

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

Елецкий Петр Михайлович

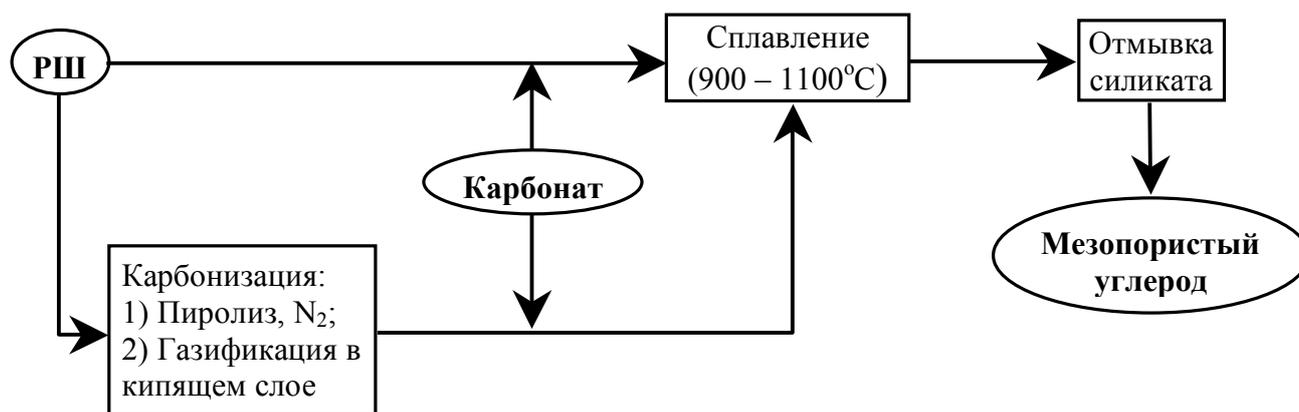
Введение

Мезопористые углеродные материалы с развитой пористой структурой широко применяются в качестве носителей катализаторов и адсорбентов. Однако традиционные методы получения углеродных материалов – физическая и химическая активация не дают возможности надежного контроля текстурных свойств получаемых материалов в случае, если необходимо получить мезопористый углерод [1]. Относительно недавно развитый метод темплатного синтеза с использованием мезопористого диоксида кремния, позволяет получать материалы с требуемым размером пор и их упорядоченной структурой. Однако данный способ обладает рядом недостатков, таких, многостадийность, использование большого количества дорогостоящих и агрессивных реактивов, значительное количество жидких отходов и т.д. [2,3].

Целью проекта было исследование возможности получения мезопористых углеродных материалов из РШ, с одной стороны, с развитой удельной поверхностью (сравнимой с удельной поверхностью материалов, полученных путем темплатного синтеза – 1000 – 1700 м²/г) а с другой стороны – с минимальной долей микропор, присутствие которых в носителе катализатора, как известно не желательно. Особенностью РШ является наличие в ее составе высокого количества аморфного SiO₂ (18 – 22 % по массе). В исходной РШ фаза SiO₂ гомогенно распределена в лигноцеллюлозной матрице в виде силоксановых комплексов. При термообработке РШ лигноцеллюлозные полимеры деполимеризуются, а связанные с ними кремнийсодержащие комплексы претерпевают деструкцию с образованием фазы SiO₂, 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 контролируемой структурой пор [4].

Предложенные подходы и задачи проекта

В проекте предлагалось определить основные закономерности более простого темплатного синтеза углеродных материалов из РШ по следующей схеме:



с использованием следующих подходов:

- объединить в одну стадию формирование темплатной кремнеземной фазы РШ и ее выщелачивание карбонатами щелочных металлов с образованием соответствующих силикатов, которые потом будут удалены отмывкой. На формирование темплатной фазы в первую очередь влияет скорость нагрева, силикатов, которые потом будут удалены простой отмывкой время и конечная температура термообработки, а также способ предварительной карбонизации, при которой также начинается образование темплатной фазы. Для реализации данного подхода предлагалась совместная термообработка (сплавление) исходной и карбонизированной рисовой шелухи с карбонатом щелочного металла, как ниже, так и выше температуры его плавления, чтобы обеспечить эффективное взаимодействие расплава карбоната с SiO_2 ;
- при сплавлении предполагалось использовать эвтектическую смесь карбонатов калия и натрия для снижения температуры их плавления;
- для предотвращения нежелательного влияния H_2O и CO_2 , которые образуются при разложении исходной лигноцеллюлозы и способствуют образованию микропор, в данном проекте предлагалось исследовать влияние условий предварительной карбонизации рисовой шелухи на текстурные характеристики конечных углеродных материалов. Целью данного подхода являлось определение оптимальных условий предварительной карбонизации, которые бы позволили в совокупности с другими подходами получить полностью мезопористый углерод с объемом пор более $1 \text{ см}^3/\text{г}$;
- предполагалось варьировать конечную температуру и время термообработки (сплавления) углерод-темплатного предшественника с карбонатом, которые отвечают за степень графитизации получаемых углеродных материалов. Предполагалось, что в присутствии темплатов графены (углеродные фрагменты) будут графитизироваться вокруг темплатов без потери мезопористости;
- для определения степени графитизации получаемых углеродных материалов, кристалличности темплатной фазы предшественников предполагалось использовать метод

РФА, для исследования текстурных характеристик – метод БЭТ. Для более полной охарактеризации данных материалов предполагалось использовать методы ПЭМ, ИК и РФЭС.

