УДК 544.47

Е.Г. Митина, Н.С. Филимонов, Р.В. Шафигулин, А.В. Буланова, И.В. Шишковский, Ю.Г. Морозов[1]

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ ГЕКСИНА-1[2]

Процесс гидрирования непредельных углеводородов — один из главных процессов нефтехимии. При фракционировании нефтяного сырья непредельные углеводороды практически неразделимы с алканами, обладающими той же массой, а для получения наиболее качественного бензина необходимо как можно полное устранение непредельных углеводородов из их состава. Кроме того, в нефтехимии стоит задача устранения ацетиленовых углеводородов из олефинового сырья, предназначенного для производства полимеров. Решения этих двух задач требуют катализаторы разной селективности. В статье исследованы наночастицы меди в реакции гидрирования гексина-1. Наночастицы были получены левитационно-струйным методом и смешаны с инертоном. Анализ реакционной смеси проводили методом газовой хроматографии. Рассчитывали константы скорости при различных температурах и определяли энергию активации реакции. Показано, что сначала образуется гексен-1, затем конечный продукт — гексан. Таким образом, исследуемый катализатор проявляет селективные свойства, что дает возможность подбора условий для преимущественного получения того или иного продукта.

Ключевые слова: катализ, гидрирование, непредельные углеводороды, гексин-1, наночастицы меди.

Введение

Медь как катализатор используется в различных промышленных процессах. Особую активность медные катализаторы проявляют в реакции конверсии окси-

[1]© Митина Е.Г., Филимонов Н.С., Шафигулин Р.В., Буланова А.В., Шишковский И.В., Морозов Ю.Г., 2015

Митина Елена Геннадьевна (ktyfvbn@mail.ru), *Филимонов Николай Сергеевич*, *Шафигулин Роман Владимирович*, *Буланова Анджела Владимировна* (bulanova@samsu.ru), кафедра физической химии и хроматографии, Самарский государственный университет, 443011, Российская Федерация, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

Шишковский Игорь Владимирович (shiv@fian.smr.ru), Лаборатория технологических лазеров, Самарский филиал ФИАН им. П.Н. Лебедева, 443011, Российская Федерация, г. Самара, ул. Ново-Садовая, 221.

Морозов Юрий Георгиевич (morozov@ism.ac.ru), Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432, Российская Федерация, г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8.

[2]Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-03-00465.

да углерода (IV) с водяным паром [1]. Медьсодержащие катализаторы применяют также для различных превращений с участием спиртов, например, катализаторы Cu/Al_2O_3 и Cu/Al_2O_3-Cr_2O_3 обеспечивают 100 % конверсию глицерина и высокую селективность в реакции превращения глицерина в 1,2-пропандиол [2]. В работе [3] показано, что катализатор Cu/ZnO-Al_2O_3 обеспечивает превращение тетрагидрофурфурилового спирта в δ-валеролактон с 73 % селективностью. Авторы [4] исследовали медные катализаторы в реакциях окисления спиртов и показали, что образование продуктов реакции зависит от того, в каком виде содержится кислород на поверхности чистой меди.

Медные катализаторы широко используются в химической и нефтехимической промышленности, например, при каталитическом дегидрировании углеводородов с алкильной цепью от C_2 до C_{12} [5]. В работе [6] изучали каталитическую активность наночастиц меди в реакции синтеза аминов восстановительным аминированием карбонильных соединений.

Гидрирование непредельных и ароматических углеводородов — важный процесс в химическом и нефтехимическом синтезе. В промышленности реакции гидрирования этих классов соединений чаще всего осуществляют на никелевых катализаторах, реже на палладиевых и сульфидных [7]. Медь также способна ускорять реакции гидрирования, но из-за плохой способности к сорбции водорода медные катализаторы недостаточно активны [8]. Использование наноструктур в качестве катализаторов, в частности медьсодержащих, увеличивает активность последних [9; 10]. В работах [11; 12] исследована активность катализатора, содержащего наночастицы меди, в реакции гидрирования бензола.

Гидрирование алкинов является промышленно важным процессом, так как примеси ацетиленовых углеводородов негативно сказываются на качестве сырья для производства полимеров [13]; кроме того, гидрирование непредельных углеводородов используется для повышения качества нефтепродуктов [14].

