

АДСОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЯ 1,2,4-ТРИХЛОРБЕНЗОЛА

к. х. н., доцент Амиров Сабир Гараи,
д. ф. по химии, ассистент Исмаилова Сабира Сабир

Азербайджан, г. Баку,
Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности

Abstract. The adsorptive quality of 1,2,4-trichlorobenzene (1,2,4-TCB) and hydride chlorine were investigated on the Ni/ γ -Al₂O₃ and Ni / ceramzit as the catalysts of reaction hydrodechlorination chlorbenzenes.

It was determined, that surface processed by hydrogen, capable to absorb 1,2,4-TCB and hydrogen chloride more, than the surface processed by nitrogen.

Keywords: hydrodechlorination, adsorption, 1,2,4-trichlorobenzene, hydrogen chloride, Ni / Al₂O₃ and Ni / expanded clay.

Наиболее дискуссионным в периодических публикациях остается вопрос о механизме реакции гидродехлорирования хлорсодержащих ароматических соединений. Это тем более актуально, что в зависимости от состава каталитической системы существенно меняется механизм реакции гидродехлорирования [1,2].

Исследования, проведенные нами [3,4], показали, что наибольшей селективностью по моно- и дихлорбензолам, образующимися в результате реакции гидрогенолиза 1,2,4-трихлорбензола (1,2,4-ТХБ) обладает ранее не описанная каталитическая система, где в качестве носителя используется керамзит, а в качестве активной массы – никель. Менее селективными при этом оказались каталитические системы: керамзит; никель, нанесенный на оксид алюминия и др.

Для объяснения подобного поведения описанных каталитических систем в гетерогенно-каталитической реакции гидрогенолиза 1,2,4 – ТХБ в настоящей работе были изучены адсорбционные свойства каталитических систем, являющиеся одной из характеристик их каталитических свойств.

Известно, что процесс гидродехлорирования без существенного активирования водорода недостаточно эффективен [1]. Основным компонентом каталитической системы, ответственным за адсорбционную активацию водорода, является, наносимый на носитель, активный компонент.

В исследованных каталитических системах в качестве активного компонента был использован никель, который по интенсивности адсорбции водорода уступает палладию на 3-4 порядка [5].

Однако, используемый носитель оказывает существенный вклад в адсорбционную активацию водорода активным компонентом [3].

Изучение адсорбции 1,2,4-ТХБ и хлористого водорода на различных каталитических системах проводили методом газоадсорбционной хроматографии, в интервале температур 473-673К, весового и объемно-вакуумного методов исследования [7-9].

В качестве катализаторов использовали никельсодержащие керамзит и γ -Al₂O₃, которые были получены методом пропитки носителей раствором нитрата никеля, с последующей сушкой при 383К и прокаливанием при 773К в течение 4 часов.

Керамзит готовится из глины Зыхского месторождения, прокаливанием при постепенном подъеме температуры от 573К до 1473К в течении одного часа, высушенного при 353К образца. При максимальной температуре глину выдерживают 5 мин.

Удельная поверхность, определенная низкотемпературной адсорбцией азота хроматографическим методом [6], для керамзита и γ -Al₂O₃ составляет 14,5 м²/г и 220 м²/г соответственно.

Перед исследованием 1,2,4-ТХБ с содержанием основного компонента 96,8 % обезвоживался металлическим натрием, отгонялся и пропускался через колонку с силикагелем. Хлористый водород получали взаимодействием соляной кислоты с серной и сушили

пропусканием через колонку с хлористым кальцием. Используемый водород был 99,0 %-ой чистоты. В качестве газаносителя использовали азот.

Перед каждым измерением свежий адсорбент обрабатывался при заданной температуре не менее двух часов в потоке газаносителя.

Кажущиеся теплоты адсорбции определяются тангенсом угла наклона прямых зависимости логарифма кажущихся равновесных констант адсорбции ($k=V_r/RT$) от обратной температуры адсорбции.

В табл. 1 показана температурная зависимость удерживаемого объема 1,2,4-ТХБ на катализаторах керамзитной основы при предварительной активации азотом. Как следует из таблицы, адсорбция 1,2,4-ТХБ на катализаторе 15 % Ni/керамзит до температуры 533К выше, чем на 30 % Ni/керамзит и на керамзите без нанесения никеля, тогда как с повышением температуры адсорбция 1,2,4-ТХБ на 30 % Ni/керамзит, уменьшается не столь резко, чем на других образцах катализаторов и становится в 1,5 - 2 раза выше. Этим, видимо, и объясняется повышенный выход продуктов уплотнения на 30 % Ni/керамзит [3].