В качестве дополнительной задачи проекта, ставилась разработка способа формования получаемых материалов и модифицирования углеродной поверхности путем его обработки HNO_3 для того чтобы данные материалы можно было использовать как носители катализаторов, для которых важно иметь макроформу и модифицированную поверхность для закрепления предшественников активного компонента катализатора. В данном направлении предполагалось определить оптимальные параметры прессования и экструзии смеси углеродного материала со связующим компонентом с последующим пиролизом. Отмывку темплатной фазы предполагалось провести после процедуры формования, что позволило бы, по-видимому, сохранить значительный объем мезопор.

Этапы работы

1 этап. Определение влияния условий предварительной карбонизации на текстурные характеристики получаемых материалов. При этом нужно было проварьировать температуру и время пиролиза рисовой шелухи в инертной атмосфере, определить влияние паров воды. При карбонизации РШ в реакторе кипящего слоя нужно было проварьировать температуру процесса от 450 до 600°C. Также предполагалось определить влияние состава, соотношения карбонатных компонентов, 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 предполагалось наработать как минимум 2-3 партии мезопористых углеродных носителей.

Основные результаты

На первом этапе работы были проведены эксперименты по определению оптимальных параметров получения мезопористых углеродных материалов из РШ предварительно карбонизированной в реакторе с кипящим слоем катализатора, пиролизом в инертной среде и влажным пиролизом, а также из исходной РШ. Полученные образцы были

охарактеризованы методами БЭТ, РФА и ПЭМ. На данном этапе решено было не проводить исследование по модификации поверхности получаемых материалов минеральными кислотами, поскольку это будет уместнее сделать уже при получении сформованных носителей. Температуру сплавления было решено изменить на интервал 750 – 1000°C: при более высоких температурах наблюдалось резкое снижения выхода продукта из-за взаимодействия углеродной фазы с избытком карбонатной смеси, значительное снижение текстурных характеристик. Кроме того, при более высоких температурах происходило образование металлического натрия и калия в значительных количествах, которые самовоспламенялись при контакте с воздухом. Карбонизацию РШ в реакторе кипящего слоя (с медно-хромовым катализатором глубокого окисления ИК 12-73) проводили при 450 – 600°C с интервалом в 50° со временем контакта (τ) около 1 с. Пиролиз в токе азота проводили при 400, 550 и 700°C в течение 2-х часов. Влажный пиролиз проводили при 400°C, в течение 1, 2 и 4 ч, в данном случае азот насыщался парами воды при его пропускании через барботер. В обоих случаях ток азота составлял 3 л/ч.

Сплавление предшественников с карбонатами натрия и калия проводили при 750 – 1000°C в течение трех часов по достижении целевой температуры. Данное время было выбрано по результатам ранее проведенных исследований по получению мезопористого углеродного материала подобным способом: анализ газообразных продуктов сплавления показал, что после 2-х часов при 800°C продолжал выделяться CO, что указывало на незавершенный процесс выщелачивания SiO₂.

Для выщелачивания, с целью снижения температуры плавления выщелачивающего агента использовали эквимольную смесь карбонатов натрия и калия ($T_{пл} = 720^\circ\text{C}$).

После сплавления отмывку образцов проводили дистиллированной водой до нейтрального pH, затем 3N HCl, затем снова дистиллированной водой. Сушку проводили при 120°C в течение ночи.

По результатам первого этапа, на втором этапе проекта было решено провести дополнительные исследования по получению мезопористых углеродных материалов из некарбонизированной РШ, поскольку в этом случае отсутствует необходимость в дополнительной стадии предварительной карбонизации. Так же предполагалось определить оптимальные параметры формования полученных материалов. Высокотемпературную обработку РШ (предварительно просушенную при 150°C в течение ночи) с карбонатами натрия и калия проводили при 900 – 1000°C в течение 2 – 5 ч с мольным соотношением карбонатов к SiO₂ РШ 1,5 : 1 – 6 : 1. Остальные параметры получения мезопористых углеродных материалов аналогичны условиям в случае синтеза из карбонизированной РШ.

