

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

«Мезопористые мезофазные материалы в качестве неподвижных фаз для газовой хроматографии»

Ковалев Михаил Константинович

Введение

Структура используемых в настоящее время сорбентов для газоадсорбционной хроматографии образована хаотичным лабиринтом пор с разными размерами и формой сужений и расширений. Такого рода структура сорбента накладывает несколько ограничений на свойства колонок.

Во-первых, существующие колонки обладают нерегулярной структурой пор, что является причиной низких значений эффективности. Это также приводит к тому, что колонки обладают резкой зависимостью эффективности от скорости потока, что не позволяет использовать их при высоких значениях скорости газа-носителя для проведения экспрессного хроматографического разделения. В результате действия этих факторов, характерные времена анализа сложных смесей могут исчисляться десятками минут.

Во-вторых, сорбент в колонке обладает относительно невысокими значениями поверхности порядка $200-500 \text{ м}^2 / \text{г}$ сорбента, что не вводит достаточно большие пробы в колонку без ухудшения эффективности.

Существенно улучшить параметры разделения позволили бы материалы, совмещающие регулярную структуру пористого пространства с высокой удельной поверхностью (Рисунок 1). Один из наиболее подходящих кандидатов - мезопористые мезофазные материалы (МММ), обладающие такими характеристиками (удельная поверхность $\sim 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ и более, калиброванный размер пор, направленно регулируемый в диапазоне 3-10 нм, объем пор $\sim 0.8 - 1.0 \text{ см}^3/\text{г}$).

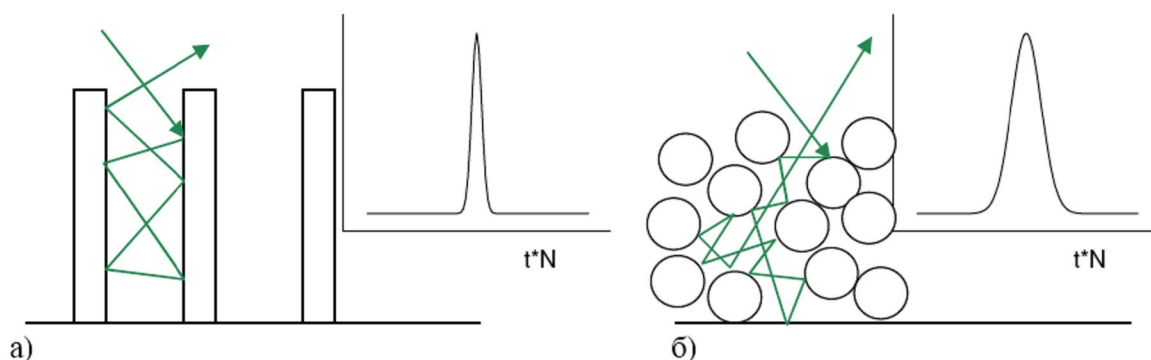


Рисунок 1. Различия диффузии молекул в а) регулярном и б) хаотичном пористом пространстве; t – время единичного адсорбционного взаимодействия, N – количество столкновений молекул с поверхностью адсорбента.

Цель работы

Получение различных пленок МММ на поверхности капиллярных колонок, кремнии (111) и их физико-химическое исследование.

Основные задачи

В данном проекте мы предполагаем провести детальные исследования формирования мезопористых мезофазных пленок, применяемых в капиллярных колонках, в том числе:

1. Синтез мезопористых силикатных, алюмосиликатных и титансиликатных покрытий капиллярных хроматографических колонок.
2. Измерение параметров удерживания углеводов при различных температурах. Из этих данных будут рассчитаны теплоты адсорбции этих соединений при малых заполнениях и выявлены корреляции селективности от химического состава мезофазной пленки в колонках.
3. Варьирование размеров пор сорбента путем добавления гидрофобных добавок на примере 1,3,5-триметилбензола.
4. Исследование физико-химических свойств пленок методом эллипсометрической порометрии (будут измерены текстурные характеристики, такие как удельная поверхность, объем пор и распределение пор по размерам); методом рентгеновской дифракции в малых углах (будет установлен тип супрамолекулярной структуры, межплоскостные расстояния и размеры областей когерентного рассеяния) и др.
5. Расчет параметров удерживания при различных временах жизни молекул адсорбата на стенке сорбента и сопоставления полученных результатов между сорбентами с регулярной и не регулярной пористой структурой.

Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование

Мы провели исследования хроматографического разделения углеводов $C_1 - C_4$ на капиллярной колонке с нанесённой пленкой МММ из SiO_2 (99,9%). Длина колонки – 15 м и внутренний диаметр – 0,32 мм. Типичная хроматограмма представлена на Рисунке 2, а соответствующие времена удерживания приведены в Таблице 1. Эффективность разделения такой колонки оказалась несколько выше, чем у лучших известных аналогов, а загрузочная способность почти на порядок больше. Поэтому разработка хроматографических колонок на основе МММ представляется перспективным применением этих материалов. Такого вида капиллярные колонки показали высокую эффективность при разделении $C_5 - C_9$ и ароматических углеводов.

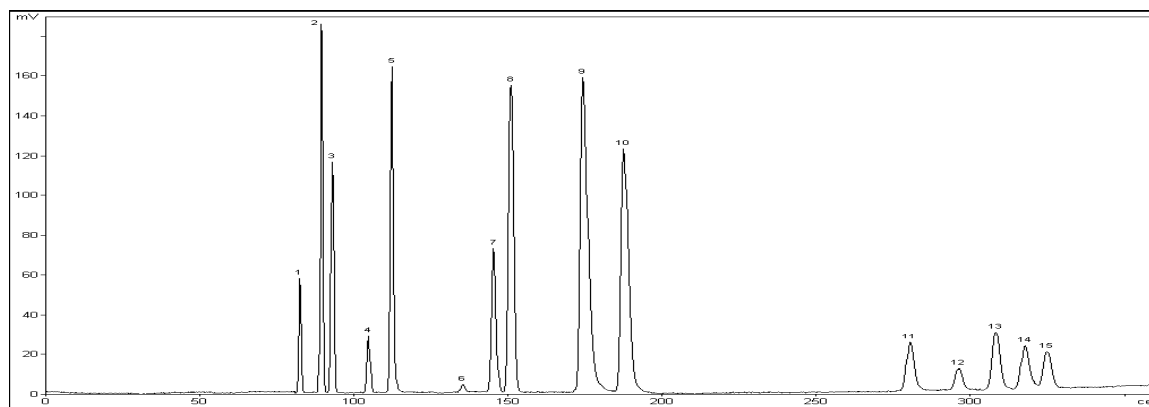


Рисунок 2. Хроматограмма смеси углеводородов $C_1 - C_4$ на капиллярной колонке, на внутреннюю поверхность которой нанесена пленка МММ из SiO_2 . Номера пиков соответствуют номерам веществ в Таблице 1.

Таблица 1. Времена удерживания компонентов разделяемой смеси углеводородов капиллярной хроматографической колонки с нанесенной пленкой силикатного МММ.

№ пика	Вещество	t.абс. сек	№ пика	Вещество	t.абс. сек
1	метан	82,53	9	изобутан	175,07
2	этан	89,46	10	бутан	188,18
3	этилен	93,01	11	1-бутен	280,73
4	ацетилен	104,77	12	пропин	296,32
5	пропан	112,38	13	транс-2-бутен	308,48
6	циклопропан	135,46	14	изобутен	317,99
7	пропилен	145,41	15	цис-2-бутен	325,07
8	пропандиен	151,03			

Были приготовлены колонки с МММ сорбентом, модифицированным диэтоксиметилоктадецилсиланом, в результате чего поверхность стала частично гидрофобной, что снизило времена удерживания ненасыщенных углеводородов.

Для детального исследования получаемых пленок МММ был применен метод эллипсометрической порометрии, который подтвердил образование пористого сорбента в виде однородной пленки с регулярным распределением пор.

По предварительно произведенным расчетам диффузии молекул в упорядоченных и хаотичных пористых пространствах на основе моделирования трехмерного движения молекул и адсорбции в однородных цилиндрических порах (компьютерное моделирование МММ типа МСМ-41) и в хаотичном пространстве между глобулами (компьютерное моделирование силикагелей) расчетная эффективность разделения в случае регулярных пор оказалась в два раза выше, чем в нерегулярных. Адсорбционные взаимодействия учитывали по энтальпиям адсорбции, рассчитанным из физического эксперимента - газохроматографического разделения смеси углеводородов $C_1 - C_4$.

Анкета участника конкурса Молодежных поисковых проектов Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН

2007 г

Фамилия, имя, отчество	Ковалев Михаил Константинович
Дата рождения	17.11.1983
Образование, какой ВУЗ окончен, в каком году	НГУ, 2005
Должность	аспирант
Звание	
Лаборатория	ЛИТК
Научный руководитель	Фенелонов Владимир Борисович, Мельгунов Максим Сергеевич
Количество публикаций в рецензируемых изданиях	2
Количество сообщений на международных научных конференциях	2
Количество сообщений на Всероссийских научных конференциях	1
Количество и номера грантов различных научных фондов (за последние 3 года)	1 (03-04-32578 РФФИ)
Контактные телефоны	330-92-35
E-mail	mkovalev@catalysis.ru
Подпись соискателя	