многокомпонентных скелетных никелевых катализаторов в значительной мере обусловлена природой добавок, вводимых в исходный сплав. Введение Cu, Pb, Ta, Zn, Mo-Cu Bi и Mo приводит к росту активности (W=14-280 см3/мин·г Ni). Добавки Cr, Ti, Sn и Cr-Cu не оказывают существенного влияния на активность катализатора (табл.4).

Введение подавляющего большинства легирующих элементов в исходный сплав к росту селективности гидрирования циклопентадиена: Кs возрастает до 0,93-0,99. Исключение составляют Cr и Mn (Ks=0,91-0,92) (рис.2 и табл. 2-4).

Таблица 2 - Состав катализата, полученного при гидрировании циклопентадиена на скелетном никеле из Ni-Al-Ti-Mo сплава

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Продукты реакции | Н2, моль | | | | | | | |
| 0,25 | 0,5 | 0,75 | 1 | 1,25 | 1,5 | 1,75 | 2 |
| Циклопентадиен | 78 | 52 | 23 | 4 | - | - | - | - |
| Циклопентен | 22 | 48 | 75 | 96 | 74 | 50 | 76 | - |
| Циклопентан | - | - | 2 | - | 26 | 50 | 24 | 100 |

Таблица 3 - Состав катализата, полученного при гидрировании циклопентадиена на скелетном никеле из Ni-Al-Cr сплава

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Продукты реакции | Н2, моль | | | | | | | |
| 0,25 | 0,5 | 0,75 | 1 | 1,25 | 1,5 | 1,75 | 2 |
| Циклопентадиен | 75 | 50 | 24 | 4 | - |  | - | - |
| Циклопентен | 25 | 50 | 74 | 94 | 76 | 50 | 78 | - |
| Циклопентан | - | - | 2 | 2 | 24 | 50 | 22 | 100 |

**4**

**2 **

Рисунок 1 – Кривые гидрирования циклопентадиена (AH2=100 cм3) в этаноле на многокомпонентных скелетных никелевых катализаторах из сплавов: 1. Ni-Al-Mo-Cu (42-50-3-5%); 2. Ni-Al-Cu (40-55-5%); 3. Ni-Al (50-50%); 4. Ni-Al-Ti-Cu (42-50-3-5%)

**2**

1. Циклопендиен; 2. Циклопентен; 3. Циклопентан

Рисунок 2 - Изменение состава реакционной смеси в ходе гидрирования циклопентадиена на скелетном никеле из Ni-Al-Ti-Mо (а) и Ni-Al-Cr (б) сплавов

(Условия: навеска катализатора 0,12, температура 20 0С, давление Н2 0,1 МПа, растворитель-этиловый спирт 25 мл, исходное количество циклопентадиена 2,23 м/моль)

Согласно классификации механизмов каталитической гидрогенизации, при гидрировании циклопентадиена реализуется механизм, переходный между II и III. Реакция лимитируется активацией водорода.

При гидрировании циклопентадиена образуется один промежуточный алкен (циклопентен) (рис.2 и табл.2, 3). Это связано с циклическим строением циклопентадиена, обусловливающим образование идентичных молекул циклоалкена при присоединении водорода в любое положение. Насыщение циклопентадиена почти полностью заканчивается при поглощении 1 моля водорода, при этом можно получить с хорошим выходом циклопентен. Нефтехимическая промышленность весьма заинтересована в синтезе этого циклоалкена. Полимеризацией циклопентена с раскрытием кольца:

[-CH=CH-CH2-CH2-CH2-]n

синтезируется полипентенамер, обладающий технически ценными эластомерными свойствами [12, 13]. В связи с этим увеличение селективности гидрирования циклопентадиена от 0,92 до 0,97-0,99 при модифицировании скелетного никеля металлами Zn, Cu, Mo, Pb, Bi, Mo-Cu, Ag, Ti-Mo и Та (рис.2 и табл.1-4) имеет важное практическое значение.

Таблица 4 - Гидрирование циклопентадиена на многокомпонентных скелетных никелевых катализаторах в этаноле

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Состав сплава | Содержание Ni-Al-Me  масс. % | циклопентадиен | | | |
| W C=C -C=C | WC=C | ∆Eнач. | Кs |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Ni-Al | 50-50 | 100 | 52 | 270 | 0,92 |
| Ni-Al-Cu | 40-55-5 | 145 | 58 | 180 | 0,98 |
| Ni-Al-Cu | 30-60-10 | 280 | 70 | 150 | 0,99 |
| Ni-Al-Ag | 48-50-2 | 136 | 76 | 260 | 0,97 |
| Ni-Al-Zn | 43-44-13 | 158 | 84 | 200 | 0,97 |
| Ni-Al-Zn | 28-36-36 | 250 | 135 | 190 | 0,99 |
| Ni-Al-Ti | 47-50-3 | 102 | 60 | 310 | 0,96 |
| Ni-Al-Zr | 45-50-5 | 90 | 54 | 290 | 0,94 |
| Ni-Al-Sn | 45-50-5 | 105 | 66 | 290 | 0,93 |
| Ni-Al-Pb | 40-50-10 | 180 | 63 | 270 | 0,98 |
| Ni-Al-Ta | 45-50-5 | 170 | 68 | 300 | 0,97 |
|  |  |  |  |  |  |
| Продолжение таблицы 4 | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Ni-Al-Bi | 45-50-5 | 158 | 77 | 260 | 0,98 |
| Ni-Al-Cr | 47-50-3 | 100 | 64 | 250 | 0,92 |
| Ni-Al-Mo | 45-50-5 | 144 | 72 | 340 | 0,98 |
| Ni-Al-Mn | 40-50-10 | 50 | 29 | 270 | 0,91 |
| Ni-Al-Fe | 45-50-5 | 56 | 32 | 240 | 0,95 |
| Ni-Al-Pd | 48-50-2 | 83 | 58 | 280 | 0,93 |
| Ni-Al-Ti-Mo | 44-50-3-3 | 120 | 65 | 260 | 0,97 |
| Ni-Al-Mo-Cr | 44-50-3-3 | 87 | 47 | 230 | 0,95 |
| Ni-Al-Cr-Cu | 42-50-3-5 | 169 | 65 | 300 | 0,97 |
| Ni-Al-Ti-Cu | 42-50-3-5 | 92 | 42 | 200 | 0,95 |
| Ni-Al-Ti-Cu | 42-50-3-5 | 73 | 42 | 210 | 0,94 |

Гексин-2 на никеле Ренея гидрируется селективно и стереоспецифично, с образованием преимущественно цис-гексена-2.

