

УДК 544.47

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ НА ГИДРИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА

© 2017 г. Е. Г. Шубина¹, Н. С. Филимонов¹, Р. В. Шафигулин¹,
А. В. Буланова¹, И. В. Шишковский², Ю. Г. Морозов³

¹Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

²Самарский филиал ФИАН им. П.Н. Лебедева, Самара, Россия

³Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: ktyfybn@mail.ru

Поступила в редакцию 08.07.2016 г.

Рассмотрены каталитические свойства наночастиц никеля, нанесенных на инертон, в реакции гидрирования бензола; рассчитаны константы скорости реакции при различных температурах. Определены энергия активации, конверсия, рассмотрено влияние размеров наночастиц никеля на их каталитические свойства в процессах гидрирования бензола.

Ключевые слова: гидрирование, наночастицы и наноструктуры.

DOI: 10.7868/S0028242117020174

Гетерогенный катализ является основой многих важных промышленных процессов нефтеперерабатывающих, нефтехимических и химических производств. Разработка новых эффективных гетерогенных катализаторов – актуальная государственная задача, на решение которой направлены исследования химиков-катализаторов [1–3].

Бурное развитие нанохимии и всестороннее изучение физикохимии наночастиц [4–12] позволило установить уникальность их свойств и показать, что наноструктуры обладают повышенной каталитической активностью [13–24]. Использование катализаторов, содержащих наноструктуры, позволяет повысить эффективность и селективность процесса, а также уменьшить потребление драгоценных металлов, используемых при производстве традиционных катализаторов [25].

Один из важнейших процессов нефтепереработки и нефтехимии – гидрирование ароматических углеводородов, в частности, бензола. В связи с мировыми тенденциями к ужесточению требований к углеводородному автомобильному топливу, содержание бензола в нем строго регламентировано. Так, в техническом регламенте “О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту” [26] содержание бензола не должно превышать 1%. [27]. Для получения высокооктановых бензинов проводят изомеризацию циклогексана в метилциклопентан, для чего обычно используют платиновые катализаторы [28–31].

Каталитическое гидрирование бензола лежит в основе получения капролактама [32]. В промышленности для гидрирования бензола используются катализаторы на основе никеля и платины, нанесенных на носители [33]. Так, катализатор А-НК содержит от 43 до 48% никеля на поверхности высокодисперсного носителя [34].

Цель работы – исследование каталитических свойств наночастиц никеля в реакции гидрирования бензола, изучение влияния их размеров и концентрации на каталитическую активность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали каталитическую активность наночастиц никеля, полученных левитационно-струйным методом [35–38] и имеющих размеры в диапазоне 20–60 нм (Ni_{20-60}) и 50–200 нм (Ni_{50-200}). Катализатор, модифицированный наночастицами (Ni_{20-60}), изучали при их массовом содержании 7.5% и 15%.

Морфологию наночастиц исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием микроскопа JEOL JEM 1200EX II. Графики распределения частиц по размерам были построены на основании микрофотографий наночастиц с использованием программ Kompas 3d и Origin. Элементный состав поверхности наночастиц был определен с помощью энергодисперсионной приставки X-Max 80.

Фотографии исследуемых наночастиц и их распределения по размерам представлены на рис. 1

