

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ  
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ  
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»  
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

# ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

---

---

## ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

---

---

### CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК  
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

**4 (56)**

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2016 г.  
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА  
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ  
2016

Ж. К. МЫЛТЫКБАЕВА<sup>1</sup>, Ж. К. КАИРБЕКОВ<sup>2</sup>,  
А. М. ГЮЛЬМАЛИЕВ<sup>3</sup>, Т. М. ЭНДЖАНОВА<sup>1</sup>, Д. К. КАНСЕЙТОВА<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,

<sup>2</sup>НИИ Новых химических технологий и материалов, Алматы, Казахстан,

<sup>3</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева, РАН (ИНХС РАН).

E-mail: zhannur.mylytkbaeva@gmail.com

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ТИОФЕНА НА Ni СКЕЛЕТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

**Аннотация.** В работе изучены структуры характеристики Ni скелетного катализатора и квантохимическое 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 квантохимическим методом  $ub3lyp/6-31g(d)$ . Установлено, что при образования комплекса  $Ni_4$  – Тиофен геометрия молекулы тиофена сильно искажается, молекула становится не плоской и связь C–S подвергается разрыву. Следовательно, никельскелетные катализаторы могут быть эффективными катализаторами удаления серы из состава нефтепродуктов.

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

**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 работе исследуются особенности синтеза и фазовый состав никель – скелетных катализаторов и квантово-химическое моделирование межмоле-

кулярного взаимодействия молекулы тиофена с ними, так как тиофены и его производные являются наиболее устойчивыми по термодинамическим расчетам равновесных составов серосодержащих модельных соединений.

### Экспериментальная часть

Объектом исследования являлся Ni-скелетный катализатор, полученный из сплава (Ni – 51,1%, Al – 46,9%, Fe – 0,075%, Cr – 0,893%, Ti – 0,914%). Для приготовления скелетного никелевого катализатора методом полного выщелачивания, сплав измельчают в ступке и просеивают. Затем определенная фракция порошка массой 1 г обрабатывается в колбе Кьельдаля 20% раствором гидроксида натрия при нагревании в водяной бане в течение 2 ч, после чего щелочь сливается и полученный таким образом порошок промывается декантацией дистиллированной водой.

Дифрактограммы образцов различного состава были получены на дифрактометре ДРОН-3М с применением медного излучения. Режим съемки образцов следующие: напряжение на рентгеновской трубке 30 kV, ток трубки 30 mA, шаг движения гониометра  $0.05^\circ 2\theta$  и время замера интенсивности в точке – 1.0 с. Вращение образца в собственной плоскости 60 об/мин.

### Результаты и их обсуждение

С помощью элементного анализа идентифицированы дополнительные металлические компоненты исходного сплава (таблица 1) и доказывает наличие легирующих добавок (Fe, Cr, Ti).

Таблица 1 – Элементный состав исходного сплава

№	Элемент	Концентрация, %	Интенсивность, cps.
1	Ni	51.1	1795.73
2	Fe	0.075	3.95
3	Cr	0.893	36.97
4	Ti	0,914	22.54
5	Al	46.9	1.28

В результате выщелачивания сплава образуются никель и другие побочные продукты алюминидов никеля. Предполагается, что формирование чистого никеля происходит за счет разрушения фаз  $Ni_2Al_3$  и одновременно с неразрушенными частицами различных диаметров. Был проведен фазовый анализ исходного сплава и конечного катализатора на дифрактометре ДРОН-3М в цифровом виде с применением медного излучения (таблица 2).

