

УДК 66.097.3

Е. М. Онучин, А. А. Медяков

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ УСТАНОВОК АНАЭРОБНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

Приводятся результаты экспериментальных исследований формирования наноструктуры наполнителя каталитических систем для установок анаэробной переработки органических отходов. Выявлены зависимости между параметрами технологических процессов, осуществляемых при приготовлении катализаторов, и формируемой ими наноструктурой.

Ключевые слова: каталитическая система, каталитический наполнитель, наноструктурированное покрытие, зондовая микроскопия.

Введение. Переход к нанометровым частицам каталитически активного вещества может вызывать изменение удельной каталитической активности (УКА), которая определяется как скорость реакции в присутствии катализатора, отнесенная к числу поверхностных (доступных) атомов металла. Это свидетельствует о появлении размерного эффекта в структурно-чувствительных каталитических реакциях, скорость которых в отличие от структурно-нечувствительных реакций меняется с изменением среднего размера частиц активного компонента [1].

Изучение особенностей формирования наноструктуры наполнителей каталитических систем для получения катализаторов со строго контролируемыми свойствами позволяет получить более активные (заданный размер частиц) и более селективные (однородное распределение частиц по размерам) катализаторы, тем самым позволяя оптимизировать существующие процессы путем снижения энергозатрат (температура проведения реакции), уменьшения количества вредных выбросов, увеличения выхода ценного продукта и предложить абсолютно новые технологические схемы для переработки нефтехимического и химического сырья, утилизации выбросов различных стационарных источников и транспорта [1].

Использование каталитических устройств в качестве устройств обогрева, предназначенных для поддержания определенной температуры в установках анаэробной переработки органических отходов, позволяет повысить эффективность систем обогрева за счет повышения эффективности процесса горения и сокращения выбросов вредных газов в атмосферу. Непосредственно заменяя традиционные устройства факельного сжигания разрабатываемыми системами, можно повысить эффективность поддержания необходимой температуры в установках анаэробной переработки органических отходов.

Также формирование наноструктурированного каталитически активного покрытия связано с технологией его нанесения, поэтому важным является выявление особенностей формирования оптимальной наноструктуры каталитического покрытия в зависимости от параметров технологических процессов, осуществляемых при его изготовлении.

Цель работы – экспериментально выявить зависимости между параметрами технологических процессов при приготовлении катализаторов и формируемой наноструктуры.

План и результаты экспериментальных исследований особенностей формирования наноструктуры наполнителя каталитических систем. Для создания опытно-экспериментальных образцов катализатора за основу был взят силикагель двух видов: крупный силикагель крупнопористый гранулированный (КСКГ) и крупный силикагель мелкопористый гранулированный (КСМГ).

Для изготовления катализаторов был выбран метод соосаждения [2–4]. С помощью этого метода необходимо получить пленку оксида металла, обладающего каталитической активностью в отношении реакций полного окисления углеводов, на поверхности носителя – силикагеля.

Силикагели обладают выраженной наноструктурой. Средний эффективный диаметр пор силикагелей находится в диапазоне 20–150 Å, а удельная поверхность составляет 102–103 м²/г. Таким образом, нанесение методом соосаждения оксида металла на поверхность, обладающую выраженной наноструктурой, должно позволить создать активную пленку оксидного катализатора, обладающую аналогичной наноструктурой.

Стоит отметить, что силикагели, так же как цеолиты и кварцевый аэрогель, которые также рассматривались в качестве возможных носителей для активного покрытия, обладают стойкостью к составляющим компонентам биогаза, что обуславливает перспективность их использования в каталитических системах для процессов получения биогаза.

Однако формирование каталитически активного оксидного покрытия связано с технологией его нанесения, поэтому важным является выявление особенностей формирования оптимальной наноструктуры каталитического покрытия в зависимости от параметров технологических процессов, осуществляемых при его изготовлении.

Нанесение каталитически активного покрытия осуществлялось в следующей последовательности. Сначала производилось приготовление растворов щелочи и соли металла. Затем производилось сливание этих растворов в присутствии носителя – силикагеля. Поверхность силикагеля выступала в качестве зародышей для формирования твердой фазы осадка гидроокиси металла. Затем носитель извлекался и просушивался на воздухе. После частичной просушки носитель в тиглях помещался в муфельную печь, где осуществлялось его прокаливание до образования оксида металла характерного цвета.