1. *Определение влияния температуры сплавления на текстурные свойства мезопористых углеродных материалов*

Для исследования влияния температуры процесса использовали РШ, карбонизированную при 500°C в реакторе кипящего слоя (C/SiO₂ KC500) со следующими характеристиками: $A_{БЭТ} = 60 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\Sigma} = 0,08 \text{ см}^3/\text{г}$, зольность – 53,7 % по массе. Данный выбор обусловлен тем, что в исследованиях по получению мезопористых углеродных материалов из РШ методом щелочной активации, образцы с наиболее высокими текстурными характеристиками, были получены из РШ, карбонизированной в реакторе кипящего слоя при данной температуре. Для выщелачивания использовали эквимольную смесь карбонатов натрия и калия в мольном соотношении смесь карбонатов : SiO₂ предшественника = 4 : 1. Карбонаты были взяты в заведомом избытке, с целью их максимально плотного контакта с композитом, для лучшего взаимодействия с фазой SiO₂. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Текстурные характеристики образцов мезопористых углеродных материалов, полученных при 750 – 1000°C

Т спл.	$A_{БЭТ}/A_{\mu}$, $\text{м}^2/\text{г}$	V_{Σ}/V_{μ} , $\text{см}^3/\text{г}$	$\langle d_{\text{пор}} \rangle$, нм	Доля мезопор, %	Выход, %	Зольность, %
750	1190/458	1,11/0,20	2,8	82,0	23,9	1,7
800	1485/644	1,36/0,29	2,7	78,7	19,5	2,4
850	1447/677	1,24/0,31	2,6	75,0	16,8	4,5
900	1581/695	1,44/0,31	2,7	78,5	13,8	2,0
950	776/406	0,88/0,21	4,5	76,1	10,5	1,8
1000	652/246	0,84/0,13	5,2	84,5	9,2	2,3

Из данных таблицы видно, что по влиянию, температурный интервал можно разбить на две области температур: 750 – 900°C и 950 – 1000°C. В первой области удельная поверхность и объем пор возрастают с максимумами при 900°C. При этом, выход образца, по отношению к предшественнику C/SiO₂ KC500 равномерно снижается, за счет восстановления углеродом карбонатов, объемная доля мезопор остается примерно постоянной, варьируясь в пределах 75 – 82 %, также практически не меняется средний размер пор – 2,6 – 2,8 нм. В интервале 950 – 1000°C резко снижается удельная поверхность и объем пор, увеличивается средний размер пор, при 1000°C начинает увеличиваться доля мезопор, что указывает на интенсификацию процессов графитизации.

Выщелачивание SiO₂ протекает практически полностью, причем при минимальной температуре сплавления (750°C, зольность 1,7 %), что указывает на высокую эффективность смеси карбонатов как выщелачивающего агента. Более высокие значения зольности для

других образцов, по-видимому, связаны с недостаточной отмывкой от минеральной компоненты.

На рис. 1 и 2. приведены электронно-микроскопические изображения образцов углеродных материалов, полученных при 900 и 1000°C, полученные методом ПЭМ. На рисунках меньшего разрешения видно, что образцы состоят из частиц с размерами несколько микрометров. Образец, полученный при 900°C, не обладает какой-либо ярко выраженной упорядоченной структурой поверхности, тогда как на изображении с менее высоким разрешением образца, полученного при 1000°C, отчетливо видны фрагменты частично графитизированной структуры, представляющие собой слоистые образования толщиной в несколько графитовых слоев, хаотичным образом ориентированные друг относительно друга. На рисунках более высокого разрешения видно, что образец, полученный при 900°C аморфен, состоит из графеновых слоев, образующих разупорядоченную структуру с порами, размером

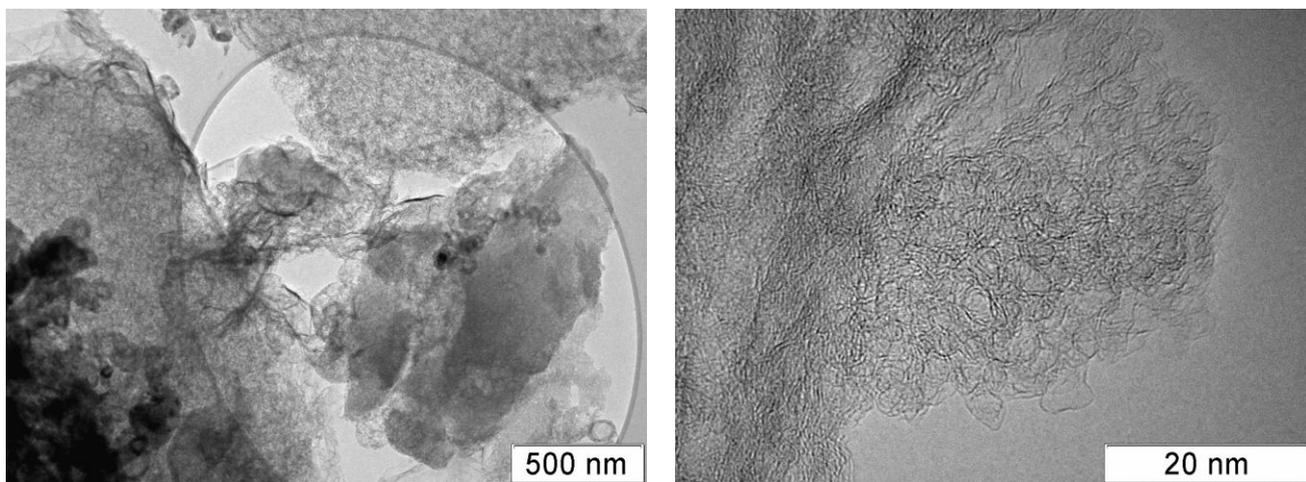


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения образца мезопористого углеродного материала, полученного при 900°C