Методика проведения эксперимента

Исследуемый нанокомпозитный катализатор содержал наночастицы меди, полученные левитационно-струйным методом [15]. Размер частиц составлял от 60 до 90 нм. Наночастицы меди наносили на инертную подложку инертона AW-DVCS в количестве 15 % масс. Поверхность полученного катализатора исследовали методом сканирующей электронной микроскопии до и после проведения процесса. Каталитическую реакцию проводили в статических условиях при трех температурах — 353, 363 и 373 K. Для получения водорода использовали генератор водорода фирмы "Хроматек".

Кинетику реакции изучали с помощью метода газовой хроматографии. Использовали газовый хроматограф ЛХМ-80 с детектором по теплопроводности. Анализ проводили при температуре 90 °C и давлении 0,4 кгс/см^2. В качестве газа-носителя использовали гелий. Аналитической колонкой служила стальная трубка длиной 2 м и внутренним диаметром 0,3 мм; неподвижной фазой — ПЭГ 1,5 М, нанесенный на твердый носитель N-AW-DMDS 0,20–0,25 мм. Получаемые хроматографические данные обрабатывали с помощью программы "МультиХром-3.4". Пики гексина-1 и продуктов реакции идентифицировали по временам удерживания эталонных соединений. Времена удерживания гексина-1, продукта реакции — гексана и промежуточного продукта — гексена-1 представлены в табл. 1.

Таблица 1

Времена удерживания компонентов реакционной смеси

Вещество	Время выхода, мин
Гексан	3,30
Гексен-1	4,39
Гексин-1	5,87

Исследования проводили на установке, схема которой представлена на рис. 1.

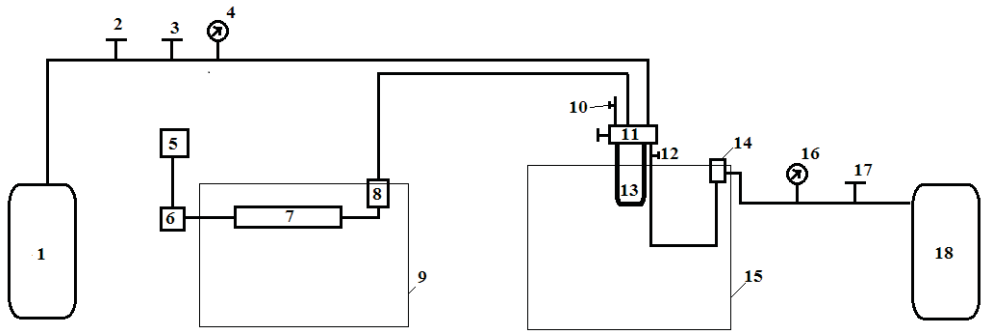

Рис. 1. Схема установки гидрирования:
1 — баллон с газом носителем; *2* — редуктор; *3* — кран регулировки расхода газа носителя; *4* — манометр; *5* — компьютер и АЦП; *6* — детектор; *7* — аналитическая колонка; *8* — устройство ввода анализируемой пробы; *9* — термостат хроматографа; *10* — кран для продувки реактора; *11* — штоковый 6-портовый двухпозиционный кран; *12* — кран на входе водорода в реактор; *13* — реактор; *14* — устройство ввода реагента; *15* — термостат реактора; *16* — манометр; *17* — кран регулировки давления водорода в реакторе; *18* — генератор водорода

Константы скорости реакции рассчитывали по кинетическому закону необратимых реакций первого порядка, т. к. один из реагентов — водород — брали в избытке:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{S_0}{S}, \tag{1}$$

где S_0 — площадь пика гексина-1 в начальный момент времени при $t = 0$;
S — площадь пика гексина-1 в момент времени t.

Для нахождения энергии активации использовали уравнение Аррениуса в интегральной форме:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A^{\neq}}{RT}, \tag{2}$$

где k — константа скорости, мин$^{-1}$;
A — предэкспоненциальный множитель;
$E_A^{\neq}$ — энергия активации, Дж/моль;
R — газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К;
T — температура, К.

Результаты и их обсуждение

Для изучения кинетики реакции через определенные промежутки времени анализировали реакционную смесь. Хроматограммы анализируемых проб представлены на рис. 2–4.