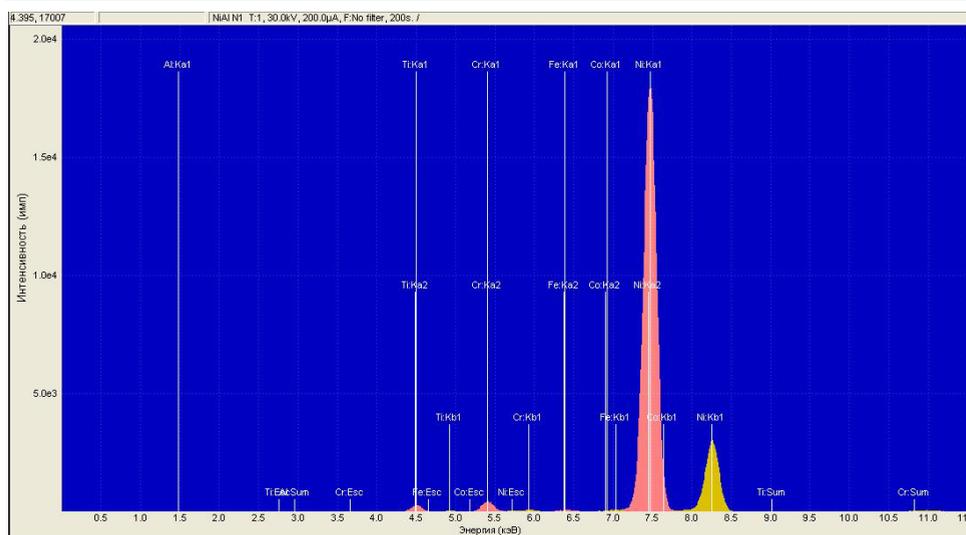


Рисунок 1 – Элементный состав сплава Ni/Al

Таблица 2 – Рентгенометрические данные исходного сплава

Angle 2-Theta °	d value Angstrom	Intensity Count	Phase
1	2	3	4
18,062	4,90724	1004	Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>
22,017	4,03385	498	Al <sub>3</sub> Ni
22,805	3,89633	618	Al <sub>3</sub> Ni
24,147	3,68272	573	Al <sub>3</sub> Ni
25,350	3,51058	1176	Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>
29,583	3,01721	540	Al <sub>3</sub> Ni
31,376	2,84872	921	Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>
35,111	2,55379	499	Al <sub>3</sub> Ni
36,501	2,45970	588	Al <sub>3</sub> Ni
37,335	2,40665	478	Al <sub>3</sub> Ni
39,301	2,29065	885	Al <sub>3</sub> Ti
41,167	2,19102	692	Al <sub>3</sub> Ni
41,737	2,16242	798	Al <sub>3</sub> Ni
43,577	2,07528	845	Al <sub>3</sub> Ni
44,800	2,02141	1902	Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>
45,135	2,00717	2780	Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>
46,041	1,96977	723	Al <sub>3</sub> Ni

<i>Продолжение таблицы 2</i>			
1	2	3	4
47,089	1,92835	719	Al <sub>3</sub> Ni
48,346	1,88112	570	Al <sub>3</sub> Ni
48,672	1,86928	771	Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>
49,501	1,83990	557	Al <sub>3</sub> Ni
50,642	1,80107	476	Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>
51,818	1,76294	488	Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>
52,235	1,74982	542	Al <sub>3</sub> Ni
55,623	1,65099	541	Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>
58,956	1,56536	495	Al <sub>3</sub> Ni
59,411	1,55446	504	Al <sub>3</sub> Ni
60,567	1,52752	541	Al <sub>3</sub> Ni
62,766	1,47920	525	Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>
63,597	1,46185	514	Al <sub>3</sub> Ni
65,477	1,42435	964	Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>
69,219	1,35621	618	Al <sub>3</sub> Ni
69,948	1,34384	537	Al <sub>3</sub> Ni
71,207	1,32315	518	Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>
74,095	1,27855	535	Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>
78,050	1,22336	584	Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>
80,371	1,19378	571	Al <sub>3</sub> Ni
82,770	1,16515	1020	Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>
83,622	1,15544	674	Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>
85,381	1,13608	598	Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>

Из данных таблицы 2 видны значения рефлексов, интенсивность и соответствующая фаза. На дифрактограмме образца присутствуют линии трех фаз. Основной фазой образца является Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub> ( $d=4,90724$ ,  $d=3,51058$ ,  $d=2,00717$ ), вторая фаза Al<sub>3</sub>Ni ( $d=3,89633$ ,  $d=2,16242$ ,  $d=1,96977$ ) присутствует в меньшем количестве. Третья фаза характеризуется одной линией небольшой интенсивности с  $d=2,2906$  Å и хорошо совпадает с самой интенсивной линией соединения Al<sub>3</sub>Ti.