Таблица 1. Температурная зависимость удерживаемого объема 1,2,4-ТХБ на катализаторах керамзитной основы

Катализаторы	Удерживаемый объем 1,2,4-ТХБ, мл/г-катализатор					
	473 К	503 К	533 К	563 К	593 К	623 К
Керамзит *	0,40	0,29	0,23	0,17	0,13	0,11
15 % Ni/керамзит *	0,52	0,37	0,27	0,18	0,12	0,09
30 % Ni/керамзит *	0,40	0,33	0,27	0,22	0,18	0,15
15 % Ni/керамзит **	0,33	0,17	0,11	0,08	0,06	-
15 % Ni/керамзит ***	0,36	0,17	0,10	0,09	0,09	-

Примечание: *температура активации 723 К, **температура активации 653 К, ***температура активации 773 К.

Удерживаемый объем 1,2,4-ТХБ керамзитом и 30 % Ni/керамзит практически совпадают при 473К (~ 0,4 мл/г-катализатор).

Как следует из табл. 1, независимо от температуры активации на катализаторе 15 % Ni/керамзит с увеличением температуры адсорбции от 473К до 623К, удерживаемый объем 1,2,4-ТХБ уменьшается. Наибольшее количество 1,2,4-ТХБ удерживается на поверхности 15 % Ni/керамзит, активированном при 723 К в токе азота.

Для получения информации по адсорбции 1,2,4-ТХБ на предварительно обработанной водородом никель нанесенной поверхности, были проведены эксперименты с катализатором 15 % Ni/керамзит, предварительно тренированным водородом при различных температурах. Данные приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что удельный удерживаемый объем 1,2,4-ТХБ возрастает с увеличением температуры обработки катализатора 15 % Ni/керамзит водородом. Исходя из этого можно предположить, что повышение температуры обработки водородом поверхности катализатора 15 % Ni/керамзит сопровождается появлением большого числа центров адсорбции.

Таблица 2. Температурная зависимость удерживаемого объема 1,2,4-ТХБ на катализаторе 15 % Ni/керамзит

Температура активации	Удерживаемый объем 1,2,4-ТХБ, мл/г-катализатор					
	473 К	503 К	533 К	563 К	593 К	623 К
573 К	0,80	0,75	0,70	0,68	0,67	0,66
723 К	0,38	0,64	0,68	0,70	0,72	0,73
773 К	0,32	0,62	0,70	0,72	0,73	0,75

Сравнение результатов, приведенных в табл. 1 и 2, показывает, что при обработке катализатора 15 % Ni/керамзит водородом, удерживаемый объем 1,2,4-ТХБ не только выше, чем при обработке азотом, но и увеличивается с ростом температуры адсорбции при температурах его обработки 723К и выше. Это позволяет предположить, что повышение удерживаемого объема 1,2,4-ТХБ связано с взаимодействием последнего с водородом, адсорбированным на поверхности катализатора.

При исследовании зависимости адсорбции 1,2,4-ТХБ на катализаторе 15 % Ni/Al₂O₃ от температуры обработки катализатора азотом и от температуры адсорбции (табл. 3), было установлено, что удельный удерживаемый объем 1,2,4-ТХБ возрастает с повышением температуры обработки азотом, но снижается с повышением температуры адсорбции.

Таблица 3. Температурная зависимость удерживаемого объема 1,2,4-ТХБ на катализаторе 15 % Ni/γ-Al₂O₃

Температура активации	Удерживаемый объем 1,2,4-ТХБ, мл/г-катализатор					
	473 К	503 К	533 К	563 К	593 К	623 К
573 К	1,32	1,00	0,72	0,53	0,44	0,25
723 К	2,30	1,54	1,07	0,81	0,65	0,45
773 К	2,30	1,88	1,49	1,40	1,28	1,21

В табл. 4 приведены результаты влияния температуры обработки катализаторов в потоке азота на кажущиеся теплоты адсорбции 1,2,4-ТХБ.

