

ББК Л611.1

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ПИРОЛИЗА ДЛЯ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

О.В. Долгова

ГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»

Рецензент А.Г. Ткачев по представлению С.И. Дворецкого

Ключевые слова и фразы: каталитическая активность систем; размер частиц катализатора; технологические параметры синтеза.

Аннотация: Рассмотрен один из методов получения нанодисперсных порошков. Образцы синтезированы из нитрата никеля и тетраэтоксисилана с использованием гомогенного золь-гель метода по двухступенчатой методике. Конечный продукт реакции получен методом каталитического пиролиза углеводородов в реакторе периодического действия. Исследовано влияние соотношения компонентов системы на структуру и активность катализатора.

Нановолокнистый углерод – материал уникальной структуры, – имеет широкий потенциал применения в различных производственных процессах. Свойства этого материала позволяют прогнозировать его использование как носителя катализатора, адсорбента, нанодобавок композитных материалов и др. Углеродные наноматериалы (УНМ) получают различными методами. Наиболее перспективным для массового производства УНМ представляется каталитический пиролиз углеводородов. Этот способ не требует сложного аппаратного обеспечения, использует дешевое сырье, производителен.

Зависимость выхода и морфологии УНМ от технологических параметров синтеза (подбор составов углеводорода, катализатора, температуры, времени пиролиза) позволяет говорить о селективности процесса по-

Долгова О.В. – магистрант ТГТУ, стипендиат Неправительственного экологического фонда им. В.И. Вернадского.

лучения углеродных нановолокон. Для получения однородных по размеру трубок необходимо обеспечить моноразмерность частиц катализатора и стабильные условия синтеза.

В качестве катализаторов используются частицы металлов Fe, Ni, Co, Cu, носителями катализатора являются Al, Mg, Si; промоторы – Mo, Y, La.

Немаловажную роль играет размер частиц катализатора, который не должен превышать 100 нанометров, так как частицы никеля, размером больше чем 100 нанометров неспособны к созданию углеродных нитей и покрываются коркой, которая изолирует их от реакционной среды.

К настоящему времени разработан ряд физических, химических, механических методов получения наноразмерных порошков. К ним относятся: испарения (электронно-лучевого, магнетронного, лазерного, в плазме, электровзрывом) или химического растворения с последующей конденсацией в атмосфере инертного или иного газа, в плазме, в виде аэрозоли, химическим осаждением их солей, а также закалкой из расплава, измельчением порошков в шаровых мельницах, взрывом и др.

Гомогенный золь-гель метод является разновидностью химического метода получения наноразмерных порошков. Принцип золь-гель процесса для силикатных систем заключается в переходе жидкого раствора алкоксида кремния (тетраэтоксисилана) в гель при гидролизе и поликонденсации, который затем в процессе нагревания при относительно низких температурах превращается в порошок.

Конечный продукт, синтезированный золь-гель методом, представляет собой нанодисперсный порошок оксидов катализатора Ni и носителя Si. Так как диоксид кремния продукт разложения тетраэтоксисилана, он является носителем катализаторов пиролиза углеводородов.

Данная работа была нацелена на исследование влияния концентрации диоксида кремния и оксида никеля на способность катализаторов накапливать углерод.

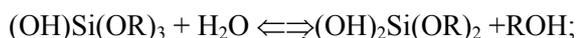
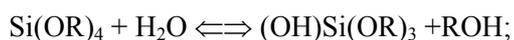
Эксперимент

Для приготовления допированных золь-гелей используется двухстадийная методика. На первой стадии происходит гидролиз тетраэтоксисилана (ТЭОС). Его смешивали с этиловым спиртом, водой и азотной кислотой при соотношении стартовых компонентов:



ТЭОС плохо растворим в воде, поэтому сначала алкоксид соединяют с этиловым спиртом, а затем при постоянном перемешивании к раствору добавляют воду и азотную кислоту. Азотная кислота в данной реакции выполняет роль катализатора.

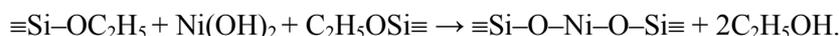
Полученный золь – предгидролизат, выдерживается в течение суток при температуре 20 °С. В это время происходит гидролиз и поликонденсация ТЭОС с образованием трехмерной кремниевой сетки.





В качестве легирующего допанта используется $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Водный раствор этой соли при непрерывном перемешивании приливают к предгидролизату – вторая стадия. В результате получается допированный золь со следующим соотношением основных компонентов: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: HNO_3 : H_2O : $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O} = 1 : 1,6 : 0,001 : 45 : X$ (X зависит от концентрации никеля в катализаторе).

