

«Изучение влияния природных кремнеземных темплатов рисовой шелухи, реакционных параметров на текстурные характеристики получаемых мезопористых углеродных носителей»

Елецкий Петр Михайлович

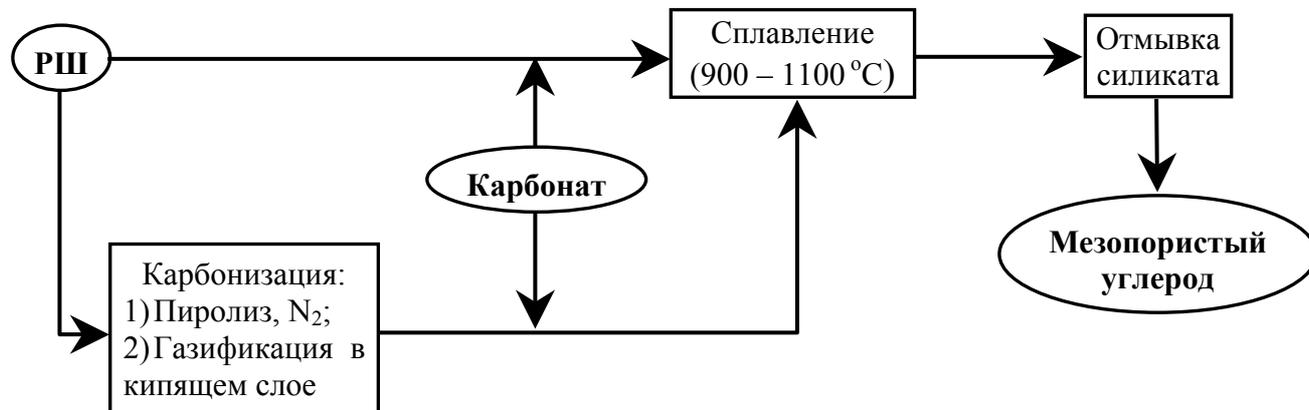
Введение

Как известно, область применения углеродных материалов определяется их текстурными и другими физико-химическими свойствами. Микропористые углеродные материалы применяются в основном как сорбенты газов, в то время как мезопористые материалы могут применяться как сорбенты широкого класса веществ, так и как носители катализаторов. В последнем случае присутствие в мезопористом носителе микропор является нежелательным фактором, поскольку адсорбированный в микропорах активный компонент в большинстве случаев оказывается недоступным для субстрата. Обычным способом получения мезопористых углеродных материалов является физическая и химическая активация углеродсодержащих предшественников, в качестве которых используются каменные и бурые угли, тяжелые остатки перегонки нефти, различные виды биомассы и т.д. [1]. Кроме этого, для получения таких материалов с контролируемой упорядоченной структурой также проводят достаточно сложный темплатный синтез путем введения в минеральную матрицу с развитой пористостью, например, в цеолиты, соответствующие органические соединения с последующей карбонизацией и удалением минерального остова выщелачиваем [2]. При этом пористость получаемого углеродного материала повторяет форму выщелачиваемого минерального предшественника (темплата).

Суть проекта заключается в исследовании влияния природных кремнеземных темплатов рисовой шелухи на пористость получаемых из нее углеродных материалов. Особенностью рисовой шелухи является наличие в ее составе аномально высокого количества аморфного SiO_2 (18 – 22 % по массе). В исходной шелухе кремнеземная фаза гомогенно распределена в лигноцеллюлозной матрице в виде силоксановых комплексов. При термообработке рисовой шелухи лигноцеллюлозные полимеры деполимеризуются, а связанные с ними кремнийсодержащие комплексы претерпевают деструкцию с образованием фазы SiO_2 , определенным образом стабилизированной углеродной матрицей. Таким образом, в зависимости от условий термообработки (температура, время, среда, активирующий агент) появляется возможность получать углерод-кремнеземные предшественники с различным распределением по размерам кремнеземных темплатов, которые в конечном итоге могут быть удалены и получены углеродные материалы с заданным распределением пор.

Предлагаемые подходы

В настоящем проекте предлагается определить основные закономерности более простого темплатного синтеза углеродных материалов *по следующей схеме*:



и с использованием *следующих подходов*:

- объединить в одну стадию формирование темплатной кремнеземной фазы рисовой шелухи и ее выщелачивание карбонатами щелочных металлов с образованием соответствующих силикатов, которые потом будут удалены простой отмывкой. На формирование темплатной фазы в первую очередь влияет скорость нагрева, время и конечная температура термообработки, а также способ предварительной карбонизации, при которой также начинается образование темплатной фазы. Для реализации данного подхода предлагается совместная термообработка (сплавление) исходной и карбонизированной рисовой шелухи с карбонатом щелочного металла до и выше температуры его плавления, чтобы обеспечить эффективное взаимодействие расплава карбоната с SiO₂;
- при сплавлении использовать смесь карбонатов калия и натрия для снижения температуры плавления карбонатов;
- для предотвращения нежелательного влияния H₂O и CO₂, которые образуются при разложении исходной лигноцеллюлозы и способствуют образованию микропор, в данном проекте предлагается исследовать влияние условий предварительной карбонизации рисовой шелухи на текстурные характеристики конечных углеродных материалов. Целью данного подхода является определение оптимальных условий предварительной карбонизации, которые позволят в совокупности с другими подходами получить полностью мезопористый углерод с объемом пор более 1 см³/г;
- будут проварьированы конечная температура и время термообработки (сплавления) углерод-темплатного предшественника и карбоната, которые отвечают за степень графитизации получаемых углеродных материалов. Предполагается, в присутствии темплатов графены (углеродные фрагменты) будут графитизироваться вокруг темплатов без потери мезопористости;

- для определения степени графитизации получаемых углеродных материалов, кристалличности темплатной фазы предшественников будет использован метод РФА, текстурные характеристики будут определены методом БЭТ. Для более полной охарактеризации данных материалов предполагается использовать метод ПЭМ, ИК и РФЭС.