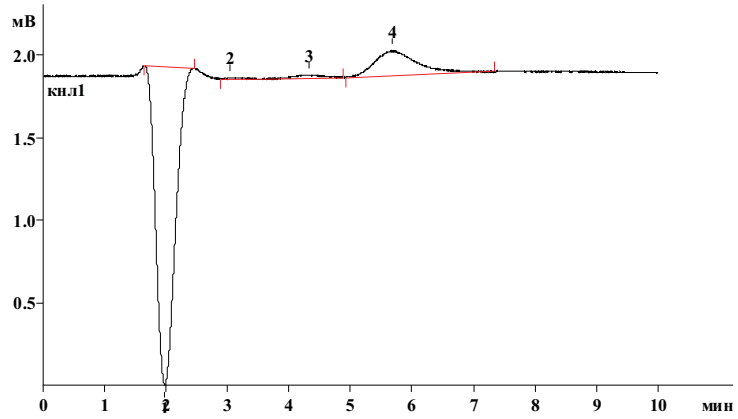

Рис. 2. Хроматограмма реакционной смеси через 5 мин от начала реакции при $T = 363$ K:
1 — водород, *2* — гексан, *3* — гексен-1, *4* — гексин-1

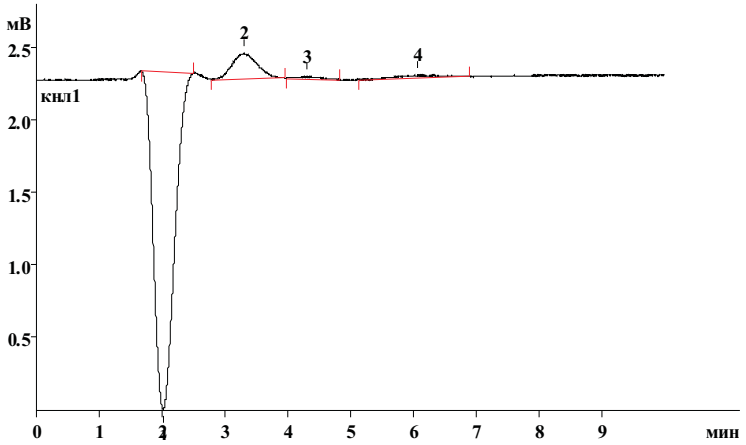

Рис. 3. Хроматограмма реакционной смеси через 10 мин от начала реакции при $T = 363$ K:
1 — водород, *2* — гексан, *3* — гексен-1, *4* — гексин-1

Нетрудно видеть, что через пять минут от начала реакции реакционная смесь содержит гексен-1 и гексан; причем содержание гексена-1 больше, чем гексана. Через 10 минут от начала реакции количественное соотношение продуктов в реакционной смеси меняется (рис. 3) — на хроматограмме присутствуют интенсивный пик гексана и менее интенсивные пики гексена-1 и гексина-1. Через 40 минут от начала реакции гексин-1 в реакционной смеси не содержится, пик гексена-1 ничтожно мал, что свидетельствует об окончании реакции. Процесс полного гидрирования гексина-1 проходит при относительно низких температурах (80–100 °C).

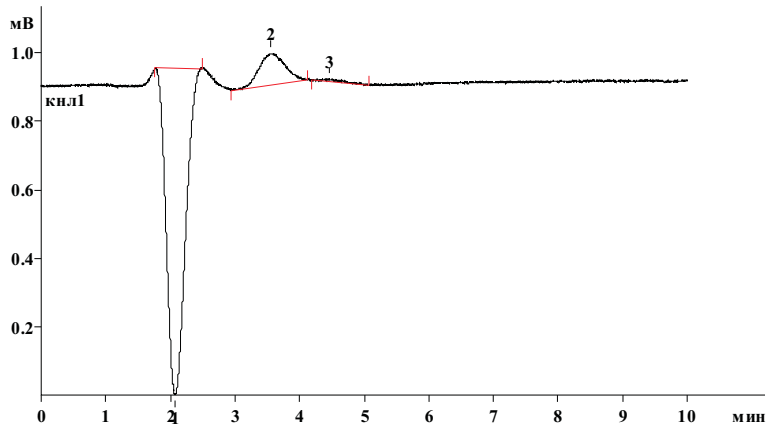

Рис. 4. Хроматограмма реакционной смеси через 40 мин от начала реакции при $T = 363K$:
1 — водород, *2* — гексан, *3* — гексен-1

Константы скоростей реакции находили графическим методом, используя линейную зависимость в координатах кинетического уравнения первого порядка ($\ln S$ от t) (рис. 5).