При выщелачивании разрушение алюминидов Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> и NiAl<sub>3</sub> привело к возникновению новой основной фазы, которая состоит из никеля. Это подтверждается тем, что на дифрактограмме имеется большой фон, характерный для получения рентгенограммы никельсодержащей фазы на медном излучении. Никель образует гранцентрированную кубическую решетку с периодом  $a = 0,35352$  нм.

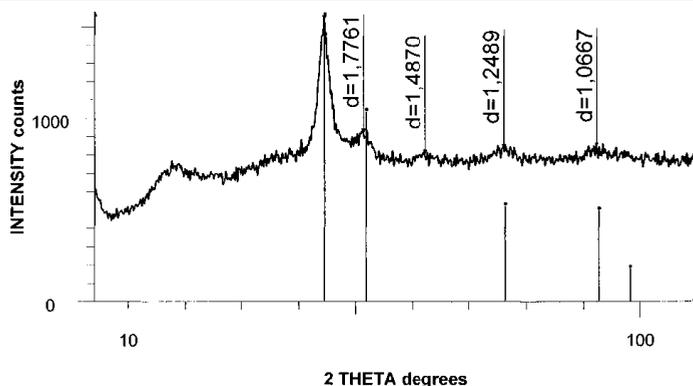


Рисунок 2 – Дифрактограмма Ni скелетного катализатора

В ходе растворения фаз  $Ni_2Al_3$  и  $NiAl_3$  обнаруживается изменение спектра рентгеновских линий. При выщелачивании наблюдается исчезновение рефлексов с малой интенсивностью, например исчезновение рентгеновских линий с  $d=3,8963$ ,  $d=3,6827$ ,  $d=3,0172$ , которые соответствуют второй фазе  $Al_3Ni$ . В этой же стадии активации на рентгенограммах наблюдается появление линии Ni с  $d=2,0381$ ,  $1,7761$ ,  $1,2489$ ,  $1,0667$  нм вместо фаз  $Ni_2Al_3$  с большой интенсивностью (таблица 3). Таким образом, это может свидетельствовать об удалении неблагородных компонентов из состава фазы и формировании скелетного никеля в качестве основной фазы. Параметр кристаллической решетки никеля равен  $a=3,5352 \text{ \AA}$ , размер кристаллитов никеля –  $L=40 \text{ \AA}$ .

Таблица 3 – Рентгенометрические данные Ni скелетного катализатора

Angle 2-Theta °	d value Angstrom	Intensity Count	Phase
44,413	2,0381	1542	Ni
51,407	1,7761	922	Ni
62,401	1,4870	806	–
76,160	1,2489	837	Ni
92,462	1,0667	845	Ni

Для анализа структуры и оценки активности кластеров  $Ni_nAl_m$  при взаимодействии с молекулой тиофена, мы проводили расчет их электронной структуры квантово-химическим методом  $ub3lyp/6-31g(d)$  [3]. Энергию кластеров  $E$  представили как сумму электронной энергии  $E_{elec}$  и энергии нулевых колебаний  $E_{ZPE}$  кластеров:

