



УДК 543.544

Газохроматографическое исследование кинетики каталитического гидрирования олефинов с использованием нанокompозитных катализаторов

Землянов С.А., Федичев И.С., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.

Самарский государственный университет, Самара

Поступила в редакцию 15.11.2010 г.

Аннотация

Исследованы каталитические свойства силохрома, модифицированного наночастицами никеля, в реакциях гидрирования октена-1. Показано, что константа скорости реакции увеличивается в несколько раз при использовании нанокompозитного катализатора.

Ключевые слова: реакции гидрирования, газовая хроматография.

Catalysis properties of silica, modified of nickel nano- particles, in reactions of hydrogenation of octen-1 are investigated. The constant of reactions is increased in some times at use of nano-composite the catalyst is shown.

Keywords: hydrogenation reaction, gas chromatography

Введение

Идею создания новых материалов, высказанную в 1959 году Нобелевским лауреатом Ричардом Филиппсом Фейнманом в лекции «Там внизу - много места» (Richard P. Feynman "There's Plenty of Room at the Bottom"// Engineering and Science, 1960), явившуюся первым предположением построения структур из отдельных атомов, современные ученые успешно развивают. То, что за нанотехнологиями будущее, не вызывает сомнения. Эрик Дрекслер в своей книге «Машины созидания» (K. Eric Drexler "Engines of Creation. The Coming Era of Nanotechnology/ Anchor Books, New York, 1986) акцентирует внимание на умении «складывать атомы» для создания микромеханизмов и микроаппаратов. Однако, применение наноструктур значительно более широкое, практически неограниченное. В нанохимии это, в первую очередь, создание новых материалов, в частности, катализаторов для оптимизации существующих и разработки новых технологических процессов в химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Эффективность ныне используемых металлических катализаторов «корочкового» типа ограничена, потому что концентрация металла на поверхности гранул высока, а в глубине значительно ниже [1]. С развитием нанотехнологий стало очевидно преимущество использования нанокompозитных катализаторов, поскольку,

регулируя структуру, размеры и другие физико-химические свойства наноструктур можно управлять их свойствами.

В этом сообщении будут рассмотрены кинетические характеристики нанокондитных катализаторов на основе наночастиц никеля, которые были получены в ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН под руководством проф. Ревинной А.А. и любезно были предоставлены нам для исследования.

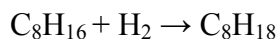
В последнее время в научной литературе появились публикации, в которых рассматриваются свойства наночастиц в зависимости от их формы и размера. Это и образование множества двойниковых структур, обуславливающих понижение поверхностной энергии, и образование кластеров, имеющих различную кристаллографическую симметрию, размерные эффекты [2]. При образовании кластеров значительную роль играет межкластерный перенос заряда. Эффект этого процесса зависит от плотности заполнения поверхности носителя наночастицами металла. Начиная с определенной поверхностной плотности наночастиц на носителе, возникают ансамбли, в которых становится возможным перераспределение зарядов под действием тепловых флуктуаций, и в этом случае следует ожидать сильного изменения каталитической активности [3].

Разработка нанокондитных катализаторов включает ряд этапов: синтез наночастиц металлов с регулируемыми размерами [4], исследование влияния условий синтеза на размеры [5] и физико-химические свойства наночастиц [6], изучение адсорбционных свойств различных носителей по отношению к наночастицам [7-10], разработку метода модифицирования наночастицами пористого носителя и оценка его каталитической активности. Исследования также включают оценку влияния на каталитические свойства нанокондитов поверхностных центров различных высокопористых носителей.

Эксперимент

Настоящее сообщение посвящено изучению каталитических свойств нанокондитного катализатора процессов гидрирования, содержащего наночастицы никеля, хроматографическим методом. В литературе известны исследования свойств обычных металлических катализаторов хроматографическим методом, в которых реагенты вводили в хроматографическую колонку как импульсно, так и с использованием одного из исходных веществ – водорода - в качестве подвижной фазы [12-13].