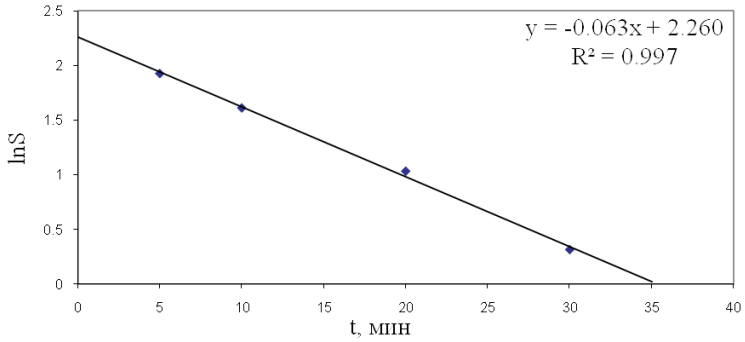

Рис. 5. Зависимость логарифма площади пика гексина-1 ($\ln S$) от времени протекания реакции (t) при $T = 363$ K

Полученные графики характеризуются высокой величиной коэффициента корреляции, что подтверждает правильность выбора уравнения для расчета константы скорости.

В табл. 2 приведены полученные значения констант скоростей.

Таблица 2

Значения констант скоростей гидрирования гексина-1 при различных температурах

T, K	$k_{ср}$, мин$^{-1}\cdot 10^2$
353	5,24±1,19
363	6,42±0,41
373	8,20±0,85

С увеличением температуры константы скорости реакции закономерно увеличиваются. При определении энергии активации использовали температурную зависимость константы скорости в координатах Аррениуса. Полученная зависимость представлена на рис. 6.

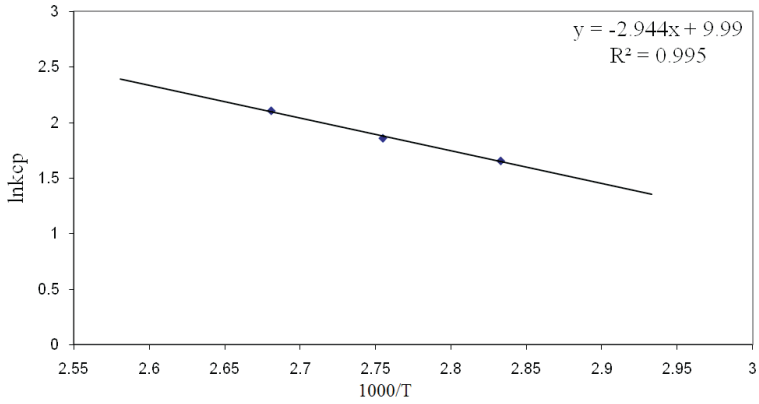

Рис. 6. Аррениусовская зависимость константы скорости реакции гидрирования гексина-1

Значения рассчитанной (опытной) энергии активации ($E_A^{\neq}$) и логарифма предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса (A) представлены в табл. 3.

Таблица 3

Энергия активации и логарифм предэкспоненциального множителя реакции гидрирования гексина-1 на нанокомпозите, содержащем наночастицы меди

$E_A^{\neq}$, кДж/моль	24,5
$\ln A$	9,99

Таким образом, показано, что наночастицы меди, полученные левитационно-струйным методом, нанесенные на инертный носитель, катализируют реакцию гидрирования гексина-1. Энергия активации изученной реакции ниже энергии активации процесса каталитического гидрирования непредельных углеводородов при использовании кобальтомолибденовых катализаторов, значения которой представлены в работе [16].

Литература

[1] Катализатор на основе меди для низкотемпературной конверсии окиси углерода / Г.К. Боресков [и др.] // Патент СССР. 1967. № 196727. Бюл. № 12.

[2] Превращение глицерина в 1,2-пропандиол на бифункциональных катализаторах / М.Е. Шаранда [и др.] // Хімія, фізика та технологія поверхні. 2012. Т. 3. № 1. С. 61–65.

[3] Брей В.В., Варварин А.М., Прудиус С.В. Селективная конверсия тетрагидрофурфурилового спирта в δ-валеролактон на $Cu/ZnO\text{-}Al_2O_3$-катализаторе // Катализ и нефтехимия. 2013. № 22. С. 10–13.

[4] Превращения спиртов C_2–C_4 на поверхности медного катализатора / А.А. Магаева [и др.] // Журнал физической химии. 2007. Т. 81. № 9. С. 1–5.