Таблица 4. Влияние температуры обработки катализаторов в потоке азота на кажущиеся теплоты адсорбции 1,2,4-ТХБ

Катализатор	Кажущиеся теплота адсорбции, кДж/моль			
	Температура, К			
	573	653	723	773
15 % Ni/керамзит	-	42,66 ± 4,2	38,23 ± 3,7	49,46 ± 4,5
15 % Ni/γ-Al ₂ O ₃	20,78 ± 2,0	-	25,48 ± 2,2	14,46 ± 1,5

Тот факт, что при активации катализатора 15 % Ni/керамзит азотом минимальная кажущаяся теплота адсорбции 1,2,4-ТХБ соответствует температуре 723 К и равна 38,2 кДж/моль, в то время, как при активации катализатора водородом при температуре 723 К и 773 К кажущиеся теплоты адсорбции близки к нулю, а удерживаемые объемы 1,2,4-ТХБ значительно больше, позволяет предположить, что катализатор 15 % Ni/керамзит, обработанный водородом, имеет большее число центров адсорбции при меньшей их силе, что находится в хорошем согласованности с данными исследования [9].

Анализируя табл. 1 - 4, можно видеть, насколько больше адсорбирующая способность катализатора 15 % Ni/Al₂O₃ по сравнению с катализатором 15 % Ni/керамзит. Закономерное снижение при этом кажущихся теплот адсорбции указывает на то, что вероятнее всего это связано с большим числом центров адсорбции пониженной силы.

Чрезвычайно высокая адсорбирующая способность катализатора 15 % Ni/Al₂O₃, а следовательно, и большая каталитическая активность его и способствует снижению селективности реакции гидрохлорирования 1,2,4-ТХБ по монохлорбензолу, как показали исследования [3,4].

В связи с тем, что при проведении гидрохлорирования хлорбензолов образующийся хлористый водород может играть немаловажную роль в протекании процесса, было исследовано его адсорбционно-десорбционная способность на поверхности катализатора 15 % Ni/керамзит.

Количество хлористого водорода, удерживаемого катализатором на основе керамзита, показано в табл. 5.

Таблица 5. Зависимость удерживаемого объема хлористого водорода от температуры адсорбции на катализаторе 15 % Ni/керамзит

Активация	Удерживаемый объем 1,2,4-ТХБ, мл/г-катализатор				
	423 К	473 К	523 К	573 К	623 К
Азотом	8,7	5,5	1,75	2,51	2,10
Водородом	11,5	8,75	7,01	5,12	4,93

Примечание: температура активации 723 К

Из приведенных данных следует, что с увеличением температуры, как при обработке поверхности катализатора водородом, так и азотом, адсорбция хлористого водорода уменьшается. Однако поверхность, предварительно обработанная водородом, удерживает больше хлористого водорода, чем поверхность, обработанная азотом. С ростом температуры соотношение, удерживаемых объемов HCl поверхностью, обработанной водородом и азотом, растет, что вероятно, говорит о прочном взаимодействии хлористого водорода с поверхностью, обработанной водородом. При этом, теплота адсорбции хлористого водорода на поверхности катализатора, обработанной азотом, почти в два раза больше, чем на обработанной водородом. Это свидетельствует о высокой силе, но меньшему количеству центров, адсорбирующих хлористый водород на поверхности катализатора, обработанной азотом.

Прочность адсорбции хлористого водорода на активных центрах катализатора 15 % Ni/керамзит, вероятно, и является причиной протекания процесса гидродехлорирования 1,2,4-ТХБ с наибольшей селективностью по монохлорбензолу, чем по бензолу [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Kraus M., Bazant V. / Proc. 5th Intern. Congress on Catalysis. Amsterdam: North Holland Publ. Co., 1973, v.2, P.1073.
2. Coq B., Ferrat G., Figueras F. /J. Catal., 1986, v.101, P.434.
3. Муганлинский Ф. Ф., Аль-Акали М., Амиров С.Г. АНХ. 1999. №2. С.26.
4. Амиров С. Г., Аль-Акале М., Алмазова З. Г., и др / Тез. докл. III Бак. межд. Мамедалиевская нефтехим. конф., Баку. 1998. 5-8 октября. С.45.
5. Захаров А. П. Взаимодействие водорода с металлами М.: Наука, 1987. 130с.
6. Рогинский С. З., Яновский И. И., Берман А. Д. Основы применения хроматографии в катализе. – М.: Наука, 1972. 133с.
7. Киселев А. В., Яшин А. И. Газоадсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967 256 с.
8. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Наука, 1984. 592 с.
9. Yoshiro Morita et al. Bull. of the Jap. Petrol. Ins. 1973, V. 15, №1, P. 34.