$$E = E_{elec} + E_{ZPE}$$

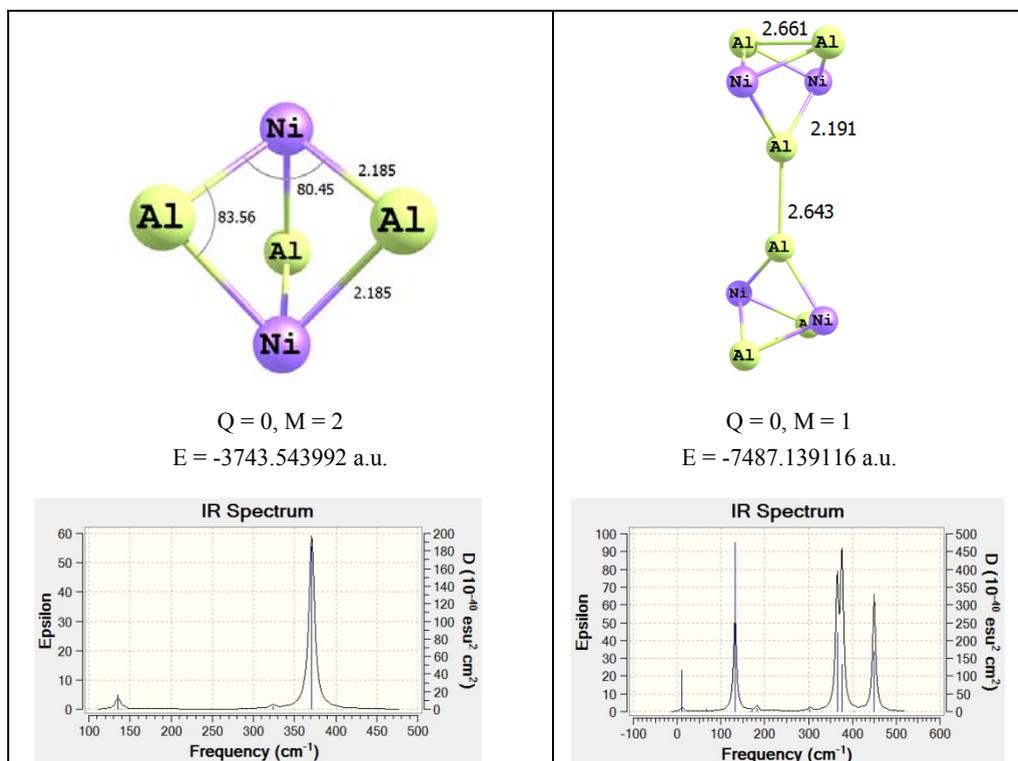
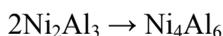


Рисунок 3 – Результаты квантово-химических расчетов кластера Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> и его димера Ni<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>

Рассчитывали энергию адсорбции тиофена  $E_{ad}$  и изменение его геометрических параметров на исследованных кластерах. Так же, для анализа, построили их IR-спектры в координатах (интенсивность,  $\text{cm}^{-1}$ ) и (интенсивность, GHz), что очень важно при волновом воздействии на удаление серы. На рисунке 3 приведены оптимизированные структуры и IR-спектры кластера Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> и его димера Ni<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>. IR-спектр кластера Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> состоит из одной линии, с частотой  $270.66 \text{ cm}^{-1}$ , которая соответствует колебанию связи Ni–Ni. В спектре димера линии с частотой  $132.10$  и  $376.31 \text{ cm}^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям, а линия с частотой  $449.70 \text{ cm}^{-1}$  валентным колебаниям связей Al – Ni. Тепловой эффект реакции составляет – 32.09 ккал/моль.



