

АННОТАЦИЯ РАБОТЫ на КМПП 2013-2014

Дизайн и исследование новых углеродных материалов с высокой кислотностью

Ларичев Юрий Васильевич, Коскин Антон Павлович

Углеродные материалы с высокой кислотностью (Carbon based solid acid materials, CBSAM) перспективны для ряда промышленно важных кислотно-катализируемых реакций (алкилирование, нитрование, этерификация и дегидрирование) [1]. Применение материалов подобного типа в гетерогенно-каталитических процессах, наряду с известными твердыми кислотами, может рассматриваться как альтернатива стандартным гомогенно-каталитическим процессам с использованием серной кислоты в качестве катализатора [2]. Применение серной кислоты сопряжено с рядом технологических и экологических трудностей, таких как, разделение реакционной смеси и необходимость утилизации отработанной сернокислотной смеси [3]. Как правило, CBSAM представляет из себя углеродный материал с химически связанными сульфогруппами. В настоящее время известно несколько стратегий синтеза CBSAM [1, 4-8]:

- 1) Прямое сульфатирование серной кислотой и функционализация углеродных материалов (УНВ, SWNT, MWNT).
- 2) Карбонизация углеводов (сахара, целлюлоза, крахмал) при обработке их серной кислотой. Данный метод может применяться совместно с методикой темплатного синтеза, с использованием мезопористых силикатных материалов в качестве темплата.
- 3) Синтез композитных материалов сульфатированный полимер/углеродный материал.
- 4) Сульфирование и частичная карбонизация поликонденсированных ароматических соединений
- 5) Термическая карбонизация сульфополимеров.

Несмотря на большое количество различных способов получения CBSAM, в настоящее время не существует оптимальной методики синтеза, которая позволяет получать простым способом материал с большим количеством сульфогрупп, обладающий развитой поверхностью и устойчивый к термической обработке (300°C). Так, сульфатирование углеродных материалов в мягких условиях не приводит к получению большого числа сульфогрупп на поверхности, поскольку субстрат достаточно инертен, а повышение температуры свыше 300°C приводит к разрыву связей C-S [8]. Частичная карбонизация сульфатированных полимеров и поликонденсированных ароматических соединений не приводит к получению углеродного материала с высокой поверхностью. Модифицирование углеродных носителей диазониевыми солями р-сульфо кислот достаточно дорогая и

трудоемкая процедура. Наиболее удачные результаты по синтезу CBSAM достигнуты в работах группы М. Нага [1], в которых в качестве исходного субстрата для синтеза использовался нафталин. Применение для синтеза CBSAM полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) как предшественников графитоподобных материалов представляет большой интерес. И хотя сами по себе чистые ПАУ, содержащие в своем составе 6 и более ароматических колец малодоступны, смесь их производных в значительном количестве содержится в тяжелых нефтяных фракциях. В нефтепереработке данные фракции (асфальтены) рассматриваются как малоценные продукты, имеющие весьма ограниченное применение. Кроме того, в РФ актуальна проблема утилизации кислого гудрона, возникающего как отход при очистке продуктов нефтепереработки серной кислотой. Кислый гудрон представляет собой смесь асфальтенов, смол, их сернокислых производных и серной кислоты в свободном виде. Традиционная утилизация такого отхода (сжигание, нейтрализация кислотных остатков, высокотемпературный пиролиз и др.) мало рентабельна из-за высокой коррозионной активности образующихся сернистых газов. Тем не менее, на наш взгляд, такие смеси представляют собой хорошее и доступное сырье для получения углеродных материалов с высокой кислотностью. Основным вопросом в данном случае является нахождение удобного способа конвертации жидких углеводородно-сернокислотных смесей в компактную твердую форму с регулируемой удельной поверхностью. Традиционные методики пиролиза и коксования ($T_{\text{процесса}} \sim 500^{\circ}\text{C}$ и выше) для данной задачи неприменимы, поскольку, как отмечалось ранее, при температурах начиная с 300°C сульфогруппы отщепляются и выделяются в виде оксидов серы. А при низких температурах ($T < 300^{\circ}\text{C}$) процессы коксования не эффективны. Кроме того, при коксовании таких продуктов получается кокс с содержанием серы 3-5%. Такое содержание серы в коксе делает его практически непригодным к использованию в процессах современной металлургии, с другой стороны для создания углеродного материала с высокой кислотностью такое содержание серы уже явно недостаточно.