Потенциометрические данные (табл.5) свидетельствует о прочной адсорбции гексина-2 на многокомпонентных скелетных никелевых катализаторах (∆Е=230-310 мВ), за исключением Ni-Cu катализаторов (∆Е=170-190 мВ). Металлы Zn, Pb, Cu, Ta, Bi, Mo-Cu, Ag и Ti-Mo являются эффективными добавками, увеличивающими активность катализатора в 1,3-2,8 раза (WC=C=132-283 см3/мин·г Ni)/ Ti, Zr и Cr-Cu почти не изменяют ее (WС=С=94-113 см3/мин·г Ni), в то время, как Mn и Fe оказывают негативное влияние (WС=С=94-113 см3/мин·г Ni). Природа модифицирующих добавок существенно сказывается как на селективности (KS=0,89-0,97 в зависимости от природы элемента), так и не изомеризующей способности катализатора (цис-гексен-2/транс-гексен-2=16-25).

Таблица 5 - Гидрирование гексина-2 на многокомпонентных скелетных никелевых катализаторах в этаноле

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Состав сплава | Содержание Ni-Al-Me  масс. % | гексин-2 | | | |
| WC≡C | ∆Eнач. | КS | St |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Ni-Al | 50-50 | 107 | 270 | 0,91 | 19 |
| Ni-Al-Cu | 40-55-5 | 140 | 190 | 0,96 | 24 |
| Ni-Al-Cu | 30-60-10 | 209 | 170 | 0,97 | 25 |
|  |  |  |  |  |  |
| Продолжение таблицы 5 | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Ni-Al-Ag | 48-50-2 | 137 | 280 | 0,93 | 22 |
| Ni-Al-Zn | 43-44-13 | 160 | 200 | 0,96 | 24 |
| Ni-Al-Zn | 28-36-36 | 283 | 200 | 0,96 | 24 |
| Ni-Al-Ti | 47-50-3 | 110 | 310 | 0,94 | 22 |
| Ni-Al-Zr | 45-50-5 | 94 | 260 | 0,90 | 17 |
| Ni-Al-Sn | 45-50-5 | 97 | 280 | 0,93 | 22 |
| Ni-Al-Pb | 40-50-10 | 200 | 230 | 0,96 | 25 |
| Ni-Al-Ta | 45-50-5 | 189 | 290 | 0,95 | 24 |
| Ni-Al-Bi | 45-50-5 | 175 | 250 | 0,95 | 23 |
| Ni-Al-Cr | 47-50-3 | 116 | 300 | 0,95 | 23 |
| Ni-Al-Mo | 45-50-5 | 118 | 280 | 0,91 | 21 |
| Ni-Al-Mn | 40-50-10 | 58 | 310 | 0,89 | 16 |
| Ni-Al-Fe | 45-50-5 | 60 | 280 | 0,91 | 19 |
| Ni-Al-Pd | 48-50-2 | 90 | 300 | 0,93 | 22 |
| Ni-Al-Ti-Mo | 44-50-3-3 | 132 | 260 | 0,90 | 18 |
| Ni-Al-Mo-Cr | 44-50-3-3 | 92 | 270 | 0,92 | 21 |
| Ni-Al-Cr-Cu | 42-50-3-5 | 152 | 290 | 0,96 | 25 |
| Ni-Al-Ti-Cu | 42-50-3-5 | 113 | 250 | 0,92 | 21 |
| Ni-Al-Ti-Cu | 42-50-3-5 | 75 | 280 | 0,90 | 17 |

Гидрирование гексина-2 на многокомпонентных скелетных никелевых катализаторах протекает стереоспецифично, с образованием преимущественно цис-гексена-2 (рис. 3 и табл. 6, 7). В первой половине процесса, при наличии гексина-2, транс-гексен-2 и гексан образуются в малых количествах (1-2 %). К моменту поглощения 1 моля водорода содержание цис-гексена-2 достигают максимума (77-90 % в зависимости от природы модифицирующих добавок).

Так, максимальное содержание цис-изомера на скелетном катализаторе из сплава Ni-Al-Cu (40-55-5 %) составляет 86 %, на скелетном никеле – 77 %. Стереоспецифичность, характеризуемая отношением цис-гексен-2/транс-гексен-2, составляет 16-25 на катализаторах с различными модифицирующими добавками. Наибольшую стереоспецифичность проявляют катализаторы, содержащие Cu, Mo-Cu, Pb, Ta, Zn, Bi и Cr.

Таблица 6 - Состав катализата, полученного при гидировании гексин-2 на скелетном никеле из Ni-Al-Cu сплава

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Продукты реакции | Н2, моль | | | | | | | |
| 0,25 | 0,5 | 0,75 | 1 | 1,25 | 1,5 | 1,75 | 2 |
| Гексин-2 | 75 | 47 | 24 | 1 | - | - | - | - |
| Цис-гексен -2 | 25 | 49 | 73 | 87 | 39 | 18 | 7 | - |
| Транс-гексен-2 | - | 2 | - | 3 | 30 | 32 | 17 | - |
| гексан | - | 2 | 3 | 9 | 31 | 50 | 76 | 100 |

Таблица 7 - Состав катализата, полученного при гидировании гексин-2 на скелетном никеле из Ni-Al-Mo сплава

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Продукты реакции | Н2, моль | | | | | | | |
| 0,25 | 0,5 | 0,75 | 1 | 1,25 | 1,5 | 1,75 | 2 |
| Гексин-2 | 73 | 48 | 31 | 4 | - | - | - | - |
| Цис-гексен -2 | 23 | 47 | 64 | 84 | 55 | 18 | 4 | - |
| Транс-гексен-2 | 2 | 3 | 3 | 8 | 20 | 33 | 15 | - |
| гексан | 2 | 2 | 2 | 4 | 25 | 49 | 81 | 100 |

После исчезновения из реакционной смеси гексина-2 резко изменяется ход кривой содержания цис-гексена-2, т.к. наряду с насыщением протекает цис-транс-изомеризация. С близкими скоростями накапливается гексан и транс-гексен-2 (рис.3). Коэффициент изомеризации гексена-2 (Кизом.) колеблется от 0,65 до 0,72 в зависимости от природы модифицирующей добавки.