На рисунке 4 представлена оптимизированная структура молекулы тиофена и ее IR-спектры в координатах  $\text{cm}^{-1}$  и частот GHz. На спектре частота  $838.41 \text{ cm}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям связей C – S. Представляет интерес сравнительный анализ результатов взаимодействия кластеров Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> и Ni<sub>5</sub> с молекулой тиофена. На рисунке 4 приведены результаты квантово-химических расчетов структуры кластера Ni<sub>5</sub> и комплекса Ni<sub>5</sub>-тиофен,

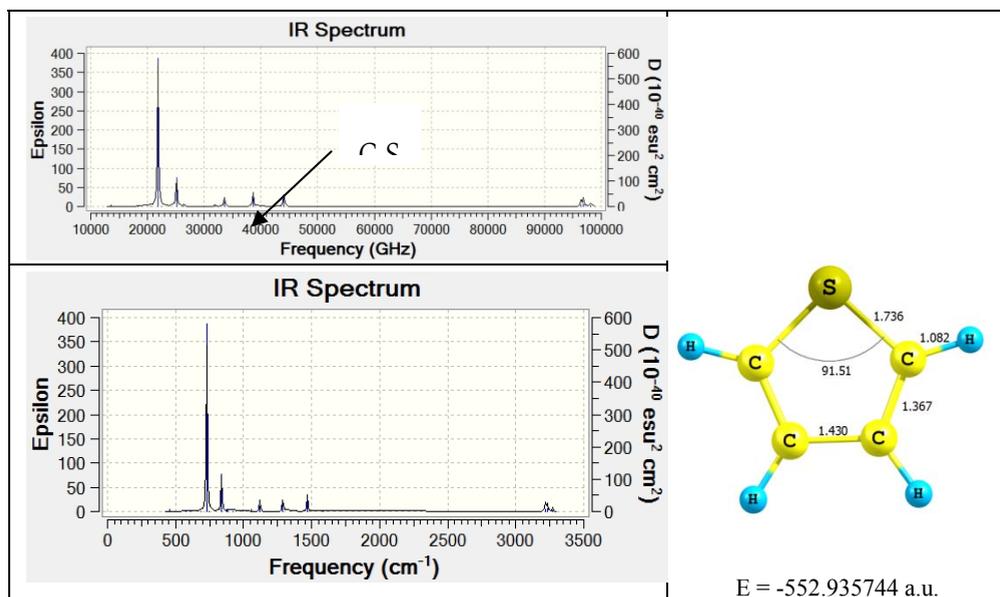


Рисунок 4 – Результаты квантово-химических расчетов структуры тиофена

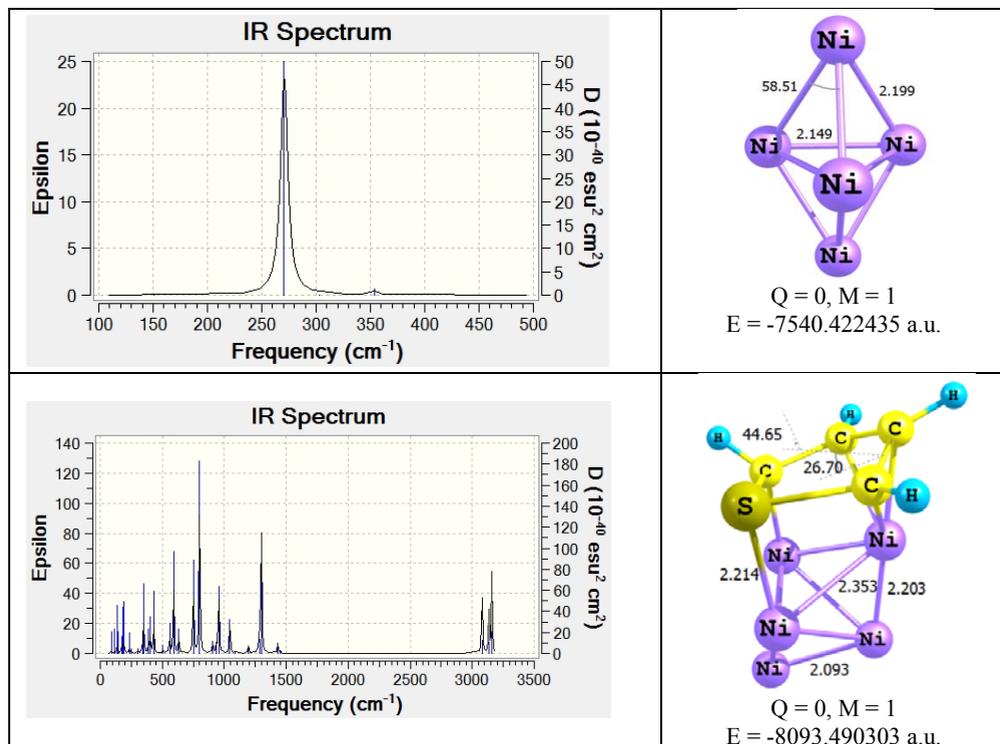


Рисунок 5 – Результаты квантово-химических расчетов структуры кластера Ni<sub>5</sub> и комплекса Ni<sub>5</sub>-тиофен

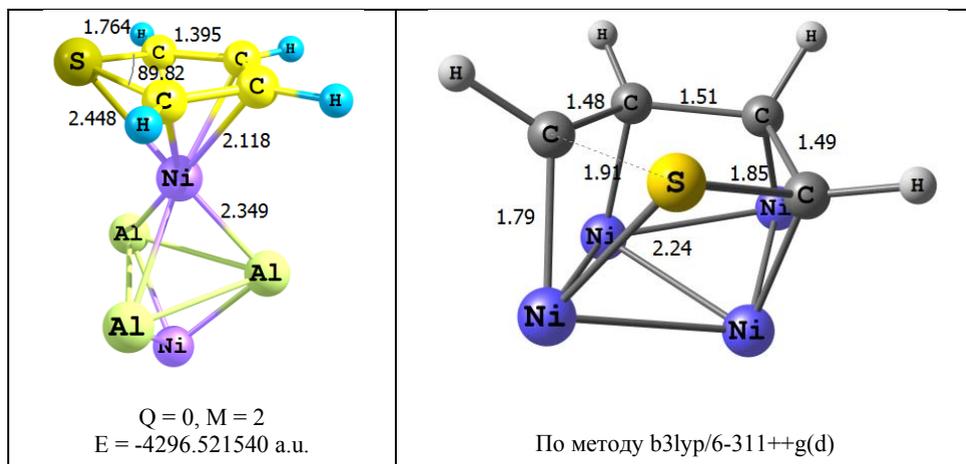


Рисунок 6 – Оптимизированная геометрия комплексов  $Ni_2Al_3$  – тиофен и  $Ni_4$  – тиофен