Таким образом, возникает задача, как получить твердый компактный материал с заданной кислотностью из жидких углеводородно-сернокислотных смесей при температурах не выше 300°C . В рамках данного проекта для решения этой задачи предлагается использовать сополимеризацию асфальтенов и смол с различными связующими добавками аналогично процессам получения нефтеполимерных смол. Это позволит получить компактный материал и связать большое количество серной кислоты в углерод-содержащей матрице. Для регулирования удельной поверхности таких материалов предполагается вводить на стадии синтеза различные темплатные добавки, которые после синтеза материала и их удаления обеспечат требующуюся пористость и удельную

поверхность. В качестве темплатных добавок планируется использовать различные соединения кремния (например, SiCl_4 , $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, силикагель). Поскольку данный тип материалов будет приготовлен при заведомо низких температурах, следует ожидать его рентгеноаморфность и высокую разупорядоченность структуры. Для анализа структурных превращений при синтезе данных материалов предполагается использовать недавно разработанную одним из авторов проекта методику контраста для малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) [9].

Целью данного проекта является разработка и создание новых типов углеродных материалов (УАСМ¹) с высокой кислотностью на основе асфальтенов и их производных.

Задачи проекта

Разработка методики синтеза новых сульфокислотных углеродных материалов на основе асфальтенов. Оптимизация количества введенной в материал серной кислоты и темплатных добавок. Охарактеризование УАСМ физическими методами исследования (исследование кислотности, термографиметрия, XRD, МУРР). Тестирование синтезированных материалов в каталитических реакциях этерификации, нитрования и алкилирования, а также сравнение их каталитической активности с ранее известными сульфатированными углеродными материалами других типов.

Этапы исследований

На первом этапе исследований планируется разработать и оптимизировать методику приготовления УАСМ с оптимальным содержанием сульфогрупп и высокой удельной поверхностью. Определить максимально возможный предел содержания связанной серной кислоты в матрице. Изучение влияния метода синтеза УАСМ на параметры итогового катализатора. Провести сравнение каталитической активности в ряде различных реакций между УАСМ и традиционными углеродными материалами с сульфогруппами.

На втором этапе работы планируется изучить с помощью физических методов исследования процесс получения УАСМ и формирования их пористой структуры, установить возможный диапазон варьирования удельной поверхности при использовании темплата, а также провести измерения кислотности. В случае получения хороших каталитических результатов провести ряд испытаний на стабильность УАСМ в реакционной среде.

Научный задел

Авторы проекта имеют опыт работы в создании углеродных материалов с высокой кислотностью и проведении каталитических испытаний в реакции газофазного нитрования

¹ УАСМ – Углеродный Асфальтеноподобный Сульфированный Материал

бензола [10]. Также у авторов есть опыт изучения структурных особенностей углеродных рентгеноаморфных материалов содержащих разные фазы методом МУРР [9, 11].

В рамках текущего проекта были проведены эксперименты по принципиальной возможности поликонденсации асфальтенов с формальдегидом в растворах. На основании этих данных были проведены пробные опыты по полимеризации модельной смеси (1:5) серной кислоты и тяжелой нефти с большим содержанием асфальтенов и смол в ходе которых был получен компактный твердый материал. Также были проведены пробные эксперименты по внедрению в структуру УАСМ кремнеземного темплата. Установлено, что размеры частиц кремнеземного темплата в тестовом образце составили от 3 до 15 нм. Было показано, что образцы УАСМ термически устойчивы (до $T=300^{\circ}\text{C}$), содержат большое количество сульфогрупп и предположительно обладают большой кислотностью. Первые каталитические исследования показали (табл.1), что УАСМ активны в реакциях газофазного нитрования бензола и превосходят по активности большинство ранее используемых сульфатированных углеродных аналогов.

Табл.1 Предварительные данные по каталитической активности образцов в реакции газофазного нитрования бензола

Образцы	Условия приготовления	S/C (моль/моль) по ТГА	Каталитическая активность, $\text{мг}/\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$
УАСМ	Исходный образец	0.12	400
УАСМ@SiO ₂	Исходный образец с SiO ₂ темпломатом	0.11	378
УАСМ	5 ч прокаливание 300°C	0.16	437 351
Глюкоза после обработки серной кислотой	10 ч прокаливание 330°C	0.20	(катализатор нестабилен и быстро разрушается)
Карбонизированная рисовая шелуха после сульфирования	10 ч прокаливание 330°C	0.04	120

Литература

1. M.Hara et al, Angew, Chem. Int. Ed., 43, **2004**, 2955.
2. K.Wilson et al, Pure Appl. Chem., 72, **2000**, 1313.
3. А.А.Грейш, Рос. хим. журн., 48, **2004**, 92.
4. Y.Zhao et al, Cat. Comm., 11, **2010**, 824.
5. Wang et al, J.A.C.S., 128, **2006**, 95.
6. K.Liu et al, Cat. Comm., 12, **2010**, 217.
7. X.Liang et al, Carbon, 48, **2010**, 1844.
8. X.Y.Liu et al, Molecules, 15, **2010**, 7188.
9. Y.V.Larichev et al, J.Appl.Cryst., 46, **2013**, 752.
10. A.P. Koskin et al, Book of Abs. Germ.-Russ. conf. on fund. and appl. of nanoscience, Berlin, **2012**, 66.
11. Ю.В. Ларичев и др. Катализ в промышленности, **2013**, № 2, 72.