МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов
X Международной конференция студентов и молодых ученых

РОССИЯ, ТОМСК, 23–26 апреля 2013 г.

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

X INTERNATIONAL CONFERENCE OF STUDENTS AND YOUNG SCIENTISTS

RUSSIA, TOMSK, April 23–26, 2013

Томск 2013

РАЗРАБОТКА НОСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ Al_2O_3/SiO_2 С БИМОДАЛЬНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПОР ПО РАЗМЕРАМ

Н.Н. Литвякова, Т.А. Бугрова, А.А. Крейкер
Научный руководитель: к.х.н. Г.В. Мамонтов
Томский государственный университет, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: natlitv93@yandex.ru

CREATION OF Al_2O_3/SiO_2 SUPPORTS WITH BIMODAL PORE SIZE DISTRIBUTION

N.N. Litvyakova, T.A. Bugrova, A.A. Kreiker
Scientific Supervisor: Ph.D. G.V. Mamontov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: natlitv93@yandex.ru

Organization of specified porous structure of supports is very important for industrial application of supported catalysts. Catalytic activity and stability of catalyst significantly depend on its surface area, porosity and pore size. Small porosity (less than 0.3 cm^3/g) and pores with size less than 8 nm is typical for Al_2O_3, while more wide pore size distribution and higher porosity (0.6-0.95 cm^3/g) are typical for silica. In present work new approach allowed us to create porous Al_2O_3/SiO_2 supports with bimodal pore size distribution was suggested. Big pores (20-100 nm) of silica provide the high porosity of supports that allows effectively transporting of reagents during catalytic process. Small pores of supported Al_2O_3 (~ 4 nm) are necessary to stabilize active component on the surface of Al_2O_3/SiO_2 support. It was shown that changing of Al_2O_3 content and conditions of silica pretreatments allowed creating support with desired porous structure.

К катализаторам, используемым в промышленности, предъявляется ряд требований [1]. Помимо высокой активности и высокой селективности, катализаторы должны обладать устойчивостью к каталитическим ядам, должны выдерживать кратковременные перегревы, а также обладать высокой стабильностью, что подразумевает сохранение высокой активности в течение длительного времени эксплуатации и высокую механическую прочность. Не менее важными являются воспроизводимость структуры и состава катализатора при синтезе, а также его стоимость. Особые требования предъявляются к пористой структуре катализатора, поскольку от неё зависят общая активность катализатора, стабильность, прочностные характеристики и др. Для разных каталитических процессов требования к пористой структуре и удельной поверхности различны. Так, для очень быстрых высокотемпературных реакций более эффективно использование непористых катализаторов с малой величиной удельной поверхности, или пористых, но с развитой системой транспортных пор [2], в то время как для более низкотемпературных и менее избирательных реакций используются катализаторы с удельной поверхность 100-500 $м^2/г$ и размером пор 1-8 нм.

Наибольшее распространение в качестве носителя находит оксид алюминия, особенно γ-Al_2O_3, имеющий удельную поверхность 80-300 $м^2/г$ и размер пор менее 8 нм. Силикагель, имеющий более широкие диапазоны величины удельной поверхности (50-500 $м^2/г$) и размера пор (2-30 нм), находит меньшее применение. Недостатками использования Al_2O_3 в качестве носителя являются необходимость грануляции, наличие большого количества микропор, приводящих к образованию аморфного углерода на поверхности катализатора в условиях высокотемпературных каталитических процессов, проводимых

в восстановительной или содержащей недостаток кислорода среде. Образование на поверхности катализатора углеродных отложений приводит к потере активности катализатора. Для регенерации используют окислительные обработки катализатора, при которых происходит выгорание углеродных отложений. Резко образующееся в результате горения большое количество газа (в основном CO и CO_2) в пористой структуре катализатора может привести к разрыву гранул катализатора. Для предотвращения процессов углеотложения на поверхности катализаторов и более эффективного выгорания углерода необходимо использование катализаторов с большим размером пор, обеспечивающих эффективный перенос компонентов в пористой структуре катализатора. Для Al_2O_3 сложно организовать пористую структуру, характеризующуюся одновременно большим значением объёма пор и размером более 10 нм.

Для силикагеля характерно большое значение величины удельной поверхности и объёма пор, при этом возможно изменение размера пор в достаточно широком интервале за счёт обработок в гидротермальных условиях [3]. Однако использовать силикагель вместо Al_2O_3 не представляется возможным, поскольку функциональные свойства поверхности силикагеля не обеспечивают необходимого состояния нанесённых активных компонентов.

Целью настоящей работы было разработать носитель, представляющий собой Al_2O_3, нанесённый на мезопористый силикагель. Суть подхода заключается в использовании силикагеля в качестве первичного носителя, обеспечивающего необходимую прочность гранул и пористую структуру (высокое значение удельной поверхности, большое значение объёма пор и развитая система транспортных мезопор). В то время как Al_2O_3 используется в качестве вторичного носителя, обеспечивающего необходимые функциональные свойства поверхности для стабилизации нанесённого активного компонента.

