

Технические науки

УДК 544.47

Д.А. Ганикель

Инновационный Евразийский университет (г. Павлодар)

E-mail: den.ximik@mail.ru

Определение процентного содержания металла в катализаторе

Аннотация. В данной статье рассматриваются адсорбционные свойства Ni-ПЭГ/ZnO и Cu-ПЭГ/ZnO катализаторов. Для современных технологий требуются более эффективные и дешёвые катализаторы гидрирования. Создать их можно только на основе разработки новых научных подходов к приготовлению катализаторов на носителях, а в последнее время полимер модифицированных катализаторов, как нанесенных на носитель, так и ненанесенных, с привлечением к исследованию новейших физико-химических методов. Для определения процентного содержания металла в катализаторе был приготовлен и исследован маточный раствор.

Ключевые слова: полимер модифицированные катализаторы, спектрофотометрическое исследование, адсорбция металлов, калибровочная кривая, активная фаза.

Введение

Наиболее широкое распространение получили нанесенные никелевые катализаторы гидрирования, за ними идут катализаторы на основе благородных металлов, не только в крупнотоннажных процессах, но и в тонком органическом синтезе.

В лаборатории органического катализа института органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского катализаторы готовились нанесенные на различные носители модифицированные полимерами с различными функциональными группами адсорбционным методом [1]. Данный метод не требует высокотемпературной обработки катализатора на стадий приготовления.

Не менее важным является определение количества адсорбированного на поверхность обработанного полимером носителя, металла, который и является активной фазой катализатора. При приготовлении катализатора используется определенное количество (в процентных отношениях) ионов металла, но все, ли количество металла адсорбировалось или какая та часть активных ионов остается в маточном растворе? В данной статье будет исследовано и определено количества не адсорбированных ионов металлов (Ni^{2+} и Cu^{2+}).

Теоретическая часть

Для определения процентного содержания металла в системе катализатора используются различные методы, например, Азнаурьян М. П. и другие для количественного определения никеля в свежих, отработанных и восстановленных катализаторах гидрирования жиров на силикатных, алюмосиликатных и угольных носителях, а также в жировых суспензиях катализаторов использовали определение ионов никеля с помощью бутирометра. В котором полученную с фильтр-прессов пробу подвергают минерализации путем введения 0,5-1,0% спирто-эфирного раствора оксиэтилендиэфосфоновой кислоты в соотношении 1:3 - 1:6 к массе пробы с получением мисцеллы и последующей ее кислотной обработкой смесью концентрированных соляной и азотной кислот в соотношении 2:1 с одновременным нагреванием при температуре 20-50 °С в течение 30-60 с, полученную реакционную смесь обводняют дистиллированной водой при соотношении воды и реакционной смеси 1:1 - 2:1. Далее проводят спектрофотометрическое исследование полученного окрашенного раствора [2].

Кроме того, также существуют методы определения никеля в сернокислых солях никеля или смеси его с медью весовым и объемными методами [3]. Для этого навеску сернокислого никеля около 10 г растворяют в 200 мл воды. Раствор фильтруют через предварительно высушенный беззольный бумажный фильтр и осадок промывают несколько раз горячей дистиллированной водой. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емкостью 500 мл и доливают ее водой до метки, хорошо перемешивая. Отбирают в стакан емкостью 250 мл 5 мл фильтрата, разбавляют его до 200 мл водой, приливают 2 мл 50 %-ного раствора виннокаменной или лимонной кислот и слабо подщелачивают аммиаком.

После этого содержимое колбы подкисляют соляной кислотой, нагревают до 60-70 С, приливают 10-15 мл 1 %-ного спиртового раствора диметилглиоксима и по капле аммиак до появления не исчезающего аммиачного запаха. Содержимое стакана доводят до кипения, дают отстояться и осадок фильтруют через беззольный фильтр или стеклянной фильтр-тигель N_2 , несколько раз промывая его водой.

Беззольный фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, обугливают, озоляют и прокаливают в муфеле при температуре 800-850 °С. После охлаждения тигель взвешивают и вычисляют по формуле содержание никеля в пробе в процентах. В случае использования стеклянного фильтра промытый в нем осадок сушат при температуре 120 °С до постоянного веса, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Содержание никеля в пробе в процентах вычисляют по формуле, исходя из разности весов NiO в тигле и пустого тигля, а также массы навески, взятой для анализа в граммах.