По реакционной способности исходное и промежуточное соединения можно расположить следующим образом: гексин-2 > цис-гексен-2 > транс-гексен-2.

Сопоставление данных хроматографических исследований процессов гидрирования гексина-2 и гексена-1 (рис. 3 и табл. 5-7) позволяет глубже понять механизм цис-транс-изомеризации. Гидрирование гексина-1 с самого начала процесса сопровождается образованием цис-гексена-2 и транс-гексена-2, причем количество транс-изомера превалирует. При наличии гексена-1 задержка изомеризации не имеет места, в отличие от сильно адсорбирующихся гексина-2 [3]. Обусловленность процессов изомеризации наличием прочносвязанного водорода подтверждается данными [15], свидетельствующими о сильном снижений выхода гексена-2 (и коэффициента миграции связи -С=С-) с уменьшением навески скелетного никелевого катализатора.

**43**

**4**

**32**

1. Гексин-2; 2. Цис-гексен-2; 3. Транс-гексен-2; 4. Гексан.

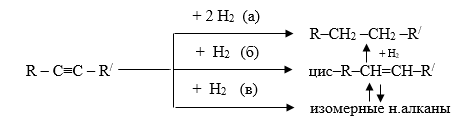
Рисунок 3 - Изменение состава реакционной смеси в ходе гидрирования гексин-2 на скелетном никеле из Ni-Al-Cu (а) и Ni-Al-Mo (б) сплавов

(условия: навеска катализатора 0,12, температура 200С, давление Н2 0,1 МПа, растворитель-этиловый спирт 25 мл, исходное количество гексин-2 2,23 м/моль)

Резкое уменьшение смещения потенциала катализаторов (∆Е) во второй половине процессов при гидрировании гексина-2 и циклопентадиена на многокомпонентных скелетных никелевых катализаторах (табл. 5) свидетельствуют о большей адсорбируемости алкинов по сравнению с промежуточными алкенами на поверхности катализаторов. Вероятно, этим обусловлена высокая селективность гидрирования алкинов: KS-гексин-2=0,89-0,96 в зависимости от природы модифицирующей добавки: растворитель-этанол (табл.5). Наблюдаемая закономерность на исследуемых катализаторах: связана, по-видимому, с различным влиянием кинетического фактора на селективность процессов.

Cудя по величине смещения потенциала катализаторов ∆Е (табл. 5), нулевому порядку по ацетиленовым углеводородам, можно заключить, что гексен-2 вытесняют с поверхности катализаторов как водород, так и растворитель. Реакция лимитируется активацией водорода. Процессы гидрирования алкинов можно отнести к реализуемым по III механизму Д.В. Сокольского.

Процесс взаимодействия алкина-2 с водородом в общем виде отражает схема:



Сопоставление данных хроматографических исследований процессов гидрирования гексина-2 (рис. 3 и табл. 6, 7) позволяет глубже понять механизм цис-транс-изомеризации. Гидрирование гексина-1 с самого начала процесса сопровождается образованием цис-гексена-2 и транс-гексена-2, причем количество транс-изомера превалирует. При наличии гексена-1 задержка изомеризации не имеет места, в отличие от сильно адсорбирующихся гексина-2. Обусловленность процессов изомеризации наличием прочносвязанного водорода подтверждается данными, свидетельствующими о сильном снижений выхода гексена-2 (и коэффициента миграции связи -С=С-) с уменьшением навески скелетного никелевого катализатора.

Таким образом, активность, селективность и изомеризующая способность модифицированных скелетных никелевых катализаторов, полученных из Ni-Al-Me и Ni-Al-Me1-Me2 сплавов (где Me-Cu, Ag, Zn, Ti, Zr, Sn, Pb, Ta, Bi, Cr, Mo, Mn, Fe и Pd), в реакциях гидрирования циклопентадиена, гексина-2 существенно зависят от природы добавок, вводимых в Ni-Al сплав.

В реакции гидрирования гексина-2 многокомпонентные скелетные никелевые катализаторы проявляют высокую стереоцифичность. Отношение выходов цис-гексен-2/транс-гексен-2 составляет 16-25 в зависимости от природы модифицирующей добавки.

1. **Гидрирование гексена-1 и фенилацетилена на многокомпонентных скелетных никелевых катализаторах из сплавов Ni-Al-Cu, Ni-Al-Мо-Cu, Ni-Al, Ni-Al-Mn**

Способность металлов VIII группы периодической системы элементов катализировать реакцию миграции двойной связи по углеродной цепи и *цис-транс* превращения при гидрировании олефиновых углеводородов описана в ряде работ [1-9]. Установлено, что металлы VIII группы влияют на характер этих побочных реакций по-разному. Это объясняется различным содержанием и состоянием водорода, сорбированного этими металлами [13], а также фазовым составом и модифицирующими добавками исходных сплавов [11, 15]. При этом данные, имеющиеся в различных работах, резко отличаются. Эти отличия авторы работы [15] связывают с различиями в способах приготовления катализаторов.

По данным работ [12, 13], на скелетном никеле в изомеризации гексена-1 участвует в основном растворенный водород, а в реакции гидрирования – поверхностно-адсорбированный водород. В связи с этим можно предполагать, что на процессы гидрирования, миграции и изомеризации должно оказывать существенное влияние количество катализатора, вносимого в реакционную среду, поскольку при этом изменяется количество адсорбированного, а также растворенного водорода, вступающего в реакцию на начальной стадии. Следует отметить, что в литературе влияние количества катализатора при гидрировании гексена-1 не изучено.

В данном разделе нами исследовано влияние количество катализатора, модифицированных добавок и фазового состава исходных сплавов на процесс изомеризации гексена-1 и фенилацетилена в присутствии скелетного никеля.

Из данных таблицы 8 видно, что выход продуктов в процессах миграции и изомеризации очень сильно зависит от навески катализатора, вносимой в реакционную среду.