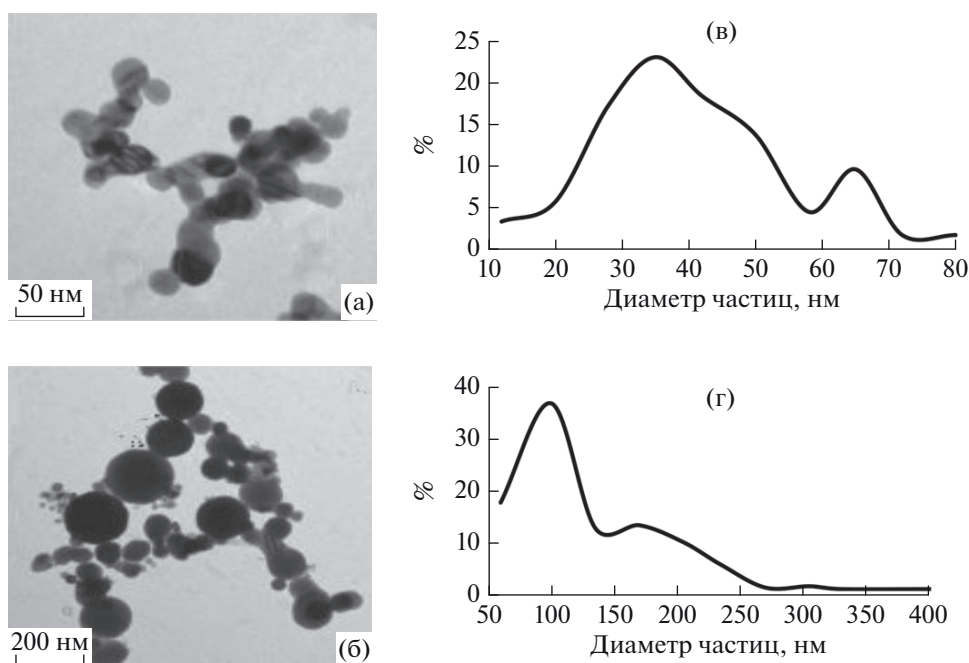


Рис. 1. Исследование размера и формы наночастиц никеля. Фотографии наночастиц никеля: а – размер частиц 20–60 нм, б – размер частиц 50–200 нм. Диаграммы распределения по размерам наночастиц никеля: в – размер частиц 20–60 нм; г – размер частиц 50–200 нм.

Данные энергодисперсионного анализа показали, что наночастицы никеля покрыты оксидной пленкой, поэтому перед проведением эксперимента исследуемые катализаторы восстанавливали в токе водорода при 170°C.

Катализаторы готовили нанесением наночастиц никеля на инертон (INERTON AW-DMCS) в количестве 15 мас. % (Ni_{20–60}(15%)) и 7.5 мас. % (Ni_{20–60}(7.5%)) из раствора гексана, перед выпариванием обработав его ультразвуком. Реакцию каталитического гидрирования проводили в статическом режиме с использованием оригинальной лабораторной установки [39], позволяющей on-line отбирать пробы реакционной смеси и вводить их в хроматографическую колонку для анализа. Реактор представлял собой стальную трубку объемом 1 мл. Пробу бензола вводили в реактор микрошприцем в токе водорода в количестве 0.5 мкл. Реакцию гидрирования проводили при давлении в реакторе 3 кгс/см² и температурах 100, 110, 120 и 130°C. Мольное отношение водорода и бензола в реакторе H₂ : C₆H₆ ≈ 18.

Кинетику реакции исследовали методом ГХ по изменению площади пика бензола на хроматограммах. В качестве газа-носителя использовали гелий. Применяли стальную насадочную колонку (размеры: 300 × 0.3 см), заполненную Carbowax-20M. Разделение смеси осуществляли

при температуре колонки 90°C. Полученные хроматограммы обрабатывали с помощью программы Мультихром 3.4.00121.

По экспериментальным данным были рассчитаны константы (*k*) скорости, энергия активации (*E_A*) и конверсия бензола (*K*).

Так как реакцию проводили в избытке водорода, кинетика реакции подчинялась уравнению первого порядка [19]:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{S_0}{S_t}, \quad (1)$$

где *S*₀ – площадь пика бензола в начальный момент времени протекания реакции, при *t* = 0; *S*_{*t*} – площадь пика бензола в момент времени *t*.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования кинетики каталитического процесса получали серии хроматограмм реакционной смеси через различные промежутки времени от начала реакции. На хроматограммах не были зафиксированы пики никаких других продуктов гидрирования бензола, кроме циклогексана.

Для расчета констант скорости находили зависимости (кинетические кривые) в координатах уравнения (1) (рис. 2.).