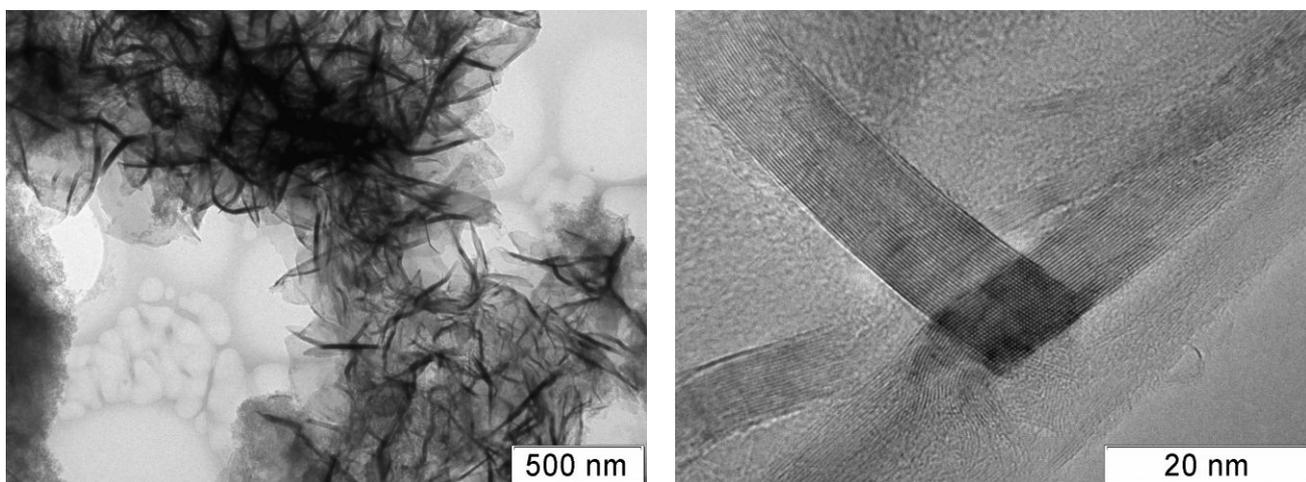


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения образца мезопористого углеродного материала, полученного при 1000°C

2 – 4 нм. Образец, полученный при 1000°C, также обладает схожей текстурой углеродной матрицы. Однако было отмечено, что после высокотемпературной обработки углеродная структура в большей степени графитизирована и содержит слоистые графитизированные фрагменты толщиной до 15 нм.

Данные образцы были изучены методом РФА. На рис. 3 приведена рентгенограмма образцов материалов, полученных при 750 – 1000°C.

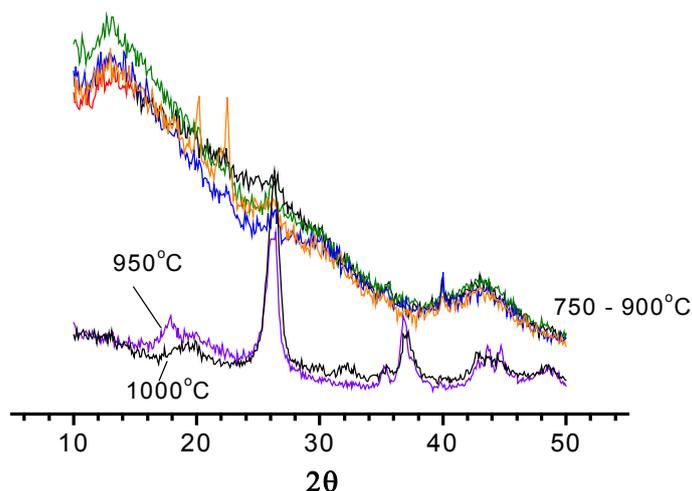


Рис. 3. Рентгенограмма РФА образцов углеродных материалов, полученных при 750 – 1000°C

Из данных спектра видно, что образцы, полученные при 750 – 900°C в основном содержат рентгеноаморфный углерод, в спектрах отсутствуют пики, соответствующие какой-либо кристаллической структуре. Напротив, образцы, полученные при 950 и 1000°C, обладают значительной степенью графитизации. Пик при $2\theta = 26,4^\circ$ и размытый пик $44,4^\circ$, соответствуют кристаллической решетке графита. Вычисленная степень графитизации составила 39,5 и 46,5 % соответственно для 950 и 1000°C. Кроме того, пики в спектре образцов, полученных при 950 и 1000°C (при $2\theta = 35,4^\circ, 37,2^\circ$), указывают на возможное присутствие фазы карбида кремния. Пики в спектрах образцов, полученных при 900°C ($2\theta = 21,2^\circ, 23,1^\circ$) и при 850°C ($2\theta = 40,0^\circ$), возможно относятся к окристаллизованным микропримесям.