Золь гелируют в течение 1 – 10 суток при комнатной температуре. В процессе гелирования происходит дальнейшее развитие трехмерной кремниевой сетки, а соединение никеля встраивается в эту сетку:



Полученный гель высушивают на воздухе при температуре 100 °С (10 – 12 часов) в сушильном шкафу, где происходит разложение нитрата никеля до гидроксида. В результате образуется ксерогель, который подвергают термообработке в муфельной печи при 250...300 °С в течение часа. Конечный продукт представляет собой темно-серый порошок состава NiO/SiO_2 .

Катализаторы были протестированы на лабораторном реакторе периодического действия с неподвижным слоем катализатора. Никелевые катализаторы были восстановлены и протестированы при 650 °С. В реактор загружали 100 мг катализатора. Для разложения использовалась пропанобутановая смесь газов. Расход смеси был 120 л/ч. Время пиролиза составляло 35 мин.

Результаты и обсуждение

Для изучения влияния концентрации диоксида кремния и характера взаимодействия между поверхностью окиси никеля и силикатной пленкой, сформированной в процессе гидролиза и поликонденсации тетраэтоксисилана, был изготовлено девять образцов с различным содержанием оксида кремния. Впоследствии образцы были протестированы на лабораторной установке. Результаты представлены на рис. 1.

Полученные данные демонстрируют, что выход УНМ увеличивается с 8,1 до 22,23 г С/г катализатора при уменьшении концентрации оксида никеля с 90 до 60 %, а при дальнейшем уменьшении содержания оксида никеля и увеличении содержания оксида кремния происходит постепенное понижение активности катализатора.

Подобные результаты объясняются рядом особенностей характерных для соединений, полученных гомогенным золь-гель методом.



Рис. 1 Зависимость выхода УНМ от соотношения компонентов никель-кремниевых каталитических систем

В данном случае оксид кремния является стабилизатором системы, не позволяющим частицам оксида никеля спекаться в процессе реакции. Этим и объясняется тот факт, что изменение концентрации SiO₂ в составе катализатора от 10 до 40 % (масс.) приводит к возрастанию выхода УНМ. Было бы логично предположить, что дальнейшее увеличение содержания оксида кремния в системе приводит к улучшению изоляции восстанавливаемых металлических частиц, но наблюдается обратное явление. Таким образом, возникает на первый взгляд парадоксальное заключение, что оксид кремния, введенный в систему в количестве 90 %, обеспечивает худшую защиту частиц никеля от спекания, чем в количестве 10 %. Увеличение концентрации оксида кремния в системе NiO/SiO₂ приводит к уменьшению размеров частиц оксида никеля, что, безусловно, должно увеличивать активность катализатора. Однако одновременно с этим происходит уменьшение активной поверхности никелевых частиц из-за образования силикатов никеля на границе раздела фаз и стекловидного покрытия из SiO₂ на поверхности каталитических частиц. Высокая дисперсность частиц никеля не важна, если их поверхность недоступна для реагентов.

Следует отметить и тот факт, что дисперсность металла уменьшается вслед за увеличением его содержания в системах, полученных гомогенным золь-гель методом. Попытки получения высокопроцентных дисперсных систем металл – оксид кремния (включение металла в количестве до 64 %) были неудачны, так как при увеличении содержания металла происходит его кристаллизация, по-видимому, этим и объясняется уменьшение выхода УНВ с увеличением концентрации оксида никеля в образцах катализатора.

Заключение

Были изучены системы NiO/SiO₂, полученные гомогенным золь-гель методом по широкому диапазону концентрации оксида никеля и кремния (10...90 % масс.). Испытания в процессе реакции пиролиза углеводородов показали, что каталитическая активность систем, изготовленных гомоген-

ным золь-гель методом, максимальна при соотношении компонентов равном (60 % NiO) / (40 % SiO₂). Увеличение содержания оксида никеля в образцах приводит к увеличению размеров частиц катализатора, а увеличение концентрации оксида кремния влечет за собой образование силикатов и стекловидных покрытий на поверхности частичек оксида никеля, что делает их недоступными для реагентов.

Текущее состояние технологии гомогенного золь-гель синтеза позволяет применять этот новый и многообещающий метод для получения катализаторов.

Application of Sol-Gel Methods of Obtaining Pyrolysis Catalysts for Synthesis of Carbon Nano-Structures

O.V. Dolgova

Tambov State Technical University

Key words and phrases: catalyst activity of systems; catalyst particles size; technological parameters of synthesis.

Abstract: One of the methods of producing nano-disperse powders is considered. The samples are synthesized using homogeneous sol-gel method by two-step method. Finished product of the reaction is produced by the method of catalyst pyrolysis of carbons in the reactor of periodical operation. The influence of system components correlation on the structure and catalyst activity is studied.

© О.В. Долгова, 2006