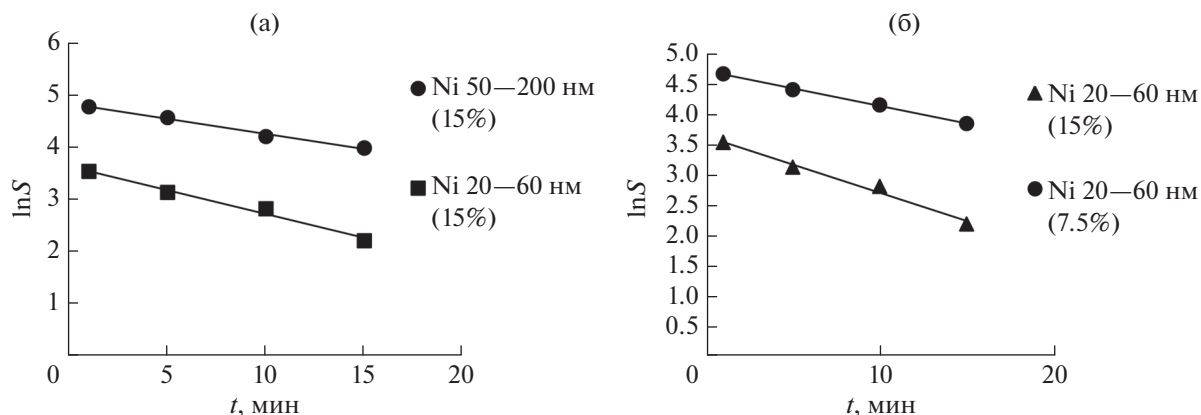


Рис. 2. Зависимость логарифма площади пика бензола ($\ln S$) от времени протекания реакции (t) на катализаторе, содержащем наночастицы никеля: а – катализаторы с различным распределением наночастицы никеля по размерам; б – катализаторы с различным массовым содержанием наночастиц ($T = 100^\circ\text{C}$).

Нетрудно видеть, что графики имеют линейный характер, что подтверждает подчинение кинетики реакции первому порядку. Полученные значения констант скоростей реакций гидрирования бензола представлены в табл.1.

Константы скорости реакции закономерно увеличиваются при увеличении температуры. Энергию активации определяли из зависимости $\ln k - (1000/T)$ (рис. 3).

В табл. 2. представлены значения энергии активации реакции на катализаторе, содержащем наночастицы никеля с размерами 20–60 нм и 50–200 нм.

Величины энергии активации свидетельствуют о достаточно высокой каталитической активности исследуемых катализаторов при невысоких давлениях (3 атм) и температурах ($100\text{--}130^\circ\text{C}$) в реакциях гидрирования бензола. Для сравнения, условия проведения процесса на промышленных установках с никель-хромовым катализатором в жидкой фазе – $130\text{--}220^\circ\text{C}$, давление – 15 атм; на катализаторе $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в паровой фазе – $250\text{--}320^\circ\text{C}$, давление от 5 до 30 атм [29]. Энергия активации гидрирования бензола на промышленных катализаторах приблизительно равна 50 кДж/моль [16].

Из данных, приведенных в табл. 1 и 2 следует, что размер наночастиц и их содержание в катализаторе влияет на кинетические и энергетические характеристики процесса: катализ с участием наночастиц большего размера ($\text{Ni}_{50\text{--}200}$) сопровождается большей энергией активации, чем с участием наночастиц размером ($\text{Ni}_{20\text{--}60}$); увеличение массового содержания их в катализаторе увеличивает константу скорости.

Зависимости конверсии бензола от времени протекания реакции на исследуемых катализаторах при температурах 100 и 120°C представлены на рис. 4.

Из этих графиков следует, что конверсия бензола на более крупных частицах никеля ниже: через 15 мин на наночастицах никеля ($\text{Ni}_{20\text{--}60}$) при 100°C она достигает 74%, а на наночастицах ($\text{Ni}_{50\text{--}200}$) – 57%. Конверсия увеличивается с ростом температуры и с увеличением массового содержания наночастиц никеля в катализаторе.

Более наглядно конверсию на катализаторах $\text{Ni}_{20\text{--}60}$ (15%) и $\text{Ni}_{20\text{--}60}$ (7.5%) можно представить в виде гистограмм (рис. 5).