В настоящей работе реагенты вводили импульсно. Исследовали каталитические свойства силохрома С-120, модифицированного наночастицами никеля, полученными с предварительной пропиткой смесью (2-этилгексил)сульфосукцината натрия (АОТ) с гептаном, без предварительной пропитки, а также колонку с исходным (чистым) силохромом С-120. Изучали реакции гидрирования октена-1:



Газохроматографические измерения проводили на хроматографе ЛХМ-80 с детектором по теплопроводности. В качестве газа – носителя использовали гелий особой чистоты. Адсорбаты дозировали микрошприцом Hamilton- Bonadus, Schneiz 10 мкл. Количество вводимой пробы октана с октенем 2,5-10 мкл, водорода 5 мл. Температура термостата 150 °С, что соответствует литературным данным процесса гидрирования октена-1 [13]. Подбирали оптимальные условия проведения эксперимента, котрые бы обеспечили наиболее полную конверсию олефина. Для

этого находили зависимости высоты теоретической тарелки (ВЭТТ) H от линейной скорости газа-носителя u . Пример такого графика приведен на рис.1. По полученным кривым была установлена оптимальная линейная скорость подвижной фазы для каждой колонки :

– колонка 1 с чистым силикохромом С- 120; линейная скорость подвижной фазы 10 мм/сек.

– колонка 2 с силихромом С -120, модифицированным наночастицами никеля без предварительной пропитки смесью АОТ/ гептан; линейная скорость подвижной фазы 10 мм/сек.

– колонка 3 с силихромом С -120, модифицированным наночастицами никеля с предварительной пропиткой смесью АОТ/ гептан; линейная скорость подвижной фазы 33 мм/сек.

В табл. 1 приведены времена удерживания октена-1 и октана в смеси друг с другом и с водородом.

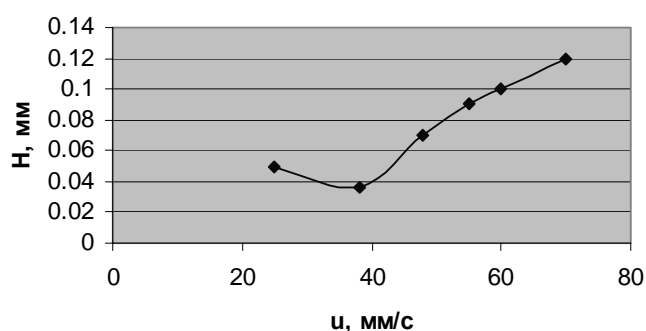


Рис. 1. Зависимость ВЭТТ от линейной скорости подвижной фазы для октена (колонка №3)

Таблица 1. Времена удерживания октена-1 и октана, с

№ колонки	октен-1 + октан		октен-1 +октан+водород	
	октен-1	октан	октен-1	октан
1	434	529	432	518
2	602	675	602	667
3	584	656	551	615

Из полученных хроматограмм рассчитаны площади пиков по формуле

$$S = 0.5 w_B h,$$

где w_B – ширина пика у его основания, мм ; h – высота пика, мм .

Эксперименты показали, что наибольший выход продукта реакции гидрирования, октана, наблюдается на колонке 3. Реакция гидрирования в колонке протекала по типу псевдопервого порядка. Константу скорости реакции рассчитывали по формуле:

$$k = 1/t \ln S_0 / S,$$

где t – время удерживания сорбата, мин ; S_0 - площадь пика октена, мм² ; S - площадь пика октена-1 в смеси с водородом, мм².

В табл. 2 приведены константы скорости реакции гидрирования при различных количествах вводимого октена -1.