Объемный метод определения никеля титрованием диметилглиоксима основан на образовании окрашенной в красный цвет комплексной соли при взаимодействии никеля с диметилглиоксимом в щелочной среде. Согласно указанному методу отмеренный объем фильтрата, содержащий 0,02-0,03 г никеля разбавляют водой до 25 мл, прибавляют 1,0-1,5 г фторида натрия или 20 мл 20%-ного раствора пиррофосфата натрия или калия и аммиак, а затем сразу титруют 0,1 М раствором диметилглиоксима. В качестве индикатора применяют фильтровальную бумагу, пропитанную насыщенным спиртовым раствором диметилглиоксима и высушенную на воздухе.

Титрование раствора производят до тех пор, пока капля раствора, нанесенная на фильтровальную бумагу, не перестанет окрашивать индикаторную бумагу в красный цвет. С учетом количества испытуемого раствора, взятого на титрование, титра и количества израсходованного на титрование раствора диметилглиоксима по формуле вычисляют содержание никеля в растворе в г/л.

Аналогично весовым или объемным методами анализируют никелевые и медно-никелевые соли, получаемые обменной реакцией серноокислых солей указанных металлов и углекислого натрия.

0,5-1,0 г высушенной соли растворяют в 20-25 мл 10%-ной соляной кислоты при нагревании. Раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 250 мл, охлаждают, разбавляют водой до метки и перемешивают. При весовом методе 25 мл полученного фильтрата помещают в стакан, разбавляют водой до 200 мл и далее поступают так, как указано в аналоге. При титровании раствором диметилглиоксима из полученного фильтрата отбирают в колбу 25 мл раствора и далее поступают как указано в методике.

При титровании раствором трилона Б в колбу емкостью 250 мл отбирают 25 мл фильтрата, добавляют 30 мл дистиллированной воды и 20 мл раствора аммиака (1:5). Раствор при этом приобретает синнюю окраску.

Затем добавляют в сухом виде индикатор мурексид, после чего раствор приобретает грязно-желтый оттенок. Полученный раствор титруют 0,1 М раствором трилона Б до перехода окраски в красновато-фиолетовый цвет.

Содержание никеля в % также рассчитывают по формуле, учитывая титр и количество израсходованного раствора трилона Б и массу навески соли [3].

Мной предлагается метод определения количества неадсорбированных ионов металла в маточном растворе, при приготовлении полимер модифицированного нанесенного на оксид цинка катализатора с вычетом от общего количества исходного элемента количества ионов в маточном растворе.

Экспериментальная часть.

При приготовлении катализаторов нанесенных на ZnO стабилизированных ПЭГ активной фазой являются ионы металла. Необходимо определить, какое количество металла адсорбировалось на катализаторе.

Для определения активной фазы был исследован маточный раствор т.е количество не адсорбированного на катализаторе в маточном растворе ионов металла, которые в последствии будут активной фазой. По разнице известной концентрации, которая была взята для приготовления катализатора и остатка в маточном растворе ионов металла можем определить, сколько процентов ионов металла село.

Для определения маточного раствора мы использовали спектрофотометр Аквилон (рисунок 1), для этого на режиме спектрометрии исследовали на какой волне у нас обозначается, активные металлы для этого в кюветку налили известную концентрацию раствора и определили на какой длине волны выделяются т.е пики был определен спектр. На режиме фотометрии было определено количество адсорбированного металла, то есть оптическая плотность исследуемых растворов. На рисунке 2 показана общая схема работы спектрофотометра.



Рисунок 1 -Внешний вид спектрофотометра



Рисунок 2 – Схема работы спектрофотометра

Оптическая плотность - мера поглощения света прозрачными объектами (такими, как фотоплёнка) или отражения света непрозрачными объектами (такими, как фотография).

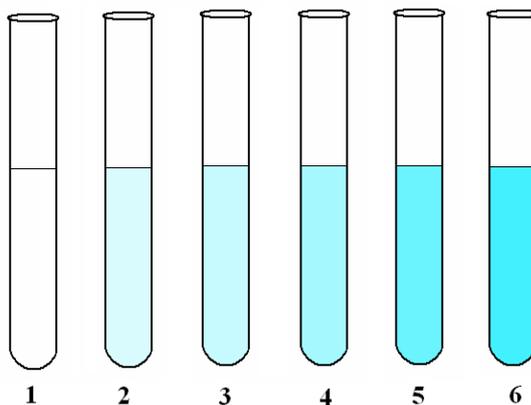
Вычисляется как десятичный логарифм отношения потока излучения падающего на объект, к потоку излучения прошедшего через него (отразившегося), т. е. это есть логарифм от величины, обратной к коэффициенту пропускания (отражения).

Спектрофотометр может показывать количество адсорбированного металла. По данным поглощениям была построена калибровочная кривая.