Результаты исследования позволяют сделать вывод о том, что наночастицы никеля обладают высокой каталитической активностью в процессах гидрирования бензола. Сравнение кинетических и энергетических характеристик этого процесса на исследуемых и промышленных катализаторах (литературные данные), позволяет сделать вывод о том, что исследуемые катализаторы обеспечивают высокие скорости процесса при относительно низких энергозатратах. Установлена зависимость активности катализатора от размеров и процентного содержания наночастиц.

Таблица 1. Значения констант скоростей гидрирования при различных температурах на катализаторах, содержащих наночастицы никеля

$T, ^\circ\text{C}$	$k, \text{мин}^{-1}$		
	($\text{Ni}_{20\text{--}60}$) (15%)	($\text{Ni}_{50\text{--}200}$) (15%)	($\text{Ni}_{20\text{--}60}$) (7.5%)
100	0.093	0.058	0.056
110	0.102	0.070	–
120	0.118	0.087	0.068
130	0.129	–	0.073

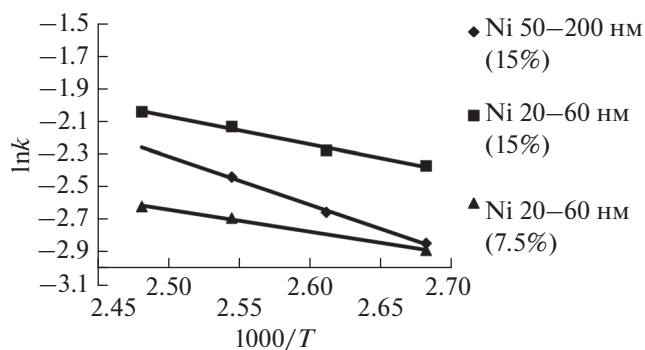


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости реакции гидрирования бензола от обратной температуры на катализаторах, содержащих наночастицы никеля.

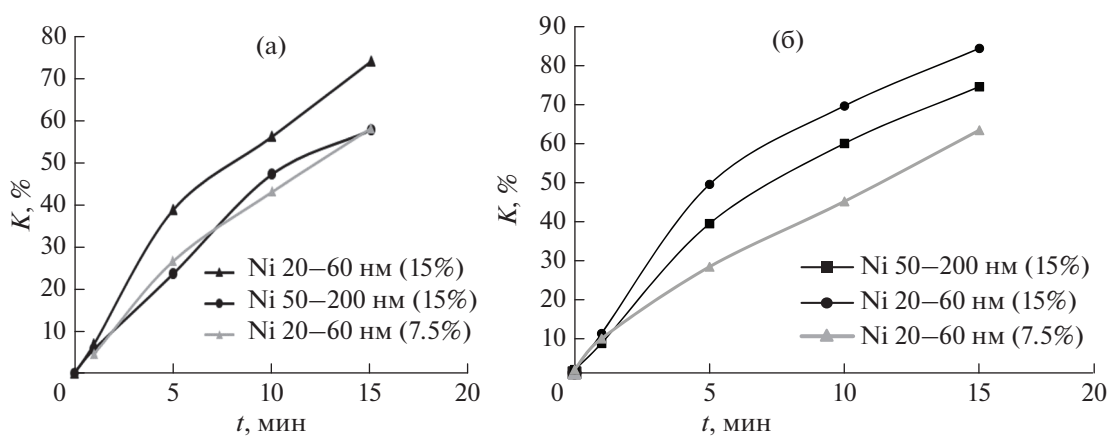


Рис. 4. Зависимости конверсии от времени протекания реакции: а – при $T = 100^{\circ}\text{C}$; б – при $T = 120^{\circ}\text{C}$.