Так, например, выход гексена-2 с увеличением навески катализатора линейно возрастает до 0,5 г никеля, при этом в начальной стадии реакции выход гексена-2 достигает 62%. При дальнейшем увеличении навески катализатора (до 1 г Ni) выход гексена-2 снижается.

Анализ данных таблицы показывает, что навеска катализатора при гидрировании гексена-1 влияет также на соотношение процессов гидрирования и миграции С=С связи. Величина коэффициентов миграции (Кмигр) и селективности по Бонду (Fсел), характеризующих эти процессы, очень сильно зависят от количества катализатора в реакционной среде. Так, в начальной стадии величина Кмигр (отношение выхода гексена-2 к сумме гексенов) при увеличении навески катализатора от 0,07 до 1 г возрастает от 0,12 до 0,97, а значение Fсел (отношение выхода гексена-2 к гексану) – от 0,75 до 4,78. Последние данные указывают, что в случае малой навески катализатора процесс миграции протекает со скоростью вдвое меньшей, чем гидрирование гексена-1, в то время как при больших навесках (1 г Ni) катализатора реакция в направлении образования гексена-2 протекает в 5 раз быстрее, чем реакция гидрирования гексена-1. Сильное изменение коэффициента Кмигр при гидрировании гексена-1 вызвано резким увеличением количества адсорбированного водорода, вносимого в реакционную среду, причем первоначально адсорбированный на скелетном никелевом катализаторе водород проявляет более высокую реакционную способность в реакции миграции, чем тот водород, который генерируется в ходе реакции за счет газовой фазы.

При гидрировании гексена-1 в присутствии скелетного никеля с самого начала реакции транс-изомер получается в значительно большем количестве, чем цис-изомер. Значение Кизом  - коэффициента изомеризации (отношение выхода транс-изомера к сумме выхода гексена-2) составляет 0,71-0,80. Эта величина практически не меняется вплоть до исчезновения гексена-1 из реакции и не зависит от фазового состава исходных сплавов и от навески катализатора. В конце реакции после исчезновения гексена-1значение Кизом незначительно повышается за счет разности в скорости гидрирования транс- и цис-изомеров в гексан.

Как видно из таблицы 8, значение коэффициентов миграции и селективности для одной и той же навески катализатора очень сильно изменяется в ходе реакции гидрирования гексена-1. Так, Кмигр по ходу реакции увеличивается от 0,12 до 0,97. Значение Ксел при этом уменьшается на порядок. Поэтому эти коэффициенты также сильно изменяются в зависимости от количества поглощенного водорода. Обычно их рассчитывают к моменту поглощения 0,5-0,75 моль водорода. Однако при большой навеске катализатора (0,5-1 г) в реакционной среде значения таких коэффициентов миграции очень сильно искажены в связи с тем, что к этому моменту в реакционной среде гексен-1 отсутствует и идет только процесс гидрирования гексена-2.

Таким образом, если гидрирование гексена-1 проводится на навеске никелевого катализатора 0,3-0,5 г, значения коэффициента Кмигр будут колебаться в пределах (к моменту поглощения 0,3 моль водорода) 0,75-0,95. На основе полученных данных можно считать, что скелетный никель относится к ряду катализаторов, обладающих высокой изомеризующей способностью, уступающей только палладию [14].

Таблица 8 - Состав катализата, полученного при гидрировании гексена-1 на скелетном никеле из Ni:Al (1:1) сплава

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Навеска катализатора, г | Количество поглощенного водорода,  моль | Продукты реакции, % | | | | Кмигр | Ксел | Кизом |
| Гексан | Гексен-1 | Гексен-2 | |
| Транс | Цис |
| 0,05  0,15  0,25  0,50  0,75  1,00 | 0,14 | 13,8 | 75,8 | 7,4 | 3,0 | 0,12 | 0,75 | 0,71 |
| 0,28 | 28,0 | 58,9 | 9,6 | 3,5 | 0,18 | 0,47 | 0,69 |
| 0,45 | 44,9 | 39,4 | 11,3 | 4,5 | 0,28 | 0,35 | 0,71 |
| 0,60 | 60,3 | 22,2 | 12,5 | 5,0 | 0,44 | 0,29 | 0,71 |
| 0,76 | 75,9 | 6,3 | 12,6 | 5,2 | 0,74 | 0,23 | 0,71 |
| 0,15 | 14,9 | 67,6 | 13,0 | 4,5 | 0,20 | 1,17 | 0,74 |
| 0,31 | 30,9 | 49,4 | 14,0 | 5,7 | 0,29 | 0,64 | 0,71 |
| 0,51 | 51,0 | 29,9 | 13,9 | 5,2 | 0,39 | 0,57 | 0,73 |
| 0,78 | 77,6 | 6,8 | 11,6 | 4,0 | 0,67 | 0,20 | 0,74 |
| 0,16 | 15,8 | 42,6 | 32,3 | 9,3 | 0,49 | 2,63 | 0,78 |
| 0,30 | 29,5 | 23,4 | 35,4 | 11,7 | 0,67 | 1,60 | 0,75 |
| 0,46 | 46,4 | 7,2 | 33,8 | 12,6 | 0,87 | 1,00 | 0,73 |
| 0,67 | 67,0 | 2,5 | 22,4 | 6,5 | 0,92 | 0,42 | 0,78 |
| 0,23 | 23,4 | 14,3 | 43,3 | 19,0 | 0,81 | 2,66 | 0,73 |
| 0,34 | 34,3 | 4,4 | 44,1 | 17,2 | 0,93 | 1,78 | 0,72 |
| 0,54 | 54,4 | 2,6 | 33,3 | 9,7 | 0,94 | 0,79 | 0,77 |
| 0,72 | 71,6 | - | 23,3 | 5,2 | - | 0,40 | 0,82 |
| 0,19 | 18,8 | 8,1 | 52,7 | 20,4 | 0,90 | 3,89 | 0,72 |
| 0,37 | 36,7 | - | 43,9 | 19,4 | - | 1,97 | 0,69 |
| 0,51 | 51,0 | - | 35,1 | 13,6 | - | 0,95 | 0,72 |
| 0,67 | 65,0 | - | 27,6 | 5,9 | - | 0,50 | 0,82 |
| 0,17 | 16,6 | 4,0 | 57,2 | 22,2 | 0,95 | 4,78 | 0,72 |
| 0,39 | 38,6 | 1,6 | 47,2 | 11,9 | 0,97 | 1,53 | 0,80 |
| 0,55 | 53,5 | - | 37,4 | 7,9 | - | 0,85 | 0,83 |
| 0,71 | 70,3 | - | 24,1 | 4,4 | - | 0,41 | 0,85 |