Для построения калибровочной кривой, взяли несколько концентраций NiCl_2 и проверили значения их оптической плотности. Данные исследуемых навесок для приготовления раствора и значения их оптических плотностей показаны в таблице 1. При этом изменяется интенсивность цвета растворов как показано на рисунке 3.

Таблица 1 - Данные исследуемых навесок для приготовления раствора и значения их оптических плотностей:

п/п	Концентрация соли, грамм/литр	Оптическая плотность	
		NiCl_2	CuCl_2
1	0	0,000	0,000
2	0,2	0,009	0,064
3	0,6	0,011	0,168
4	1,0	0,018	0,312
5	1,4	0,037	0,445
6	2,0	0,049	0,641

Рисунок 3 - Интенсивность цвета растворов при различных концентрациях NiCl_2

Расчет навески NiCl_2 произведен следующим образом:

Однопроцентный никелевый катализатор означает наличие в катализаторе 1% никеля. Количество полимера-модификатора незначительно (0,05%), поэтому при расчетах вес полимера не учитывается. Теперь по пропорции рассчитывает, сколько в г. будет весить 1% Ni в 0,5 г катализатора. Для приготовления 0,5 г катализатора принимает за 100% вес всего катализатора.

$$\begin{aligned} 0,5 \text{ г} & - 100\% \\ x \text{ г Ni} & - 1\% \end{aligned}$$

Находим, что в 1% Ni-ПЭГ/ZnO должно содержаться 0,05 г никеля. Но для его адсорбции на поверхность оксида цинка используем соль – хлорид никеля.

Рассчитываем, какое количество соли необходимо взять, чтобы в ней содержалось 0,05 г никеля.

$$\begin{aligned} \text{М.в. NiCl}_2 & - \text{А.в. Ni} \\ X & - 0.05 \end{aligned}$$

Решая пропорцию, находим, что для приготовления 1% Ni-ПЭГ/ZnO катализатора требуется 0,0221 г хлорида никеля. Аналогично находим содержания соли и в других концентрациях исходных растворов.

Переложив полученные зависимости оптической плотности от концентрации раствора соли на шкалу зависимости, получили данные на графике, как это показано на рисунке 4а, и, усреднив данные, получаем калибровочную кривую для NiCl₂ (рисунок 4 б)

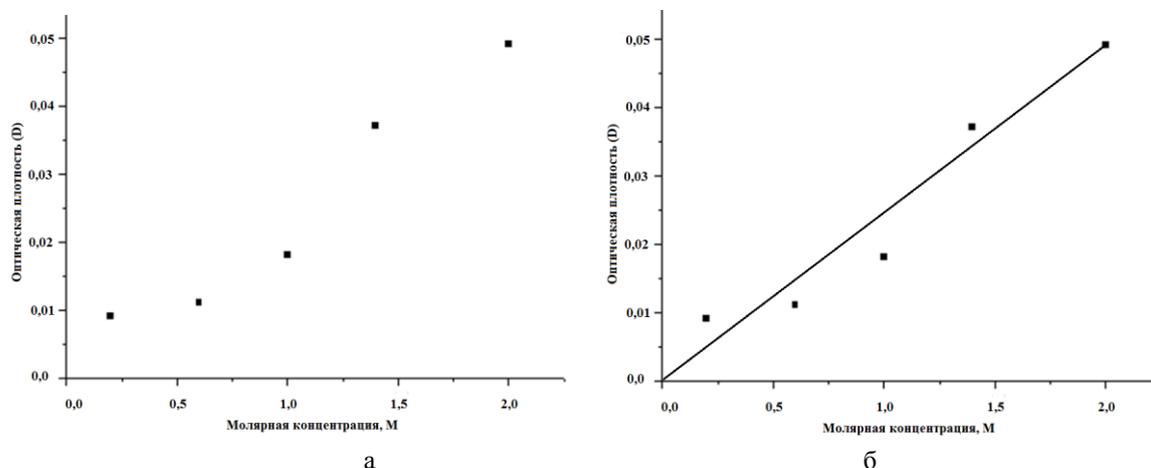


Рисунок 4 - Данные зависимости оптической плотности от концентрации раствора NiCl₂ (а) и калибровочная кривая по результатам зависимости (б)

Далее исследуя концентрацию ионов в маточном растворе, после его 24 часового осаждения определяем количество неадсорбированных никелевых ионов рисунок 5.