Резкий скачок графитизации, по-видимому, можно объяснить, с одной стороны преодолением энергетического барьера графитизации, а с другой стороны тем, что при 950°C термодинамически полностью разрешен процесс восстановления углеродом карбонатов натрия и калия, которые, по-видимому, в первую очередь взаимодействуют с наименее упорядоченными фрагментами углеродной структуры. Термодинамические расчеты взаимодействия карбонатов натрия и калия с углеродом приведены на рис. 4 и 5.

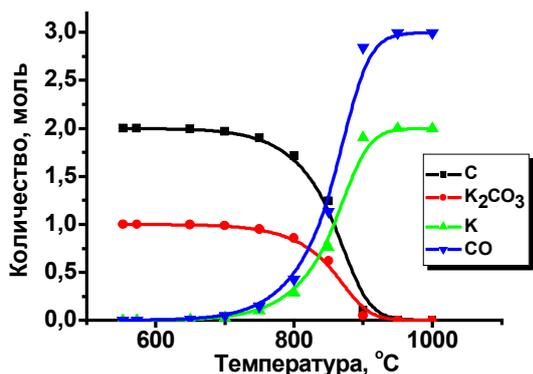


Рис. 4. Зависимость состава реакционной смеси $K_2CO_3 + C$ от температуры в равновесии

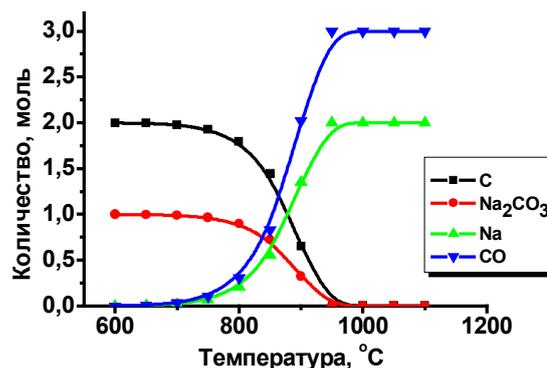


Рис. 5. Зависимость состава реакционной смеси $Na_2CO_3 + C$ от температуры в равновесии

Видно, что взаимодействие карбонатов с углеродом термодинамически возможно начиная с $700 - 750^\circ C$, а начиная с $950^\circ C$, процесс протекает полностью. Данные расчеты также объясняют резкое снижение выхода углеродного материала при температурах свыше $1000^\circ C$ с образованием значительных количеств металлического натрия и калия, которые воспламеняются при контакте с воздухом и являются нежелательным фактором в процессе получения углеродных материалов.

Таким образом, оптимальной температурой сплавления была выбрана температура $900^\circ C$, при которой возможно получение образцов мезопористых углеродных материалов с максимальной удельной поверхностью и долей мезопор.

2. Исследование влияния условий предварительной термообработки РШ и соотношения карбонатов на свойства получаемых углеродных материалов

Для исследования влияния условий предварительной карбонизации РШ были применены следующие подходы: РШ подвергали карбонизации в реакторе кипящего слоя при $450, 500, 550$ и $600^\circ C$, пиролизу в инертной атмосфере при $400, 550$ и $700^\circ C$ в течение 2 часов и влажному пиролизу при $400^\circ C$ в течение 1, 2 и 4 часов. Кроме того, для сплавления использовали исходную РШ. Для выщелачивания использовали эквимольную смесь карбонатов натрия и калия в мольном соотношении смесь карбонатов : SiO_2 предшественника $4 : 1$. Температура составляла $900^\circ C$, время сплавления – 3 ч. Для исследования активирующего действия соотношения карбонатов к предшественнику был проведен эксперимент, в котором соотношение эквимольная смесь карбонатов : SiO_2 предшественника (C/ SiO_2 KC500) составила $1 : 1$. Также были проведены эксперименты по сплавлению с C/ SiO_2 KC500 карбоната натрия и карбоната калия по отдельности в мольных соотношениях к SiO_2 предшественника $4 : 1$. Результаты приведены в таблице 2.

Из данных таблицы видно, что практически все образцы, полученные из карбонизированной РШ различными способами при прочих равных условиях обладают примерно одинаковой удельной поверхностью 1360 – 1580 м²/г. Объем пор у образцов, полученных из пиролизованной РШ в среднем несколько ниже, чем у образцов из РШ, карбонизированной в кипящем слое.