Однако, если рассчитывать коэффициент миграции скелетного никеля при навеске катализатора 0,05 г (т.е. на таких же навесках катализатора, на которых проводится гидрирование на Pd, Rh, Pt и др.катализаторах), то значения Кмигр будут равны 0,12. Следовательно, скелетный никель по изомеризующей способности относится к ряду металлов, слабо катализирующих миграции С=С связи, таких как Pd, Rh, Pt и др.

Из полученных нами данных следует, что для корректной оценки активности скелетных никелевых катализаторов в реакции миграции С=С связи количество водорода (первоначально адсорбированного на навеске катализатора), вносимого в реакционную среду, не должно превышать 3-5 % от общего количество водорода, требуемого на гидрирование взятой навески гексена-1. Если в опытах используется 0,075 г никеля, то для расчета коэффициента миграции водородный эквивалент гексена-1 должен быть равен 300 мл Н2.

Полученные нами экспериментальные данные позволяют внести соответствующее изменение в значения коэффициента миграции скелетных никелевых катализаторов в реакции гидрирования гексена-1, имеющиеся в литературе.

Таким образом, изучено влияние количества катализатора и фазового состава исходных Ni-Al-сплавов на процесс изомеризации гексена-1 в присутствии скелетного никеля. Установлено, что реакция перемещения двойной связи не зависит от фазового состава исходных сплавов, на нее влияет только химическая природа металла (Ni). Скелетный никель по изомеризующей способности относится к ряду металлов, слабо катализирующих реакции миграции С=С-связи, таких как Rh, Pt и Ru.

Таблица 9 - Гидрирование гексен-1 на многокомпонентных скелетных никелевых катализаторах

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Состав  сплавов | Содержание  Ni-Al-Me  масс. % | Гексен-1 | | | |
| этанол | | | |
| W C≡C | ∆Eнач. | Ks | St |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Ni-Al | 50-50 | 110 | 200 | 0,66 | 0,75 |
| Ni-Al-Cu | 40-55-5 | 140 | 140 | 0,52 | 0,74 |
| Ni-Al-Cu | 30-60-10 | 290 | 120 | 0,43 | 0,74 |
| Ni-Al-Ag | 48-50-2 | 125 | 175 | 0,70 | 0,75 |
| Ni-Al-Zn | 43-44-13 | 246 | 130 | 0,58 | 0,74 |
| Ni-Al-Zn | 28-36-36 | 270 | 250 | 0,52 | 0,74 |
| Ni-Al-Ti | 47-50-3 | 117 | 280 | 0,65 | 0,75 |
|  |  |  |  |  |  |
| Продолжение таблицы 9 | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Ni-Al-Zr | 45-50-5 | 115 | 200 | 0,62 | 0,78 |
| Ni-Al-Sn | 45-50-5 | 117 | 220 | 0,74 | 0,74 |
| Ni-Al-Pb | 40-50-10 | 194 | 150 | 0,59 | 0,75 |
| Ni-Al-Ta | 45-50-5 | 200 | 180 | 0,60 | 0,75 |
| Ni-Al-Bi | 45-50-5 | 122 | 200 | 0,69 | 0,77 |
| Ni-Al-Cr | 47-50-3 | 100 | 170 | 0,54 | 0,76 |
| Ni-Al-Mo | 45-50-5 | 125 | 280 | 0,66 | 0,74 |
| Ni-Al-Mn | 40-50-10 | 56 | 150 | 0,53 | 0,78 |
| Ni-Al-Fe | 45-50-5 | 80 | 180 | 0,77 | 0,79 |
| Ni-Al-Pd | 48-50-2 | 65 | 250 | 0,74 | 0,78 |
| Ni-Al-Ti-Mo | 44-50-3-3 | 150 | 200 | 0,62 | 0,80 |
| Ni-Al-Ti-Cr | 44-50-3-3 | 90 | 220 | 0,51 | 0,75 |
| Ni-Al-Mo-Cu | 42-50-3-5 | 120 | 80 | 0,62 | 0,75 |
| Ni-Al-Cr-Cu | 42-50-3-5 | 105 | 160 | 0,46 | 0,76 |

Гидрирование алкенов-1, в частности, гексена-1, на катализаторах на основе металлов VIII группы сопровождается перемещением двойной связи в положение-2 и дальнейшей цис-транс-изомеризацией [1, 3].

Результаты хроматографического анализа (табл.9, рис.4) свидетельствуют о высокой активности модифицированных скелетных никелевых катализаторов в реакции миграции -С=С- связи при гидрировании гексена-1. Модифицирование Fe,Pd, Sn и Ag увеличивает коэффициент миграции (Кмигр) от 0,66 до 0,70-0,77, а добавки Ti, Mo, Ti-Mo и Zr практически не изменяют его. Введение Cu, Cr-Cu, Ti-Cu, Zn, Mo-Cr и Mn снижает способность катализатора перемещать -С=С- связь (Кмигр=0,43-0,53). Добавки-модификаторы почти не изменяют соотношение цис/транс-изомеров гексена-2 (Кизом=0,74-0,80).

Активность катализатора возрастает при введении в исходный сплав металлов Cu, Zn, Pb, Ti-Mo, Mo, Bi, Ag и Mo-Cu (W=120-290 см3/мин·г Ni),а добавки Fe, Pd и Mn уменьшают ее (W=56-80 см3/мин·г Ni), в то время, как влияние компонентов Ti, Zr и Sn незначительно (W=115-117 cм3/мин·г Ni). Наиболее прочная адсорбция гексена-1 наблюдается на катализаторах, содержащих Mo, Pd, Zn, Ti, Bi, Mo-Cr (∆E=200-280 мВ). Легирование сплава Cu, Cr, Pb, Mn, Mo-Cu приводит к уменьшению ее (∆E=80-170 мВ).