В качестве исходного материала был использован коммерческий мезопористый силикагель марки КСКГ. Для увеличения размера пор силикагель подвергался гидротермальной обработке с использованием водного раствора аммиака [4]. Была синтезирована серия носителей Al_2O_3/SiO_2 с содержанием Al_2O_3 5–30 % мас. Нанесение Al_2O_3 проводилось методом пропитки по влагоёмкости с использованием водного раствора $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. После пропитки образцы сушились при 80 ^oC в течение 12 ч, а затем прокаливались при 500^oC в течение 4 ч. Измерение характеристик пористой структуры образцов проводили по данным адсорбции азота при температуре -196 ^oC на автоматическом газо-адсорбционном анализаторе TriStar 3020 (Micrometritics, USA). Определение величины удельной поверхности проводили с использованием многоточечного метода БЭТ по спрямлению изотермы адсорбции в диапазоне p/p_o от 0,05 до 0,35. Для определения распределения пор по размерам использовали метод BJH-Adsorbtion, измерение удельной поверхности микропор проводили по методу T-plot. Перед началом измерений навески образцов массой 100–120 мг подвергались дегазации в вакууме при температуре 200 ^oC в течение 2 часов.

На рис. 1 представлены распределения пор по размерам, удельная поверхность и объём пор для носителей Al_2O_3/SiO_2, полученных при пропитке силикагеля, предварительно прокалённого при 500 ^oC. Исходный силикагель характеризуется значением удельной поверхности 115 $м^2/г$ (из которых 12 $м^2/г$ представлены поверхностью микропор), общий объём пор составляет 0,89 $см^3/г$ при размере пор 20–100 нм. Таким образом, для исходного силикагеля пористая структура представлена крупными мезопорами и макропорами, но также имеется вклад микропор. Введение на поверхность силикагеля Al_2O_3 приводит к незначительному увеличению величины удельной поверхности, при этом происходит уменьшение

общего объёма пор. Из распределения пор по размерам видно, что по мере увеличения содержания Al_2O_3 происходит уменьшение объёма пор размером 20–100 нм, но одновременно с этим наблюдается постепенное увеличение вклада пор размером ~ 4 нм. Таким образом, при модифицировании силикагеля Al_2O_3 происходит формирование слоя Al_2O_3 в пористом пространстве силикагеля, что приводит к уменьшению размера и объёма пор. Введённый Al_2O_3 также заполняет и микропористое пространство силикагеля, на что указывает постепенное уменьшение удельной поверхности микропор синтезированных носителей. Формирующийся на поверхности силикагеля слой Al_2O_3 в свою очередь обладает своей пористой структурой (поры размером ~4 нм), за счёт которой происходит увеличение общей величины удельной поверхности. Таким образом, разрабатываемые носители, обладают бимодальным распределением пор по размерам: крупные поры силикагеля размером 20–100 нм, обеспечивающие большое значение объёма пор, и мелкие мезопоры Al_2O_3, необходимые для стабилизации активного компонента при создании катализаторов на основе этих носителей.

Изменение условий предобработки силикагеля приводит к изменению характера организации введённого Al_2O_3 и, соответственно, формируется несколько другая пористая структура носителя. Использование комплекса подходов по обработке силикагеля и организации пористого пространства и функциональных свойств поверхности силикагеля позволяет разрабатывать носители, на основе которых могут быть созданы каталитические материалы, более эффективные и стабильные при использовании в реальных условиях каталитических процессов.

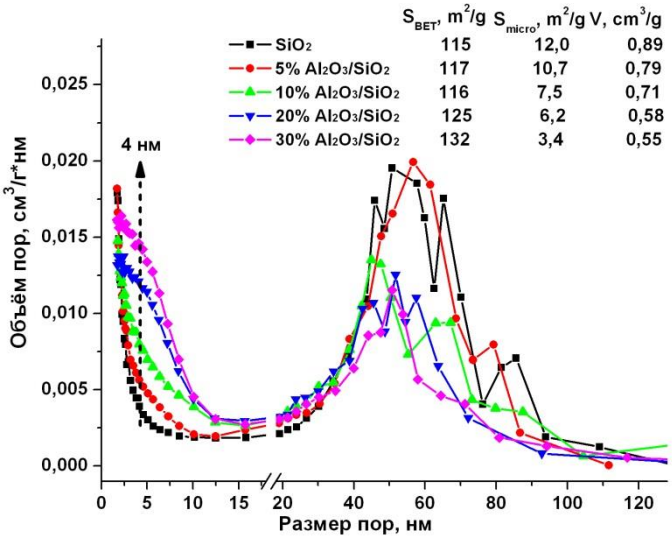

Рис. 1. Распределение пор по размерам, удельная поверхность и объём пор носителей Al_2O_3/SiO_2

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

4. Гетерогенный катализ / О.В. Крылов – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.
5. Мухленов И. П., Добкина Е. И., Дерюжкина В. И., Сороко В. Е. Технология катализаторов. – Л.: Химия, 1989. – 272 с.
6. Ohmacht R., Matus Z. Hydrothermal treatment of silica gel // Chromatographia. – 1984. – V.19. – p. 473–476.
7. Дутов В.В., Мамонтов Г.В., Водянкина О.В. Влияние гидротермальной обработки на структуру силикагеля // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т. 54. – с. 21–26.