При проведении исследований в качестве активного каталитического покрытия был выбран оксид меди. Для этого в качестве реактивов были выбраны медь сернокислой 5-водной марки (Ч) ГОСТ-4105-78 (CuSO₄) и натрия гидроокись ГОСТ-4328-77 (NaOH). Цель исследований состояла в выявлении особенностей формирования наноструктуры каталитически активного покрытия из оксида меди при различных концентрациях исходных реагентов на различных марках силикагеля.

Таким образом, были выбраны три фактора, в рамках которых проводились экспериментальные исследования: концентрация раствора меди сернокислой, концентрация раствора гидроокиси натрия и марка силикагеля.

Уровни варьирования факторов были выбраны на основе предварительных экспериментов по оценке количества осадка гидроокиси металла при различных концентрациях исходных смесей. Уровни варьирования приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Уровни варьирования факторов

Уровень варьирования	Концентрация раствора меди сернокислой, %	Концентрация раствора гидроокиси натрия, %	Марка силикагеля
1	1	5	КСМГ
2	5	10	КСКГ
3	10	-	-
4	15	-	-

На основании принятых уровней варьирования факторов был составлен план проведения экспериментальных исследований, представленный в табл. 2.

Приготовление растворов осуществлялось с помощью мензурок с нанесенной шкалой в миллилитрах, а также прецизионных весов Ohaus Adventurer Pro. Размешивание осуществлялось с помощью стеклянных палочек и перемешивающего устройства фирмы Экрос.

Таблица 2

План проведения экспериментальных исследований

Марка силикагеля	Концентрация раствора меди сернокислой, %	Концентрация раствора гидроокиси натрия, %
КСМГ	1	5
	5	
	10	
	15	
	1	10
	5	
	10	
	15	
КСКГ	1	5
	5	
	10	
	15	
	1	10
	5	
	10	
	15	

Степень растворения реактивов проверялась визуально, размешивание осуществлялось до полного растворения реактивов.

Полученные образцы весьма наглядно представляли влияние концентраций реактивов на количество осажденной гидроокиси меди на поверхности носителя. Все образцы после сливания окрасились в синий цвет, что говорит о наличии гидроокиси меди на поверхности и в порах силикагеля, однако наглядно наблюдалось отличие по насыщенности окраски при изменении любого из исследуемых факторов. Это подтверждает выбранные для эксперимента факторы и уровни их варьирования.

Для силикагеля марки КСКГ был изготовлен только один образец при

концентрации раствора гидроокиси натрия 10 %. Это обусловлено высокой степенью разрушения носителя под действием щелочи выбранной концентрации. Принято не перспективным дальнейшее исследование силикагеля марки КСКГ при концентрации раствора гидроокиси натрия 10 % и более.

После частичного просушивания в помещении образцы прокаливались в муфельной печи при температуре 400 °С в течение 1 часа.

Полученные образцы были исследованы с помощью зондового микроскопа NTEGRA PRIMA BASIC. Для исследований с помощью зондовой микроскопии [5] был составлен упрощенный план эксперимента, приведенный в табл. 3. Результаты исследований с помощью зондовой микроскопии представлены на рис. 1–6.

На рис. 1, 2 приведены результаты сканирования образцов силикагеля марок КСМГ и КСКГ в масштабе 4×4 мкм. На трехмерных изображениях наглядно видна сложная структура силикагелей, однако поверхность силикагеля КСМГ отличается более плавным профилем поверхности, чем силикагель марки КСКГ, что обуславливается большей упорядоченностью ввиду меньшего диаметра пор.

На рис. 2 более наглядно видна структура поверхности. Для силикагеля марки КСКГ поверхность представляет совокупность шариков диаметром около 0,1 мкм, а для силикагеля КСМГ поверхность имеет более гладкую структуру, с ярко выраженными продольными полосами, являющимися следствием изготовления гранул силикагеля.

Таблица 3

Упрощенный план эксперимента

Марка силикагеля	Концентрация раствора меди сернокислой, %	Концентрация раствора гидроокиси натрия, %
КСМГ	1	10
	15	
КСКГ	1	5
	15	
КСМГ	-	-
КСКГ	-	-

Для силикагеля КСКГ были получены результаты сканирования в масштабе 500×500нм (рис. 3). О наличии пор на поверхности носителя можно судить по величине от-

клонения зонда от общего профиля поверхности носителя. Однако подобные отклонения частично могли быть вызваны помехами, возникающими при сканировании. Изображение практически полностью покрыто отклонениями, что позволяет судить о значительном количестве пор, образующих поверхность носителя.