Таблица 2. Значение константы скорости гидрирования октена-1

Константа скорости реакции k , мин ⁻¹			$k_{ср}$, мин ⁻¹
Впробы 2.5мкл	Впробы 7.5мкл	Впробы 10мкл	
0.027	0.030	0.023	0.027

Заключение

Таким образом, в результате исследования были показаны возможности хроматографии для изучения кинетики реакции в динамическом режиме с импульсным вводом проб реагентов. Установлено также, что колонка 3, содержащая силохром, модифицированный наночастицами никеля, которые были получены в присутствии аммиака с пропиткой смесью АОТ/ гептан обеспечивает наиболее высокую степень конверсии по сравнению с другими колонками, в т.ч. и с колонкой, содержащей чистый силохром.

Список литературы

1. Микишев В.А., Туркова Т.В., Шмидт Ф.К. Катализатор селективного гидрирования АПКГС - пилотные испытания / Химическая промышленность. 2002. №2. С. 39–43.
2. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы. Методы получения и свойства. Екатеринбург. УрО РАН. 1998. 199 с.
3. Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. Межкластерные взаимодействия в катализе наноразмерными частицами металлов // Российские нанотехнологии. 2007. Т.2. № 1-2. С. 47.
4. Докучаев А.Г., Мясоедова Т.Г., Ревина А.А. Изучение влияния различных факторов на образования агрегатов серебра в обратных мицеллах под действием γ - излучения // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. №5. С.353-356.
5. Ревина А.А. Система модифицирования объектов наночастицами. Патент РФ № 2212268. Приоритет от 10.08.2001.
6. Горностаева С.В., Ревина А.А., Белякова Л.Д., Ларионов О.Г. Синтез и свойства наноразмерных наночастиц никеля и нанокompозитов на их основе // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т.44. С.600-604.
7. Ревина А.А., Ларионов О.Г., Кезиков А.Н., Белякова Л.Д. Исследование стабильных наночастиц палладия хроматографическим и спектрофотометрическим методами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т.6. Вып.2. С. 265-272.
8. Романов А.В., Ларионов О.Г., Ревина А.А. Использование хроматографии для изучения адсорбции стабильных наночастиц серебра // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т.6. Вып. 2. С. 242-249.
9. Белякова Л.Д., Горностаева С.В., Павлова Н.А., Ларионов О.Г., Ревина А.А., Буланова А.В. Адсорбционные свойства кремнезема, модифицированного стабильными наночастицами никеля, полученными в обратных мицеллах под действием γ -облучения, по данным газовой хроматографии // Защита металлов. 2008. Т.44. С.177.
10. Белякова Л.Д., Коломиец Л.Н., Ларионов О.Г., Мякишева Е.А., Ревина А.А., Буланова А.В. Исследование поверхностных свойств силикагеля, модифицированного наночастицами серебра, методом газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т.7. Вып.1. С. 98-105.
11. Ревина А.А., Ларионов О.Г., Белякова Л.Д., Алексеев А.В. Возможности современной хроматографии в исследовании природы и адсорбционных свойств наноразмерных частиц металлов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т.4. Вып.6. С.689-700.

12. Yamamoto H., O'Hara M., Kwan T. Application of the gas chromatographic pulse technique to the study of the selective hydrogenation of aniline on acid or base supported metals of group VIII // Chem. Pharm. Bull. 1965.V.13. N 6. P. 724.

13. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке.– М.: Мир, 1979.– С. 541-600.

Землянов Сергей Александрович – студент 5 курса кафедры физической химии и хроматографии, Самара

Федичев Иван Сергеевич – студент 5 курса кафедры физической химии и хроматографии, Самара

Шафигулин Роман Владимирович – к.х.н., ассистент кафедры физической химии и хроматографии, Самара

Буланова Анджела Владимировна – д.х.н., профессор кафедры физической химии и хроматографии, Самара

Zemlynov Sergei A. – student of department physical chemistry and chromatography, Samara

Fedichev Ivan S. – student of department physical chemistry and chromatography, Samara

Shafigulin Roman V. – Candidate of science Chemistry, assistant of department physical chemistry and chromatography, Samara State University, Samara, e-mail:shafiro@mail.ru

Bulanova Andgela V. – doctor of science Chemistry, professor of department physical chemistry and chromatography Samara State University, Samara