1.Гексен-1; 2. Транс-гексен-2; 3. Цис-гексен-2; 4. Гексан

Рисунок 4 - Изменение состава реакционной смеси в ходе гидрирования гексен-1 на скелетном никеле из Ni-Al-Pd (а) и Ni-Al-Cr-Cu (б) сплавов

(условия: навеска катализатора 0,12, температура 20 0С, давление Н2 0,1 МПа, растворитель-этиловый спирт 25 мл, исходное количество гексен-1 2,23 м/моль)

Таблица 10 - Гидрирование фенилацетилена на многокомпонентных скелетных никелевых катализаторах

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Состав  сплавов | Содержание  Ni-Al-Me  масс. % | Фенилацетилен | | | | | | |
| Этанол | | | | Гексан | | |
| W  C≡C | W  C=C | ∆Eнач. | Ks | W  C≡C | W  C=C | Ks |
| Ni-Al | 50-50 | 68 | 82 | 330 | 0,82 | 75 | 83 | 0,72 |
| Ni-Al-Cu | 40-55-5 | 100 | 210 | 180 | 0,89 | 66 | 112 | 0,85 |
| Ni-Al-Cu | 30-60-10 | 100 | 240 | 160 | 0,89 | 97 | 176 | 0,86 |
| Ni-Al-Ag | 48-50-2 | 82 | 130 | 310 | 0,88 | 78 | 117 | 0,79 |
| Ni-Al-Zn | 43-44-13 | 117 | 258 | 170 | 0,89 | 100 | 162 | 0,82 |
| Ni-Al-Zn | 28-36-36 | 126 | 290 | 160 | 0,90 | 120 | 205 | 0,83 |
| Ni-Al-Ti | 47-50-3 | 97 | 134 | 350 | 0,87 | 80 | 96 | 0,79 |
| Ni-Al-Zr | 45-50-5 | 56 | 89 | 300 | 0,86 | 60 | 80 | 0,79 |
| Ni-Al-Sn | 45-50-5 | 67 | 95 | 340 | 0,89 | 57 | 74 | 0,78 |
| Ni-Al-Pb | 40-50-10 | 63 | 156 | 260 | 0,91 | 77 | 156 | 0,85 |
| Ni-Al-Ta | 45-50-5 | 133 | 222 | 330 | 0,89 | 82 | 131 | 0,83 |
| Ni-Al-Bi | 45-50-5 | 69 | 128 | 320 | 0,90 | 63 | 103 | 0,82 |
| Ni-Al-Cr | 47-50-3 | 70 | 84 | 290 | 0,84 | 55 | 67 | 0,75 |
| Ni-Al-Mo | 45-50-5 | 69 | 111 | 350 | 0,85 | 57 | 92 | 0,83 |
| Ni-Al-Mn | 40-50-10 | 34 | 50 | 290 | 0,83 | 30 | 33 | 0,73 |
| Ni-Al-Fe | 45-50-5 | 25 | 47 | 260 | 0,85 | 34 | 41 | 0,74 |
| Ni-Al-Pd | 48-50-2 | 68 | 89 | 360 | 0,88 | 46 | 65 | 0,80 |
| Ni-Al-Ti-Mo | 44-50-3-3 | 72 | 100 | 290 | 0,87 | 62 | 81 | 0,80 |
| Ni-Al-Ti-Cr | 44-50-3-3 | 75 | 112 | 280 | 0,88 | 68 | 89 | 0,79 |
| Ni-Al-Mo-Cu | 42-50-3-5 | 95 | 160 | 310 | 0,88 | 78 | 129 | 0,84 |
| Ni-Al-Cr-Cu | 42-50-3-5 | 69 | 110 | 270 | 0,86 | 71 | 99 | 0,81 |
| Ni-Al-Ti-Cu | 42-50-3-5 | 72 | 83 | 330 | 0,81 | 32 | 35 | 0,72 |

**21**

1. Фенилацетилен; 2. Стирол; 3. Этилбензол

Рисунок 5 - Изменение состава реакционной смеси в ходе гидрирования фенилацетилена на скелетном никеле из Ni-Al-Cr-Cu (а) и Ni-Al-Cr (б)сплавов

(условия: навеска катализатора 0,12, температура 20 0С, давление Н2 0,1 МПа, растворитель-этиловый спирт 25 мл, исходное количество фенилацетилена 2,23 м/моль)

Таблица 11 - Состав катализата, полученного при гидрировании фенилацетилена на скелетном никеле из Ni-Al-Cr-Cu сплава

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Продукты реакции | Н2, моль | | | | | | | |
| 0,25 | 0,5 | 0,75 | 1 | 1,25 | 1,5 | 1,75 | 2 |
| фенилацетилен | 78 | 56 | 33 | 15,5 | 5 | - | - | - |
| стирол | 19 | 37 | 55 | 69 | 68 | 52 | 25 | - |
| этилбензол | 3 | 7 | 12 | 15,5 | 27 | 48 | 75 | 100 |

Таблица 12 - Состав катализата, полученного при гидировании фенилацетилена на скелетном никеле из Ni-Al-Cr сплава

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Продукты реакции | Н2, моль | | | | | | | |
| 0,25 | 0,5 | 0,75 | 1 | 1,25 | 1,5 | 1,75 | 2 |
| фенилацетилен | 76 | 55,5 | 38 | 18 | 7 | 1 | - | - |
| стирол | 18 | 33 | 46 | 61 | 62 | 44 | 21 | - |
| этилбензол | 6 | 12,5 | 16 | 21 | 31 | 55 | 79 | 100 |

Таблица 13 - Состав катализата, полученного при гидировании фенилацетилена на скелетном никеле из Ni-Al-Bi сплава

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Продукты реакции | Н2, моль | | | | | | | |
| 0,25 | 0,5 | 0,75 | 1 | 1,25 | 1,5 | 1,75 | 2 |
| Фенилацетилен | 80 | 55 | 30 | 6 | - | - | - | - |
| Стирол | 18 | 41 | 62 | 83 | 72 | 45 | 20 | - |
| Этилбензол | 2 | 4 | 8 | 11 | 28 | 55 | 80 | 100 |