[5] Катализатор на основе меди, нанесенный на мезопористый уголь, способ его получения и применения / Лиу Цзинвэй [и др.] // Патент РФ. 2014. № 2517108. Бюл. № 15.

[6] Мохов В.М., Попов Ю.В. Чан Т.В. Модификация реакции Лейкарта — Валлаха с использованием катализа наночастицами меди // Известия ВолгТГУ. 2010. Т. 62. № 2. С. 64–69.

[7] Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ "Академкнига", 2004. 679 с.

[8] Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. М: Мир, 1978. 182 с.

[9] Gutierrezetal V. Liquid phase hydrogenation of crotonaldehyde over copper incorporated in MCM-48 // Applied Catalysis A: General. 2012. V. 437–438. P. 72–78.

[10] Kasinathanetal P. Vapor-phase hydrogenation of ethyl lactate over copper-silica nanocomposites // Applied Catalysis A: General. 2013. V. 451. P. 236–242.

[11] Investigation of the catalytic activity of copper nanoparticles sintered with polycarbonate in benzene hydrogenation / E.G. Mitina [et al.] // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2014. V. 50. № 1. P. 69–71.

[12] Исследование кинетики каталитического гидрирования бензола с использованием наночастиц меди в качестве катализатора / А.В. Буланова [и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 6. С. 652–654.

[13] Каталитическое гидрирование примесей алкинов и алкадиенов в олефинах. Практический и теоретический аспекты / С.А. Николаев [и др.] // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 3. С. 1–18.

[14] Наметкин С.С. Химия нефти. 2-е изд., испр. и доп. М.; Л.: ГОНТИ. 1939. 784 с.

[15] Ген М.Я., Миллер А.В. Левитационный метод получения ультрадисперсных порошков металлов // Поверхность. Физика, химия, механика. 1983. № 2. С. 150–154.

[16] Ишутенко Д.И. Селективная гидроочистка олефинсодержащего углеводородного сырья как компонента высокооктановых топлив на модифицированных $CoMo/Al_2O_3$ катализаторах: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Самара: СамГТУ. 2013. 26 с.

References

[1] Boreskov G.K. [et al.] Catalyst based on copper for low-temperature conversion of carbon monoxide. *Patent of the USSR no. 196727, 1967, Bulletin no. 12* [in Russian].

[2] Saranda M.E. [et al.] Conversion of glycerol to 1,2-propanediol on bifunctional catalysts. *Khimia, fizika ta tehnologiya poverhnosti* [Chemistry, physics and technology of surface], 2012, Vol. 3, No. 1, pp. 61–65 [in Russian and Ukranian].

[3] Bray V.V., Varvarin A.M, Prudius S.V. Selective conversion of tetrahydrofurfuryl alcohol in δ-valerolactone on $Cu/ZnO\text{-}Al_2O_3$-catalyst. *Kataliz i neftekhimiia* [Catalysis and petrochemicals], 2013, No. 22, pp. 10–13 [in Russian].

[4] Magaeva A.A. [et al.] Transformations C_2-C_4 alcohols on the surface of the copper catalyst. *Zhurnal fizicheskoi khimii* [Journal of Physical Chemistry], 2007, Vol. 81, No. 9, pp. 1–5 [in Russian].

[5] LIU Jingwei [et al.] Catalyst based on copper, deposited on mesoporous carbon, method of its obtaining and application. *Patent of the Russian Federation* no. 2517 108 C2, 2014, Bulletin No. 15 [in Russian].

[6] Mokhov V.M., Popov Yu.V., Than Viet. Modification of the Leuckart-Wallach reaction using nanoparticles of copper catalysis. *Izvestiia VolgTGU* [Izvestia VSTU], 2010, Vol. 62, No. 2, pp. 64–69 [in Russian].

[7] Krylov O.V. Heterogeneous catalysis. M., IKTs "Akademkniga", 2004, 679 pp. [in Russian].

[8] Anderson J. Structure of metal catalysts. 1978. M., Mir, 182 pp. [in Russian].

[9] Gutierrez V. [et al.]. Liquid phase hydrogenation of crotonaldehyde over copper incorporated in MCM-48. *Applied Catalysis A: General*, 2012, Vol. 437–438, pp. 72–78 [in English].