Таблица 2. Текстуальные характеристики карбонизированной РШ и образцов мезопористых углеродных материалов, полученных из нее при 900°С

Условия термообработки РШ	Характеристики предшественников			Агент, соотношение к SiO ₂	Характеристики образцов углеродных материалов					
	A _{БЭТ} /A _μ м ² /г	V _Σ /V _μ см ³ /г	Зольность %		A _{БЭТ} /A _μ м ² /г	V _Σ /V _μ см ³ /г	<d _{пор} > нм	Доля мезопор %	Выход %	Зольность %
КС 450 ¹	9,6/0	0,02/0	33,0	Na ₂ CO ₃ +K ₂ CO ₃ , 4 : 1	1529/977	1,25/0,45	2,5	64,0	14,5	3,7
КС 500	60/10	0,08/0	53,7	Na ₂ CO ₃ +K ₂ CO ₃ , 4 : 1	1581/695	1,44/0,31	2,7	78,5	13,8	2,0
КС 550	100/22	0,11/0,01	58,2	Na ₂ CO ₃ +K ₂ CO ₃ , 4 : 1	1477/631	1,31/0,30	2,6	77,1	11,1	5,5
КС 600	153,5/43	0,16/0,02	71,1	Na ₂ CO ₃ +K ₂ CO ₃ , 4 : 1	1367/701	1,13/0,35	3,3	69,0	4,1	8,7
П4002 ²	33/16	0,02/0,01	41,8	Na ₂ CO ₃ +K ₂ CO ₃ , 4 : 1	1413/835	1,15/0,39	2,4	66,1	26,0	1,8
П5502	– ⁴	–	46,8	Na ₂ CO ₃ +K ₂ CO ₃ , 4 : 1	1437/872	1,11/0,41	2,3	63,1	29,7	2,5
П7002	–	–	51,0	Na ₂ CO ₃ +K ₂ CO ₃ , 4 : 1	1376/854	1,04/0,41	2,3	60,6	28,5	3,0
ВП4001 ³	11,6/4,0	0,02/~0	42,3	Na ₂ CO ₃ +K ₂ CO ₃ , 4 : 1	1377/821	1,09/0,38	2,4	65,1	26,0	2,3
ВП4002	19/10	0,02/~0	41,0	Na ₂ CO ₃ +K ₂ CO ₃ , 4 : 1	1479/869	1,17/0,40	2,4	65,8	26,5	4,1
ВП4004	31/23	0,03/0,01	41,0	Na ₂ CO ₃ +K ₂ CO ₃ , 4 : 1	1444/851	1,12/0,40	2,3	64,3	27,4	1,7
Исх. РШ	0/0	0/0	19,5	Na ₂ CO ₃ +K ₂ CO ₃ , 4 : 1	1350/1043	1,00/0,49	2,2	51	10,0	4,5
КС 500	60/10	0,08/0	53,7	K ₂ CO ₃ , 4 : 1	1676/711	1,54/0,32	2,7	79,2	16,4	3,8
КС 500	60/10	0,08/0	53,7	Na ₂ CO ₃ , 4 : 1	1291/672	1,06/0,33	3,3	68,9	10,0	4,7
КС 500	60/10	0,08/0	53,7	Na ₂ CO ₃ +K ₂ CO ₃ , 1 : 1	1052/329	1,05/0,15	3,0	85,7	18,3	5,7

¹ – Кипящий слой, температура; ² – Пиролиз, температура (°С) и время процесса (ч); ³ – Влажный пиролиз, температура (°С) и время процесса (ч); ⁴ – определить текстурные характеристики стандартным методом БЭТ не удалось, по-видимому, из-за слишком узких пор

Наилучшими характеристиками (высокая доля мезопор наравне с высокой удельной поверхностью) обладает образец, полученный из РШ, карбонизированной в реакторе кипящего слоя при 500°С. Также видно, что образцы, полученные пиролизом РШ, вне зависимости от температуры пиролиза, времени и присутствия паров воды, практически идентичны по своим текстурным характеристикам. Образец, полученный из исходной РШ, обладает менее высокими текстурными характеристиками и долей мезопор, что, очевидно, связано с интенсивными процессами газификации углеродной фазы в процессе сплавления. Однако РШ является перспективным предшественником, поскольку отсутствует необходимость дополнительной стадии – предварительной карбонизации. Таким образом,

оптимальным предшественником является РШ, карбонизированная в реакторе с кипящим слоем катализатора при 500°C, а сам метод карбонизации в кипящем слое катализатора, для получения предшественников мезопористых углеродных материалов из РШ, предпочтительнее пиролиза, как влажного, так и в инертной среде.

В таблице 2 также приведены свойства образцов, полученных сплавлением C/SiO₂ KC500 с индивидуальными карбонатами натрия и калия, а также с их эквимолярной смесью со сниженным мольным соотношением к SiO₂ предшественника 1 : 1. Видно, что использование K₂CO₃ приводит к более высокой удельной поверхности и объему пор. Применение для сплавления Na₂CO₃, приводит такому же объему микропор, однако к менее высокой удельной поверхности и объему пор, а также к менее высокому выходу образца. Таким образом, использование для сплавления карбоната калия K₂CO₃ предпочтительнее, чем Na₂CO₃, а также смеси карбонатов.