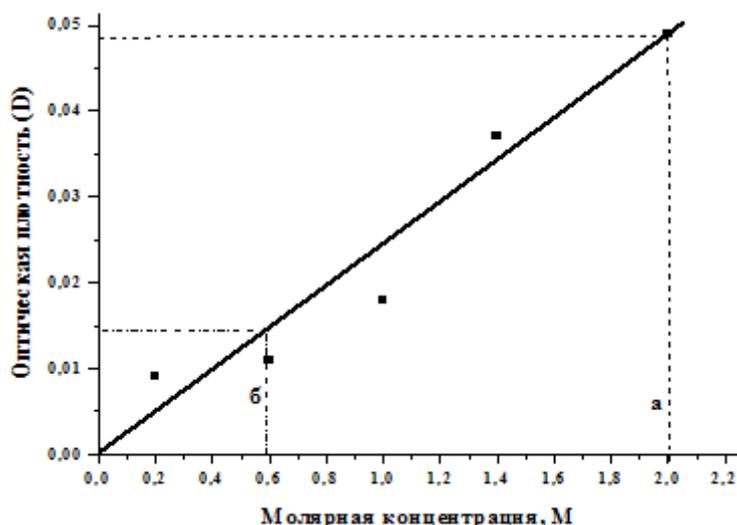


Рисунок 5 - Оптическая плотность маточного раствора

Оказалось что оптическая плотность маточного раствора приготовления Ni-ПЭГ/ZnO катализатора - 0,58 abs, что соответствует примерно трем процентам раствора NiCl₂. Путем нехитрых математических расчетов определяем, что катализатор Ni-ПЭГ/ZnO является семи процентным.

Аналогическим образом определялось процентное содержание и медных катализаторов. Оказалось, что медь на катализаторе адсорбируется полностью.

Вывод

Таким образом, определено количество адсорбированных ионов при приготовлении катализаторов.

Оказалось, что нанесенный на оксид цинка, модифицированный полиэтиленгликолем никелевый катализатор, может быть максимально только семи процентным, тогда как нанесенный на оксид цинка, модифицированный полиэтиленгликолем медный катализатор, насыщается полностью и может достичь десяти процентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Бектуров Е.А., Кудайбергенов С.Е. Катализ полимерами. - Алма-Ата: Наука, 1988.

2 Патент РФ. Способ количественного определения никеля в катализаторах гидрирования (RU 2103683): G01N33/06 - определение содержания жира, например с помощью бутирометра Азнаурьян М.П., Калашева Н.А., Анисимова А.Г., Бранц М.А., Гапоненко В.Г., Морозова Т.Л.

3 Руководство по методам исследования технохимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности. /Под ред. В.П.Ржехина и др.- Л.: ВНИИЖ., - т. 3, 1964.

REFERENCES

1 Bekturov E.A. Kudaybergenov SE Catalysis polymers. - Almaty :. Science, 1988

2 Patent RF method for quantitative determination of nickel in the hydrogenation catalyst (RU 2103683): G01N33 / 06 - Determination of fat content, eg by butyrometer Aznauryan MP Kalasheva NA Anisimov AG Branzi MA Gaponenko In . G. Morozov TL

3 Guidance on methods of investigation technochemical control and accounting of production in oil industry. / Ed. V.P. Rzhehina et al. - L.: ARSRIF, Vol. 3, 1964.

ТҮЙІН

Д.А. Ганикель

Инновациялық Еуразия университеті (Павлодар қ.)

Катализатордың металл пайызын анықтау

Осы мақалда Ni-ПЭГ / ZnO мен Cu-ПЭГ / ZnO катализаторларды адсорбция қасиеттеріне назар аударады. Қазіргі заманғы технологиялар неғұрлым тиімді және арзан гидрогенизация катализаторлар талап үшін. Тасымалдаушы қолдау ретінде гана қолдау катализаторларды дайындау үшін жаңа ғылыми көзқарастар, және ең соңғы өзгертілген полимер катализатордың дамыту арқылы, оларды жасау, және қолдау көрсетілмейтін, жаңа физикалық және химиялық әдістерін зерттеу қатысуымен. Катализатордың металл пайызын анықтау үшін дайындалды және аналық ерітінді зерттелген.

Түйін сөздер: полимер-түрлендірілген катализаторлар, металдар адсорбция, спектрофотометриялық зерттеу, калибрлеу қисық, белсенді фазасы.

RESUME

D.A. Ganikel

Innovative University of Eurasia (Pavlodar)

Determining the percentage of metal in the catalyst

This article focuses on the adsorption properties of Ni-PEG / ZnO and Cu-PEG / ZnO catalysts. For modern technologies require more efficient and cheaper hydrogenation catalysts. Create them only through the development of new scientific approaches to the preparation of supported catalysts, and most recently modified polymer catalyst as supported on a carrier, and unsupported, involving the study of new physical and chemical methods. To determine the percentage of metal in the catalyst was prepared and investigated the mother solution.

Keywords: polymer-modified catalysts, spectrophotometric study of adsorption of metals, the calibration curve, active phase.