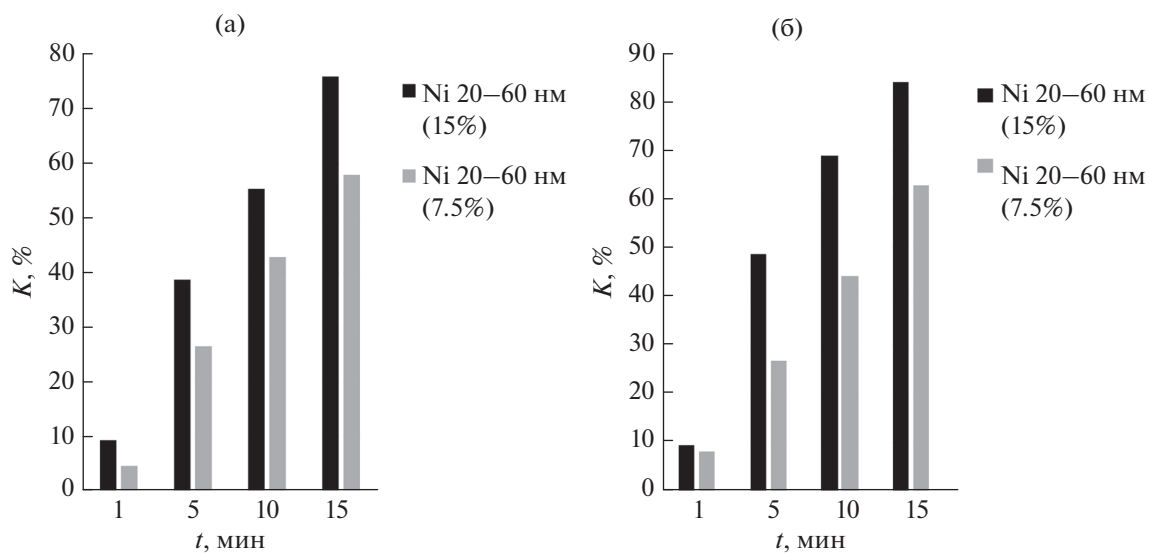


Рис. 5. Конверсия на катализаторах, содержащих наночастицы Ni_{20-60} : а – при $T = 100^{\circ}\text{C}$; б – при $T = 120^{\circ}\text{C}$.

Таблица 2. Значения энергии активации реакции (E_A) гидрирования бензола на наночастицах никеля

Наночастицы никеля	E_A , кДж/моль
Ni ₂₀₋₆₀ (7.5%)	11
Ni ₂₀₋₆₀ (15%)	14
Ni ₅₀₋₂₀₀ (15%)	25