Сплавление C/SiO₂ KC500 с эквимолярной смесью карбонатов в мольном соотношении карбонатов к SiO₂ предшественника 1 : 1 привело к получению углеродного материала с наиболее высокой степенью мезопористости, однако с менее высокой удельной поверхностью и объемом пор. Данный результат позволяет делать вывод о том, что в случае применения в процессе карбонатов в большом избытке приводит к росту мезопористой структуры, по-видимому, за счет взаимодействия карбонатов с углеродной фазой. Т.е. удаление SiO₂ в виде силикатов приводит к формированию преимущественно мезопористой структуры, дальнейшее взаимодействие карбонатов с углеродной фазой приводит к развитию микропор, в результате чего увеличивается удельная поверхность и объем пор, но доля мезопор при этом снижается. Таким образом, оптимальным соотношением карбоната к SiO₂ предшественника составляет 1 – 1,5 : 1.

3. *Получение мезопористых углеродных материалов из некарбонизированной РШ*

С целью определения параметров процесса термообработки РШ с эквимолярной смесью карбонатов натрия и калия, оптимальных для получения материалов с максимальной долей мезопор были проведены эксперименты, в которых выбиралось оптимальное сочетание времени процесса, соотношения карбонатов к SiO₂ и температуры. Термообработку проводили при 900 – 1000°C, поскольку в этом интервале температур начинаются процессы графитизации, способствующие формированию мезопористой структуры. Свойства образцов материалов, полученных из РШ, приведены в таблице 3. Эксперименты 1 – 5 проводили без предварительной карбонизации РШ. Видно, что у образцов 1 – 4 примерно одинаковая доля мезопор (54 – 59 %) и примерно одинаковые текстурные характеристики. Наибольшее влияние на текстурные характеристики образцов

оказывает время термообработки. Так, при 1000°C, с ростом времени термообработки возрастает зольность образцов, что, по-видимому связано с тем, что при графитизации часть образовавшегося силиката оказывается полностью окруженной графитизированным углеродом и становится недоступной для выщелачивания водой при отмывке. В случае эксперимента 5 прошло практически полное взаимодействие углерода со смесью карбонатов, поэтому в результате получился фактически мезопористый углерод-минеральный композит с низким выходом. Поскольку образцы материалов, полученные в экспериментах 1 – 4 оказались недостаточно мезопористыми, была сделана попытка совмещения стадии предварительной карбонизации со стадией сплавления (эксперимент 6), в котором проводили пиролиз РШ совместно с карбонатами при 400°C в течение 2-х часов, а затем температуру увеличили до 900°C. Видно, что образец, полученный в эксперименте 6, обладает высокой удельной поверхностью, однако самой низкой долей мезопор. Таким образом, был сделан вывод о том, что РШ может являться исходным сырьем для получения микро-мезопористых углеродных материалов с развитой пористой структурой, для получения материалов с более высокой долей мезопор следует проводить предварительную карбонизацию РШ отдельной стадией.

Таблица 3. Текстульные характеристики образцов мезопористых углеродных материалов, полученных из РШ

№ эксп.	T, °C	Молярное соотношение карбонатов к SiO ₂ РШ	Время спл., ч	A _{БЭТ} /A _μ м ² /г	V _Σ /V _μ см ³ /г	<d _{пор} > нм	Доля мезопор %	Выход %	Зольность %
1	1000	3 : 2	2	1243/985	1,01/0,46	2,4	54,4	7,9	6,5
2	950	3 : 2	2	1066/743	0,83/0,35	2,4	57,8	13,7	3,3
3	950	6 : 1	2	1213/933	1,00/0,43	2,5	57,0	13,6	3,9
4	1000	3 : 1	3	914/664	0,78/0,32	2,5	59,0	13,1	10,1
5	1000	3 : 1	5	391/54.5	0,87/0,03	3,8	96,6	2,3	51,1
6	400, 900	3 : 1	2, 2	1550/1287	1,12/0,61	2,2	45,5	12,2	1,9

4. Исследование степени кристалличности темплатной фазы SiO₂ РШ, карбонизированной в реакторе кипящего слоя при 450 – 600°C методом РФА

С целью исследования степени кристалличности фазы SiO₂ углерод-кремнеземных композитов, которые использовали в качестве предшественников мезопористых углеродных материалов, был проведен анализ образцов C/SiO₂ методом РФА. На рис. 4 приведен типичный спектр РФА образца карбонизированной при 500°C РШ, характерный для всех образцов.