Так же были получены результаты сканирования для образцов после нанесения каталитически активного покрытия. Для силикагеля КСМГ при концентрации гидроксида натрия 10 % и меди сернокислой 1 и 15 % результаты представлены на рис. 4.

Наглядно видно, что поверхность образца, полученного с использованием раствора меди сернокислой 1 %, отличается большим числом отклонений от профиля объекта, чем образец, полученный с использованием раствора меди сернокислой 15 %. Это позволяет судить о значительном сокращении пор при использовании более концентрированного раствора меди сернокислой, что связано со значительным осаждением покрытия и забиванием пор. Общий профиль поверхностей остается схожим для обоих образцов.

На рис. 5 приведены результаты сканирования для образцов силикагеля КСКГ при концентрации гидроксида натрия 5 % и меди сернокислой 1 и 15 %. Профиль поверхностей образцов отличается, что связано с особенностями выбора области сканирования. Однако величина отклонений у обоих образцов значительна. Это позволяет заключить, что поверхность обоих образцов образована значительным числом пор.

Для образца силикагеля КСКГ при концентрации гидроксида натрия 5 % и меди сернокислой 1 % было произведено сканирование в масштабе 3×3 мкм (рис. 6). Особенностей организации структуры, присущей образцу без покрытия (рис. 1, 2), не выявлено, что позволяет судить об изменении не только наноструктуры носителя-силикагеля, но и об изменении его микроструктуры при приготовлении катализаторов.

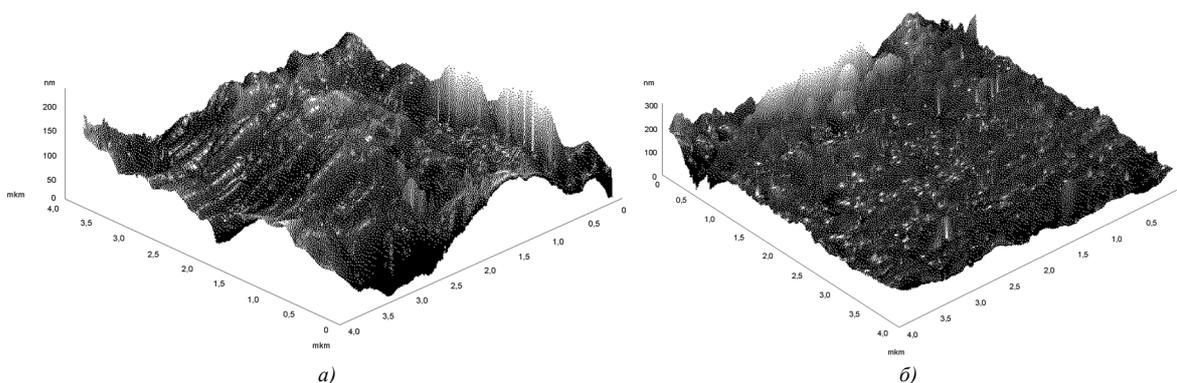


Рис. 1. Результаты сканирования носителей - силикагелей КСМГ (а) и КСКГ (б) без покрытия в 3D

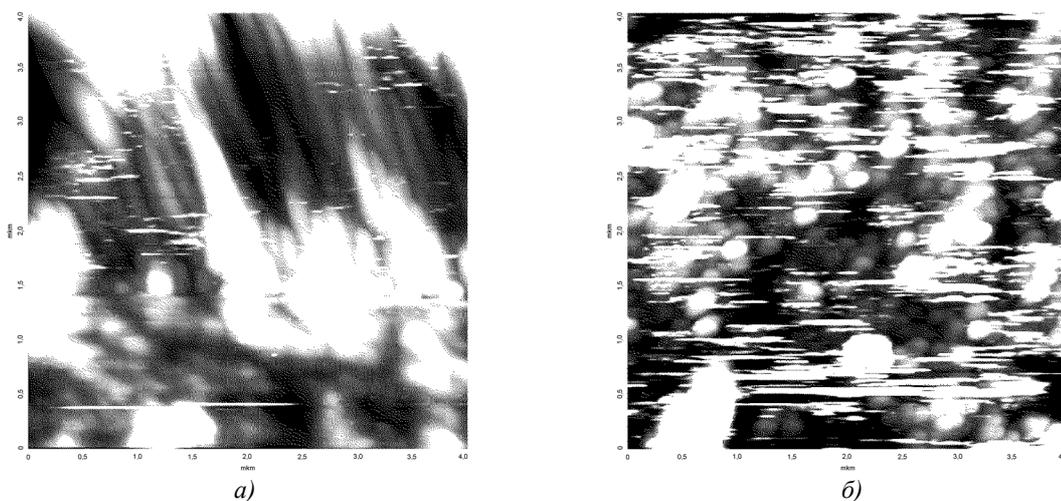


Рис. 2. Результаты сканирования носителей - силикагелей КСМГ (а) и КСКГ (б) без покрытия в 2D

