

Ж.К. Мылтыкбаева¹., Ж.К. Каирбеков²., А.М. Гюльмалиев³., Т.М. Эндіжанова¹,

Д.К Кансейтова¹.

Квантово-химическое моделирование адсорбции тиофена на Ni скелетном катализаторе

¹ Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан, Алматы

² НИИ Новых химических технологий и материалов, г. Алматы, Казахстан

³ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, РАН (ИНХС РАН)

E-mail: zhannur.myltykbaeva@gmail.com

Аннотация

В данной работе изучены структуры характеристики Ni скелетного катализатора и квантово-химическое моделирование межмолекулярного взаимодействия молекулы тиофена с данным катализатором. Показано, что на дифрактограмме исходного сплава (Ni – 51,1%, Al – 46,9%, Fe – 0,075%, Cr – 0,893%, Ti – 0,914%) присутствуют линии трех фаз Al_3Ni_2 ($d=4,90724$, $d=3,51058$, $d=2,00717$), Al_3Ni ($d=3,89633$, $d=2,16242$, $d=1,96977$) и Al_3Ti . После выщелачивания появляется новая фаза ($d=2,0381$, $1,7761$), которая доказывает формирование скелетной структуры никеля. Для анализа структуры и оценки активности кластеров Ni_nAl_m при взаимодействии с молекулой тиофена, был проведен расчет их электронной структуры квантово-химическим методом $ub3lyp/6-31g(d)$. Установлено, что при образовании комплекса Ni_4 – Тиофен геометрия молекулы тиофена сильно искажается, молекула становится не плоской и связь C–S подвергается к разрыву. Следовательно, никель скелетные катализаторы могут быть эффективными катализаторами удаления серы из состава нефтепродуктов.

Ключевые слова: сплав; скелетный катализатор; адсорбция; тиофен.

1. Введение

Благодаря своей высокой эффективности и селективности в молекулярной активации водорода, Ni скелетные катализаторы были применены в промышленных процессах для реакций гидрирования в течение нескольких десятилетий: гидрирования адипонитрила, гидрирование 2,4-динитротолуола для производства полиуретанов, а также алкилирование додециламинов для получения ПАВ. Исходный сплав обычно представляет собой Ni-Al 50:50 мас% и содержит смесь $NiAl_3$, Ni_2Al_3 и $Al-NiAl_3$ эвтектических фаз, в соответствии с бинарной фазовой диаграммой [1,2]. Эвтектическая фаза и $NiAl_3$ очень активны по отношению к раствору гидроксида натрия и легко потеряет алюминия во время процесса выщелачивания, что приводит к образованию скелетного никеля. Фаза Ni_2Al_3 медленнее реагирует, но алюминий может быть удален при 50°C и полностью разлагается в кипящем щелочном растворе. Сплав обычно содержит небольшое количество эвтектики и несколько более Ni_2Al_3 чем $NiAl_3$. Несмотря на то, что традиционный Ni скелетный проявляет высокую активность при гидрировании двойных связей, одним из наиболее существенных недостатков является его непрочность при сжатии, что ограничивает его применение в реакторе с неподвижным слоем катализатора.

В данной работе исследуются особенности синтеза и фазовый состав никель - скелетных катализаторов и квантово-химическое моделирование межмолекулярного взаимодействия молекулы тиофена с ними, так как тиофены и его производные являются наиболее устойчивыми по термодинамическим расчетам равновесных составов серосодержащих модельных соединений.