В качестве дополнительной задачи проекта, также ставится разработка способа формования получаемых материалов и модифицирования углеродной поверхности путем его обработки HNO_3 . На эти два момента обращается особое внимание, поскольку разрабатываемые материалы, в первую очередь, позиционируются как носители катализаторов, для которых важно иметь макроформу и модифицированную поверхность для закрепления предшественников активного компонента катализатора. В данном направлении предполагается определить оптимальные параметры прессования и экструзии смеси углеродного материала со связующим компонентом с последующим пиролизом. Также следует проверить способ формования сплавленного с карбонатом углеродного предшественника без удаления силикатной фазы. Отмывку темплатной фазы предполагается провести после процедуры формования, что позволит, по-видимому, сохранить значительный объем мезопор.

Этапы работы

1 этап. Определение влияния условий предварительной карбонизации на текстурные характеристики получаемых материалов. (При этом должны быть проварьированы температура и время пиролиза рисовой шелухи в инертной атмосфере, определено влияние паров воды. При карбонизации РШ в реакторе кипящего слоя должны быть проварьированы температуры процесса от 450 до 600°C). Определение влияния состава, соотношения карбонатных компонентов. Определение влияния температуры и времени сплавления. Нарботка серии образцов для анализа заявленными физико-химическими методами. Определение методики модифицирования углеродной поверхности обработкой минеральными кислотами.

2 этап. Определение степени графитизации углеродных материалов и кристалличности темплатной фазы. Нахождение корреляции условий приготовления мезопористых углей с их текстурными и физико-химическими характеристиками. Определение способа формования мезопористых углей без существенной потери объема пор. Нарботка партий мезопористых материалов для их тестирования как носителей для катализаторов.

В конце года предполагается наработать как минимум 2-3 партии мезопористых углеродных носителей. Автором заявки выражается заинтересованность в предоставлении в

другие подразделения ИК получаемых мезопористых материалов для приготовления катализаторов и их тестирования в различных процессах на лабораторном уровне.

Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование

Ранее нами была разработана методика получения из карбонизированной РШ химической активацией гидроксидами натрия и калия микропористых аморфных углеродных материалов с удельной поверхностью $A_{БЭТ}$ до 3500 м²/г, объемом пор до 3,0 см³/г и объемом микропор до 1,9 см³/г; исследовано влияние на текстурные характеристики получаемых материалов таких параметров химической активации, как природа углеродного предшественника и активирующего агента, а также температуры активации, что позволило устойчиво управлять текстурными характеристиками получаемых продуктов [3]. В ходе исследования генезиса микропористых углеродных материалов из РШ было обнаружено, что при активации карбонизированной рисовой шелухи механической смесью карбонатов натрия и калия при 980°С был воспроизводимо получен образец углеродного материала со следующими характеристиками: $A_{БЭТ} = 1015$ м²/г, $V_{\Sigma} = 1,41$ см³/г, $V_{\mu} = 0,05$ см³/г. При сплавлении непосредственно исходной рисовой шелухи с карбонатами калия и натрия при 950°С был получен также в целом мезопористый материал с $A_{БЭТ} = 735$ м²/г, $V_{\Sigma} = 0,91$ см³/г, $V_{\mu} = 0,16$ см³/г. Наличие микропор, по-видимому, объясняется тем, что параллельно целевому темплатному механизму формирования мезопористой текстуры реализуется физическая активация углеродной поверхности продуктами разложения лигноцеллюлозы (СО₂, Н₂О) с образованием микропор.

Использованная литература

1. Фенелонов, В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: ИК СО РАН, 1995. 518 с.
2. Xing, L., Huang, J., Wu, Sh. et al. // Carbon. 2007. V. 45. P. 203.
3. V.A.Yakovlev, A.D. Simonov, P.M. Eletsy, V.N. Parmon, Catalytic Processing of biomass to heat, carbon materials and high-quality fuels, Proceedings of 14th European Biomass Conference, 17-21 October, 2005, Paris, France. P. 1102-1105.

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

2007 г

Фамилия, имя, отчество	Елецкий Петр Михайлович
Дата рождения	25. 12. 1982
Образование, какой ВУЗ окончен, в каком году	Высшее, НГУ, 2006 г.
Должность	М.н.с.
Звание	-
Лаборатория	ГКТСУМ
Научный руководитель	К.х.н., н.с. Яковлев В.А.
Количество публикаций в рецензируемых изданиях	-
Количество сообщений на международных научных конференциях	4
Количество сообщений на Всероссийских научных конференциях	-
Количество и номера грантов различных научных фондов (за последние 3 года)	-
Контактные телефоны	+7(383)3306254, вн. 5-87
E-mail	veletsky@catalysis.ru
Подпись соискателя	