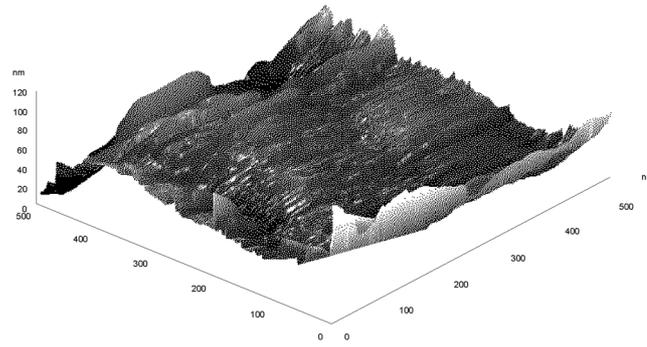


Рис. 3. Результаты сканирования носителя - КСКГ в 3D, масштаб 500×500нм

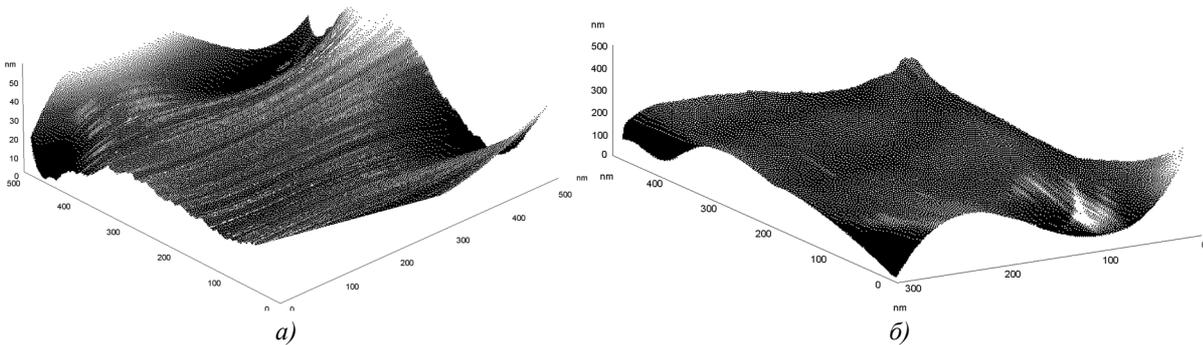


Рис. 4. Результаты сканирования образцов силикагеля КСКГ при концентрации гидроокиси натрия 10 % и меди сернокислой 1 % (а) и 15% (б)

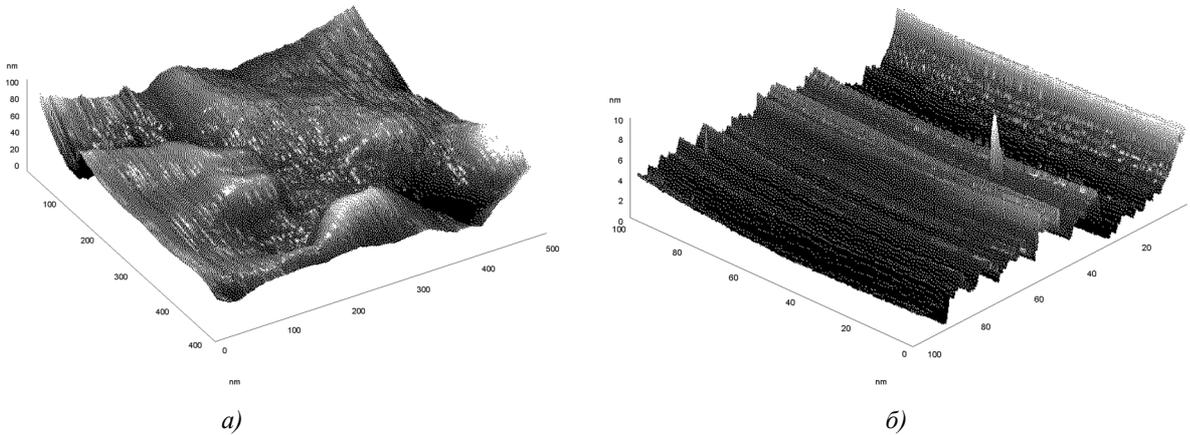


Рис. 5. Результаты сканирования образцов силикагеля КСКГ при концентрации гидроокиси натрия 5 % и меди сернокислой 1 % (а) и 15% (б)