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-43-02115 p_поволжье_a

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Taran O.P., Yashnik S.A., Ayusheev A.B., Piskun S., Prihod'ko R.V., Ismagilov Z.R., Goncharuk V.V., Parmon V.N. // Applied Catalysis B: Environmental. 2013. № 140–141. С. 506.
2. Галкин А.А., Туракулова А.О., Кузнецова Н.Н., Лукин В.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 305.
3. Wang J., Kondrat S.A., Wang Y., Brett G.L., Giles C., Bartley J. K., Lu Li, Liu Q., Kiely Ch. J., Hutchings G.J. // ACS Catal. 2015. № 5. P. 3575.
4. Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 1–2. С. 47.
5. Белякова Л.Д., Горностаева С.В., Павлова Н.А., Ларионов О.Г., Ревина А.А., Буланова А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 2. С. 177.
6. Белякова Л.Д., Кудинова А.Н., Ларионова А.О., Ларионов О.Г., Спицын Б.В. // Журн. физической химии. 2008. Т. 82. № 3. С. 503.
7. Горностаева С.В., Ревина А.А., Белякова Л.Д., Ларионов О.Г. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 4. С. 400.
8. Ревина А.А., Белякова Л.Д., Паркаева С.А., Суворова О.В., Сергеев М.О., Золотаревский В.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 6. С. 578.
9. Белякова Л.Д., Боровикова С.А., Ларионов О.Г., Ревина А.А., Коломиец Л.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 6. С. 563.
10. Ларионов О.Г., Ревина А.А., Белякова Л.Д., Волков А.А., Пономарев К.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 6. С. 621.
11. Кезиков А.Н., Баранова Е.К., Хайлова Е.Б., Ревина А.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. Вып. 1. С. 118.
12. Batchelor-McAuley C., Tschulik K., Neumann C.C.M., Laborda E., Compton R.G. // Int. J. Electrochem. Sci. 2014. V. 9. С. 1132.
13. Kazantsev R.V., Gaidai N.A., Nekrasov N.V., Tenchev K., Petrov L., Lapidus A.L. // Kinetics and Catalysis. 2003. V. 44. № 4. P. 529.
14. Kazakov M.O., Lavrenov A.V., Danilova I.G., Belskaya O.B., Dipyakin V.K. // Kinetics and Catalysis. 2011. V. 52. № 4. P. 573.
15. Konuspayev S.R., Shaimardan M., Nurbaeva D.R., Aueзов A.B., Boronin A.I. // Petroleum Chemistry. 2010. V. 50. № 1. P. 47.
16. Boudjahem A.-G., Bouderbala W., Bettahar M. // Fuel Processing Technology. 2011. V. 92. P. 500.
17. Буланова А.В., Ильина Е.А., Погодина Е.В., Шафигулин Р.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 46. № 6. С. 652.
18. Землянов С.А., Федичев И.С., Шафигулин Р.В., Буланова А.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. Вып. 1. С. 119.
19. Митина Е.Г., Шафигулин Р.В., Буланова А.В., Шишковский И.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 1. С. 69.
20. Concepción P., García S., Hernández-Garrido J.C., Calvino J.J., Corma A. // Catalysis Today. 2015. № 259. P. 213.
21. Wei X., Yanfei Q., Fang Li, Yanji W., Zhimiao W. // Chinese J. of Catalysis. 2012. № 33. P. 1913.
22. Crampton A.S., Rötzer M. D., Schweinberger F. F., Yoon B., Landman U., Heiz U. // J. of Catalysis. 2016. № 333. P. 51.
23. Liao H., Ouyang D., Zhang J., Xiao Y., Liu P., Hao F., You K., Luo H. // Chemical Engineering J. 2014. № 243. P. 207.
24. Ling Q., Yang M., Li Ch., Zhang A. // Materials Research Bulletin. 2015. № 70. P. 68.
25. Бухтияров В.И., Слышко М.Г. // Успехи химии. 2001. Т. 70 № 2. С. 167.
26. Технический регламент “О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту”. Утв. Постановлением Правительства РФ от 27 февраля 2008 г. № 118. г. Москва (в ред. Пост. Правительства РФ от 07.09.2011. № 748).
27. Михайлова И.В., Смолягин А.И., Красиков С.И., Караулов А.В. // Иммунология. 2014. № 1. С. 51.
28. Белоухов Е.А., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Белый А.С. // J. of Siberian Federal University. Chemistry. 2012. Т. 4. № 5. С. 398.
29. Белоухов Е.А., Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Гуляева Т.И. // Катализ в промышленности. 2012. № 3. С. 37.
30. Чеканцев Н.В., Кравцов А.В., Дуброва Т.В. // Известия Томского политехнического университета. 2008. Т. 312. № 3 С. 34.
31. Абдульминев К.Г., Манушков В.А., Гибадуллин А.Х. // Нефтегазовое дело. 2013. Т. 11. № 4. С. 137.
32. Овчинникова В.И., Ручинский В.Р. // Производство капролактама. М.: Химия, 1977. 263 с.
33. Крылов О. В. // Гетерогенный катализ: учебное пособие для вузов. М.: “Академкнига”, 2004. 679 с. <http://www.kataliz.ru/product.files/ank.htm>.
34. Ген М.Я., Миллер А.В. // Поверхность. 1983. № 2. С. 150.
35. Морозов Ю.Г., Белоусова О.В., Кузнецов М.В. // Известия высших учебных заведений. 2011. № 1/3. С. 107.
36. Shishkovsky I.V., Bulanova A.V., Morozov Y.G. // J. of Material Science and Engineering B. 2012. V. 2. № 12. P. 634.
37. Morozov Y.G., Belousova O.V., Kuznetsov M.V. // Inorganic Materials. 2011. V. 47. № 1. P. 36.
38. Митина Е.Г., Филимонов Н.С., Шафигулин Р.В., Буланова А.В., Шишковский И.В., Морозов Ю.Г. // Вестник СамГУ. 2015. № 10 (132).
39. Ortega D., Kuznetsov M.V., Morozov Yu. G. // J. of Alloys and Compounds. 2013. V. 579. P. 495.