а также их IR-спектры. Как видно, тиофен адсорбируется на гран кластера  $Ni_5$  и при этом структура молекулы сильно искажается. Двугранный угол HCCN составляет  $44.65^\circ$  и угол SCCC –  $26.70^\circ$  (в изолированной молекуле оба углы равны  $0^\circ$ ).

Энергия адсорбции тиофена над кластером  $Ni_5$  составляет:

$$\Delta E_{ad} = E(Ni_5\text{-тиофен}) - E(\text{тиофен}) - E(Ni_5) = -82.9 \text{ ккал/моль}$$

Тогда как по данным рис.2 и рис. 5 энергия адсорбции тиофена на кластере  $Ni_2Al_3$  составляет:

$$\Delta E_{ad} = E(Ni_2Al_3\text{-тиофен}) - E(\text{тиофен}) - E(Ni_2Al_3) = -26.2 \text{ ккал/моль}$$

Следовательно, тиофен лучше адсорбируется на кластере  $Ni_5$ , чем на  $Ni_2Al_3$  и больше подвержен к деструкции.

На рисунке 5 также представлена оптимизированная геометрия комплекса  $Ni_4$  – Тиофен рассчитанная квантово-химическим методом b3lyp/6-311++g(d) [4] в приближении «супермолекула». Видно, что при образования комплекса геометрия молекулы сильно искажается, молекула становится не плоской и связь C–S подвергается разрыву.