[10] Kasinathan P. [et al.] Vapor-phase hydrogenation of ethyl lactate over copper-silica nanocomposites. *Applied Catalysis A: General*, 2013, Vol. 451, pp. 236–242 [in English].

[11] Mitina E.G., Shafigulin R.V., Bulanova A.V., Shishkovskii I.V. Investigation of the catalytic activity of copper nanoparticles sintered with polycarbonate in benzene hydrogenation. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2014, Vol. 50, No. 1, pp. 69–71 [in English].

[12] Bulanova A.V. [et al.]. Investigation of kinetics of the catalytic hydrogenation of benzene using copper nanoparticles as catalyst. *Fizikokhimiia poverkhnosti i zashchita materialov* [Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces], 2011, Vol. 47, No. 6, pp. 652–654 [in Russian].

[13] Nikolaev S.A. [et al.]. Catalytic hydrogenation of alkadienes and alkynes impurities in the olefin. Practical and theoretical aspects. *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Reviews], 2009, Vol. 78, no. 3, pp. 1–18 [in Russian].

[14] Nametkin S.S. Chemicals of oil. 1939. 2nd ed., revised and enlarged. M.; L., GONTI, 1939, 784 p. [in Russian]

[15] Gene M.J., Miller A.V. Levitation-jet method of producing ultrafine metal powders. *Poverkhnost'. Fizika, khimiia, mekhanika* (Surface. Physics, chemistry, mechanics), 1983, no. 2, pp. 150–154 [in Russian].

[16] Ishutenko D.I. *Selektivnaia gidroochistka olefinsoderzhashchego uglevodorodnogo syr'ia kak komponenta vysokooktanovykh topliv na modifitsirovannykh CoMo/Al2O3 katalizatorakh: avtoreferat diss. kand. khim. nauk.* [Selective hydrotreating of olefin-containing hydrocarbon raw material as a component of high octane fuels modified $CoMo/Al_2O_3$ catalysts: Extended abstract of Candidate's of Chemical Sciences thesis]. Samara, 2013, 26 p. [in Russian].

E.G. Mitina, N.S. Filimonov, R.V. Shafigulin, A.V.Bulanova, I.V. Shishkovsky, Y.G. Morozov[3]

THE STUDY OF CATALYTIC ACTIVITY OF COPPER NANOPARTICLES IN THE REACTION OF HYDROGENATION OF HEXYNE-1[4]

The process of hydrogenation of unsaturated hydrocarbons is one of the main processes of the petrochemical industry. Unsaturated hydrocarbons are practically inseparable from alkanes, which have the same mass, and to obtain high-quality gasoline unsaturated hydrocarbons are to be eliminated. Furthermore, acetylenic hydrocarbons must be removed from an olefinic feedstock, which is intended for the production of polymers. These problems can be solved by using catalysts with different selectivities. The article studied the copper nanoparticles in the hydrogenation reaction hexyne-1. The nanoparticles were obtained by means of levitation blasting and mixed with inerton. Analysis of the reaction mixture was performed by means of gas chromatography. We calculated the rate constants at different temperatures and measured the activation energy of the reaction. It is shown that the first hexyne-1 is converted to hexene-1, followed by hexane. Thus, the catalyst shows the analyzed selective properties, which enables selection of the conditions for obtaining the priority of a particular product.

Key words: catalysis, hydrogenation of unsaturated hydrocarbons, hexyne-1, copper nanoparticles.

Статья поступила в редакцию 28/ *V*/2015.

The article received 28/ *V*/2015.

[3] *Mitina Elena Gennad'evna* (ktyfvbn@mail.ru), *Filimonov Nikolay Sergeevich*, *Shafigulin Roman Vladimirovich*, *Bulanova Angela Vladimirovna* (bulanova@samsu.ru), Department of Physical Chemistry and Chromatography, Samara State University, 1, Acad. Pavlov Street, Samara, 443011, Russian Federation.

Shishkovsky Igor Vladimirovich (shiv@fian.smr.ru), Laboratory of Technological Lasers, Samara Branch of Lebedev Physical Institute of the Academy of Sciences, 221, Novo-Sadovaya Street, Samara, 443011, Russian Federation.

Morozov Yuri Georgievich (morozov@ism.ac.ru), Institute of Structural Macrokinetics and Problems of Materials Science, 8, Acad. Osipyan Street, Chernogolovka, 142432, Russian Federation.

[4] The work is carried out with support from the Russian Foundation for Basic Research.