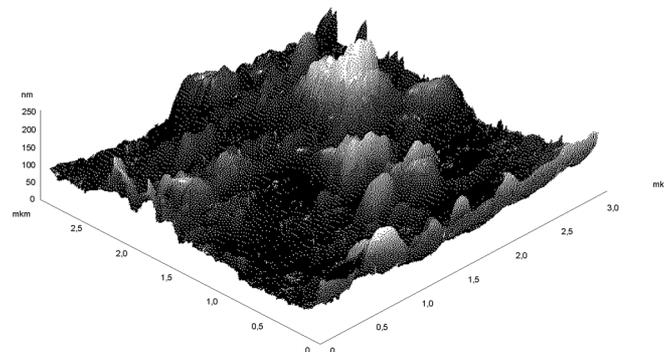


Рис. 6. Результаты сканирования образцов силикагеля КСКГ при концентрации гидроокиси натрия 5 % и меди сернокислой 1 % в масштабе 3×3мкм

Выводы. Проведенные экспериментальные исследования особенностей формирования наноструктуры наполнителя каталитических систем показали наличие явных зависимостей между параметрами технологических процессов, осуществляемых при приготовлении катализаторов, и их формируемой наноструктуры. Таким образом, оптимальная наноструктура каталитически активного покрытия, отличающаяся сохранением значительного числа пор носителя, формируется на поверхности силикагеля-носителя марки КСКГ при использовании для приготовления раствора щелочи малой концентрации ввиду возможности разрушения поверхности носителя щелочью.

Список литературы

1. Бухтияров, В.И. Катализаторы с наноструктурированным активным компонентом. Синтез, исследование и использование в экологии, энергетике и нефтепереработке / В. И. Бухтияров // Сборник тезисов докладов междунар. форума по нанотех. Rusnanotech 08. [Электронный ресурс] Режим доступа: http://rusnanotech08.rusnanoforum.ru/sadm_files/disk/Docs/1/44/5.pdf свободный (дата обращения: 02.09.11).
2. Боресков, Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики. Избранные труды / Боресков Г.К. – Новосибирск: Наука, 1987. – 537 с.
3. Крылов, О. В. Гетерогенный катализ / О. В. Крылов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.
4. Мухленов, И. П. Технология катализатора / И. П. Мухленов, Е. И. Добкина, В. И. Дерюжкина, В. Е. Сококо. – Л.: Химия, 1989. – 272 с.
5. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. – Н.Новгород: ИФМ РАН, 2004. – 110 с.

Статья поступила в редакцию: 12.09.11.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ на оборудовании Центра коллективного пользования «Экология, биотехнологии и процессы получения экологически чистых энергоносителей», ГС №16.552.11.7050 от 29.07.2011 года.

Е. М. Onuchin, А. А. Medyakov

NANOSTRUCTURED FILLERS OF CATALYTIC SYSTEMS FOR PLANTS OF ANAEROBIC DIGESTION OF ORGANIC WASTE

The results of experimental studies of nanostructure formation of catalytic system filler for the plants of anaerobic digestion of organic waste are presented. Dependence between the parameters of technological processes in the process of catalysts preparation, and formed with it nanostructure are revealed.

Key words: *catalytic system, catalytic filler, nanostructured coverage, probe microscopy.*

ОНУЧИН Евгений Михайлович – кандидат технических наук, доцент кафедры эксплуатации машин и оборудования МарГТУ. Область научных интересов – проблемы проектирования машинно-технологического комплекса для лесопользования и утилизации органических отходов с сопутствующим получением энергоносителей. Автор 53 публикаций.

E-mail: OnuchinEM@marstu.net

МЕДЯКОВ Андрей Андреевич – ассистент кафедры эксплуатации машин и оборудования МарГТУ. Область научных интересов – утилизация органических отходов, процессы получения экологически чистых энергоносителей. Автор 13 публикаций.

E-mail: MedyakovAA@marstu.net