Таблица 14 - Состав катализата, полученного при гидировании фенилацетилена на скелетном никеле из Ni-Al-Ti-Cu сплава

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Продукты реакции | Н2, моль | | | | | | | |
| 0,25 | 0,5 | 0,75 | 1 | 1,25 | 1,5 | 1,75 | 2 |
| Фенилацетилен | 80 | 58 | 35 | 16 | - | - | - | - |
| Стирол | 18 | 35 | 52 | 68 | 75 | 48 | 24 | - |
| Этилбензол | 2 | 7 | 13 | 16 | 25 | 52 | 76 | 100 |

**2**

1. Фенилацетилен; 2. Стирол; 3 Этилбензол

Рисунок 6 - Изменение состава реакционной смеси в ходе гидрирования фенилацетилена на скелетном никеле из Ni-Al-Bi (а) и Ni-Al-Ti-Cu (б) сплавов

(условия: навеска катализатора 0,12, температура 200С, давление Н2 0,1 МПа, растворитель-этиловый спирт 25 мл, исходное количество фенилацетилена 2,23 м/моль)

Активность многокомпонентных скелетных никелевых катализаторов (табл. 10, рис. 5) зависит от природы модифицирующих добавок. Введение в сплав Ta, Zn, Cu, Mo-Cu, Ti и Ag приводит к повышению активности скелетного никеля (WC=C = 82-133 cм3/мин·г Ni). Добавки Zr, Mn и Fe уменьшают ее (WC=C=25-56 см3/мин·г Ni). Cr, Pd, Sn и Ti-Cu не оказывают значительного влияния на активность катализатора (WC=C = 67-72 см3/мин·г Ni).

При гидрировании фенилацетилена получены экспериментальные данные, аналогичные полученным при гидрировании циклопентадиена. Введение большинства модифицирующих добавок связано с ростом селективности за исключением Cr, Mn и Ti-Cu (Ks=0,81-0,84. WC=C/WC=C=1,2-1,4). Наибольший эффект приходится на Pb, Bi, Zn, Cu, Sn, Ta, Pd, Mo-Cu и Mo-Cr (Кs=0,88-0,91 WC=C/WC=C = 1,5-2,4). Смещение потенциала ∆ЕС=С в зависимости от природы добавок колеблется в пределах 160-360 мВ. На катализаторах, модифицированных Cu Zn, ∆EC=C составляет 160-180 мВ, в то время, как Mo, Ti и Pd увеличивают прочность адсорбции (∆Е=350-360 мВ).

Гидрирование фенилацетилена в гексане протекает с меньшей скоростью и селективностью, нежели в этаноле (табл.10).

По данным хроматографического анализа проб, отобранных в ходе гидрирования, в начальной период времени на скелетном никеле из Ni-Al-Cr и Ni-Al-Cr-Cu сплавов накапливается стирол, который затем восстанавливается до этилбензола (рис.5 и табл.11, 12). Подобным образом изменяется состав реакционной смеси и при гидрировании фенилацетилена на скелетном никеле из Ni-Al-Bi и Ni-Al-Ti-Cu сплавов (рис.6 и табл.13, 14). На всех катализаторах наблюдалась полная конверсия фенилацетилена в этилбензол через образования промежуточного продукта-стирола (рис.5, 6 и табл.11-14). Кривые поглощения водорода подтверждают данные хроматографического анализа-на всех катализаторах поглощается рассчитанное количество водорода (100 см3 Н2). Селективность образования стирола (Кs) на указанных выше катализаторах в этаноле (Ks=0,81-0,90) выше чем на гексане (Ks=0,75-0,82).

Таким образом, на основании проведенных исследовании было показано, что модифицирование Ni-Al сплава добавками различных металлов (s-, p-, d-, f-) значительно повышает его активность и селективность действия. Активность и стабильность возросли почти в 2 раза, по сравнению с не модифицированным катализатором (табл.10).

Отметим, что полученные результаты могут иметь значение в нефтехимии-удалении ацетиленовых примесей при синтезе мономеров винилового типа из нефтяного сырья (например, ацетиленовых соединений из этилена, пропилена, изопрена и др., ингибирующих их каталитическую полимеризацию).

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. Активность многокомпонентных скелетных никелевых катализаторов при гидрировании циклопентадиена в значительной мере обусловлена природой добавок, вводимых в исходный сплав. Введение Cu, Pb, Ta, Zn, Mo-Cu Bi и Mo приводит к росту активности (W=14-280 см3/мин·г Ni). Добавки Cr, Ti, Sn и Cr-Cu не оказывают существенного влияния на активность катализатора.

Введение подавляющего большинства легирующих элементов в исходный сплав приводит к росту селективности гидрирования циклопентадиена: Кs возрастает до 0,93-0,99. Исключение составляют Cr и Mn (Ks=0,91-0,92).

2.При гидрировании циклопентадиена образуется один промежуточный алкен (циклопентен). Это связано с циклическим строением циклопентадиена, обусловливающим образование идентичных молекул циклоалкена при присоединении водорода в любое положение. Насыщение циклопентадиена почти полностью заканчивается при поглощении 1 моля водорода, при этом можно получить с высоким выходом циклопентен.

3.Гидрирование гексина-2 на многокомпонентных скелетных никелевых катализаторах протекает стереоспецифично, с образованием преимущественно цис-гексена-2. Так, максимальное содержание цис-изомера на скелетном катализаторе из сплава Ni-Al-Cu (40-55-5%) составляет 86 %, на скелетном никеле – 77 %. Стереоспецифичность, характеризуемая отношением цис-гексен-2/транс-гексен-2, составляет 16-25 на катализаторах с различными модифицирующими добавками. Наибольшую стереоспецифичность проявляют катализаторы, содержащие Cu, Mo-Cu, Pb, Ta, Zn, Bi и Cr.

4.Изучено влияние количества катализатора и фазового состава исходных Ni-Al-сплавов на процесс изомеризации гексена-1 в присутствии скелетного никеля. Установлено, что реакция перемещения двойной связи не зависит от фазового состава исходных сплавов, на нее влияет только химическая природа металла (Ni). Скелетный никель по изомеризующей способности относится к ряду металлов, слабо катализирующих реакции миграции С=С-связи, таких как Rh, Pt и Ru.