**Выводы.** Таким образом, что при образования комплекса  $Ni_4$  – тиофен геометрия молекулы тиофена сильно искажается, молекула становится не плоской и связь C – S подвергается разрыву. Следовательно, никельскелетные катализаторы могут быть эффективными катализаторами удаления серы. По результатам рентгенофазового анализа, образование скелетного никеля в качестве активной фазы происходит при удалении неблагородных компонентов из состава исходного сплава.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] Singleton M.F., Murray J.L., Nash P., Massalki T.B. // Binary Alloys Phase Diagrams. – Vol. 1. ASM International, 1990. – P. 183. – ISBN 0-87170-404-8.  
[2] Devred F. Raney-type nickel catalysts. Powder metallurgy. – Impress Project, 2004. – P. 22.  
[3] Gyulmaliev A.M., Golovin G.S., Gladun T.G. Theratical Groundc of Chemistry Coal. – М.: Publishing house of Moscow state mining unversity, 2003. – 556 p.  
[4] GAMESS v.7.1.GranovskyA.A.<http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>.

**REFERENCES**

- [1] Singleton M.F., Murray J.L., Nash P., Massalki T.B. // Binary Alloys Phase Diagrams. Vol. 1. ASM International, 1990. P. 183. ISBN 0-87170-404-8.  
[2] Devred F. Raney-type nickel catalysts. Powder metallurgy. Impress Project, 2004. P. 22.  
[3] Gyulmaliev A.M., Golovin G.S., Gladun T.G. Theratical Groundc of Chemistry Coal. М.: Publishing house of Moscow state mining unversity, 2003. 556 p.  
[4] GAMESS v.7.1.GranovskyA.A.<http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>.

**Резюме**

*Ж. К. Мылтыкбаева, Ж. К. Каирбеков,  
А. М. Гюльмалиев, Т. М. Эндіжанова, Д. К Кансейтова*

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ТИОФЕНА  
НА NI СКЕЛЕТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

**Summary**

*Ж. К. Мылтыкбаева, Ж. К. Каирбеков,  
А. М. Гюльмалиев, Т. М. Эндіжанова, Д. К Кансейтова*

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ТИОФЕНА  
НА NI СКЕЛЕТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

Омарова А.С., Корулькин Д.Ю., Музыкалина Р.А. Модификация природных оксиантрахионов кислотами.....	358
Мылтыкбаева Ж.К., Каирбеков Ж.К., Гюльмалиев А.М., Эндіжанова Т.М., Кансейтова Д.К. Квантово-химическое моделирование адсорбции тиофена на Ni скелетном катализаторе.....	366
Джусипбеков У.Ж., Нургалиева Г.О., Шакирова А.К., Баяхметова З.К., Дуйсенбай Д., Торебеков О. Определение временных границ процесса взаимодействия гуминовых соединений с хлоридом хрома.....	375
Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Мельников Е.А., Даулеткулова Н.Т. Синтез новых интерполимерных ионообменных мембран на основе тетраглицидиловых эфиров ароматических диаминов.....	381

### Информационные сообщения

Информационное сообщение о проведении 12 октября 2016 года в АО «Институт химических наук имени А. Б. Бектурова» Международного семинара-тренинга «SciFinder. The choice for chemistry research».....	387
---	-----

### Юбилейные даты

Закирову Бахтияру Сабиржановичу 70 лет.....	392
Интернет-подписка.....	395

Редактор *Н. Ф. Федосенко*  
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

---

Подписано в печать 28.10.2016. Формат 70x100<sup>1/16</sup>.  
24,9 п.л. Бумага офсетная. Тираж 500.

Типография ТОО «Luxe Media Group»  
г. Алматы, пр. Сейфуллина, 67<sup>А</sup>.  
Тел. 2234340