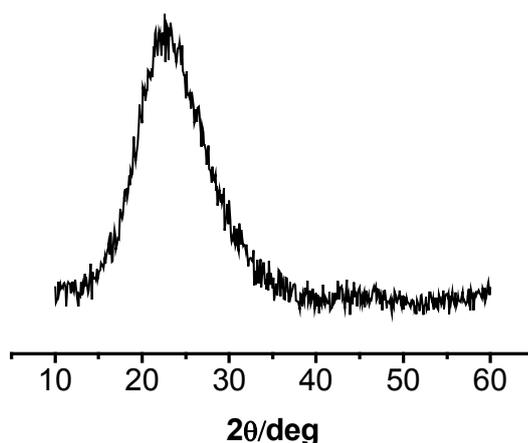


Рис. 6. Рентгенограмма образца C/SiO₂, полученного карбонизацией РШ в реакторе кипящего слоя при 500°C

Из данных спектра видно, фазы углерода и SiO₂ находятся в рентгенаморфном состоянии, размер частиц SiO₂ менее 2 нм. Точное определение размера кристаллитов затруднительно в силу наложения спектров фаз C и SiO₂.

Выводы

На основании полученных результатов были сделаны выводы о том, что оптимальными условиями для получения мезопористых материалов из РШ являются:

- Предварительная карбонизация РШ – в реакторе кипящего слоя, предпочтительнее при 500°C;
- Температура термообработки с карбонатами – 900°C;
- Выщелачивающий агент – карбонат калия или эквимольная смесь карбонатов в мольном соотношении к SiO₂ предшественника 1 – 1,5 : 1.

Пиролиз, в т.ч. влажный, как способ предварительной карбонизации РШ, оказался менее эффективен для получения предшественников мезопористых углеродных материалов, причем его условия слабо влияют на свойства получаемых углеродных материалов. По-видимому, условия пиролиза не позволяют полностью разложить органическую компоненту предшественника, которая при последующем сплавлении разлагаясь, способствует развитию микропористости.

Исходная РШ также может использоваться в качестве предшественника углеродных материалов, однако с меньшей долей мезопор (45 – 60 % по объему), поскольку процесс взаимодействия карбонатов с диоксидом кремния протекает одновременно с процессами

карбонизации органической компоненты РШ, приводящим, преимущественно к образованию микропор.

Кроме того, была проведена серия экспериментов по формированию углеродного материала, наработанного из РШ путем совместной термообработки со смесью карбонатов натрия и калия при 950°C. В качестве связующих использовали поливиниловый спирт, модифицированный крахмал, а также декстрин. К сожалению, формирование полученного материала во всех случаях не привело к формированию достаточно прочных гранул материала. В связи с этим не была проведена модификация поверхности носителей окислителями, типа HNO_3 , поскольку данную стадию предполагали осуществлять с использованием сформованного материала. Следует отметить, что по данной теме существует в литературе множество методик, поэтому данный этап не должен вызвать затруднений в будущем.

В Группе катализаторов на углеродных носителях ИК СО РАН (Симаковой И.Л.) было проведено тестирование мезопористого углеродного материала полученного из РШ в качестве носителя для Pd катализатора (Pd/C) в процессе декарбоксилирования стеариновой кислоты, по результатам которого был сделан вывод о перспективности использования данного носителя для приготовления катализатора для вышеуказанного процесса. Для тестирования использовали тот же материал, что и в экспериментах по формированию ($A_{\text{БЭТ}} = 735 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\Sigma} = 0,91 \text{ см}^3/\text{г}$, $V_{\mu} = 0,16 \text{ см}^3/\text{г}$).

По результатам данных исследований готовится к подаче в печать статья в журнал «Carbon», а также заявка на патент РФ на способ получения мезопористых углеродных материалов из высокосолевой биомассы. На способ получения углерод-кремнеземных композитов карбонизацией РШ в реакторе кипящего слоя катализатора (предшественников получаемых мезопористых углеродных материалов) был получен патент РФ [5]

Степень выполнения проекта оценивается автором на 85 %.

Дальнейшие направления работы

На основании полученных результатов далее планируется провести следующие исследования:

- Отработка стадии наработки мезопористых материалов в количестве 100 – 200 г в более объемном реакторе (8 л);
- Будут проведены эксперименты по модифицированию поверхности образцов в порошкообразном состоянии окислителями типа HNO_3 , H_2O_2 ;

- Тестирование модифицированных материалов в качестве носителей катализаторов гидрогенолиза; в частности, будут синтезированы Ni-Cu/C катализаторы для коллег из Гронингемского университета (Нидерланды);

- Формование углеродных материалов будет заменено прессованием с использованием связующих с нахождением условий, при которых снижение доли мезопор будет минимальным.

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. USA patent 7,220,697.
4. V.A. Yakovlev, P.M. Yeletsky, M.Yu. Lebedev, D.Yu. Ermakov, V.N. Parmon. Preparation and investigation of nanostructured carbonaceous composites from the high-ash biomass. Chemical Engineering Journal, V. 134 (2007), P. 246.
5. Патент РФ 2307703.

М.н.с.

П.М. Елецкий