5.Показано, что модифицирование скелетных никелевых катализаторов приводит к увеличению активности катализатора и степени миграции С=С- связи при гидрировании гексена-1. Так, модифицирование Fe,Pd, Sn и Ag увеличивает коэффициент миграции (Кмигр) от 0,66 до 0,70-0,77, а добавки Ti, Mo, Ti-Mo и Zr практически не изменяют его. Введение Cu, Cr-Cu, Ti-Cu, Zn, Mo-Cr и Mn снижает способность катализатора перемещать -С=С- связь (Кмигр=0,43-0,53). Добавки-модификаторы почти не изменяют соотношение цис/транс-изомеров гексена-2 (Кизом=0,74-0,80).

Активность катализатора возрастает при введении в исходный сплав металлов Cu, Zn, Pb, Ti-Mo, Mo, Bi, Ag и Mo-Cu (W=120-290 см3/мин·г Ni),а добавки Fe, Pd и Mn уменьшают ее (W=56-80 см3/мин·г Ni), в то время, как влияние компонентов Ti, Zr и Sn незначительно (W=115-117 cм3/мин·г Ni).

6. При гидрировании фенилацетилена в начальной период времени на скелетном никеле из Ni-Al-Cr и Ni-Al-Cr-Cu сплавов накапливается стирол, который затем восстанавливается до этилбензола. Подобным образом изменяется состав реакционной смеси и при гидрировании фенилацетилена на скелетном никеле из Ni-Al-Bi и Ni-Al-Ti-Cu сплавов. На всех катализаторах наблюдалась полная конверсия фенилацетилена в этилбензол через образования промежуточного продукта-стирола.

7. Полученные результаты могут иметь значение в нефтехимии-удалении ацетиленовых примесей при синтезе мономеров винилового типа из нефтяного сырья (например, ацетиленовых соединений из этилена, пропилена, изопрена и др., ингибирующих их каталитическую полимеризацию).

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Сагдеев К.А., Сагдеев А.А. Гидрирование непредельных углеводородов на палладиевом катализаторе // Вестник технологического университета, 2015. - Т.18. - №12.- С. 32-34.
2. Врещагина Н.В., Захарова Г.Б., Антонова Т.Н., Абрамов И.Г. Жидкофазное гидрирование циклоолефинов // Химия и химическая технология, 2013.- Т.56.-В.12.-С.79-82.
3. Николаев С.А., Занавескин Л.Н., Смирнов В.В., Аверьянов В.А., Занавескин К.Л. Каталитиче ское гидрирование примесей алкинов и алкадиенов в олефинах. Практический и теоритический аспекты // Успехи химии, 2009. - № 78 (3).- С. 248-265.
4. Спиридинов В.С., Васильков А.Ю., Подшибихин В.Л., сердан А.А., наумкин А.В., Лисичкин Г.В. Получение нанесенных моно- и биметаллических нанокластеров на сонове золота, никеля и палладия металло-паровым синтезом и их катаилитическая активность в гидрировании гексена-1 и гидродехлорировании хлорбензола // Химия и химическая технология.-2007.-Т.50.Вып.8.- С. 108-111.
5. Palladium Nanoparticles Stabilized by Alkylated Polyethyleneimine as Aqueous Biphasic Catalysts for the Chemoselective Stereocontrolled Hydrogenation of Alkenes / M.V. Vasylyev [et al] // Organic Letters. – 2006. - V. 8, № 24. - P. 5445-5448.
6. Assembly of ZIF nanostructures around free Pt nanoparticles: efficient size-selective catalysts for hydrogenation of alkenes under mild conditions / Wang Peng [et al] // Chemical Communications. – 2013. - V. 49. - P. 3330 - 3332.
7. Iron-iron oxide core–shell nanoparticles are active and magnetically recy-clable olefin and alkyne hydrogenation catalysts in protic and aqueous media / R. Hud-son [et al]// Chemical Communications. – 2012. - V. 48. - P. 3360–3362.
8. Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene to 1-Butene by Pd(0) Nanopar-ticles Embedded in Imidazolium Ionic Liquids / A. P. Umpierre [et al] // Advanced Syn-thesis & Catalysis . - 2005. - V. 347. - Р. 1404–1412.
9. Khan, N. A. Acetylene and ethylene hydrogenation on alumina supported Pd-Ag model catalysts / N. A. Khan, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund. // Catalysis Letters . – 2006. - V. 108 . – P. 159-164.
10. Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. - Алма-ата, Наука, 1979, 364 с.; АН КазССР, 1962, 488 с.
11. Сокольский Д.В., Друзь В.А. Введение в теорию гетерогенного катализа. - М., Высшая школа, 1981, 215 с.
12. Фрейдлин Л.Х., Кауп Ю.Ю., Литвин Е.Ф. Исследование процессов гидрирования и изомеризации н.гексенов в присутствии скелетного никелевого катализатора.-Изв.АН СССР,1962,№8,с.1464-1467.
13. Казанский Б.А. Каталитические превращения углеводородов.М.: Наука, 1968, с. 632.
14. Гостунская И.В., Тринко А.И., Добросердова Н.Б., Казанский Б.А. О химических неравноценности активных форм водорода, сорбированного рутением, родием и палладием.-Докл. АН СССР, 1970, т.193, с.1061.
15. Фасман А.Б., Пушкарева Г.А., Тимофеева В.Ф. Изомеризация гексена-1 при гидрировании на никелевых катализаторах Ренея.-Ж.физ.химия,1978, т.52,с.358.
16. Bond G.C., Webb G. Ru and Os as hydrogenation catalysts.-J.Catalysis,1962,v.1,p.74.
17. Маркман А.Л. О селективности процесса гидрогенизации. - Узб.хим.журнал, АН УзССР, №5. - С. 56-60.

**Приложение А**

**Список опубликованных работ**

1. Zh. Kairbekov, I.M. Jeldybayeva, S.M. Suimbayeva, Sh.Sarieva. Hydrogenation of acetylene compounds on multicomponent Raney nickel (skeleton catalyst) // Chemical Journal of Kazakhstan. - 2020. – N 3(71). - Р. 154-160.

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б**

