



УДК 66.081.3: 661.183.1

Повышение качественных характеристик адсорбентов при формировании поверхностной структуры углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом углеводородов

Бураков А.Е., Романцова И.В., Буракова Е.А.,
Ткачев А.Г., Туголуков Е.Н.

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», Тамбов

Поступила в редакцию 16.11.2012 г.

Аннотация

Углеродные нанотрубки (УНТ) - новый уникальный материал, который находит широкое применение в различных областях науки и техники. УНТ обладают высокой удельной поверхностью и реакционной активностью, поэтому одним из перспективных направлений их использования являются процессы адсорбции. В работе предложен способ повышения эффективности современных адсорбентов путем поверхностного наномодифицирования. В результате модифицирования в пористом пространстве носителя формируется слой УНТ с регулируемыми параметрами. В качестве носителей УНТ были выбраны активированный уголь (АУ) и синтетические цеолиты. УНТ были синтезированы каталитическим пиролизом углеводородов. В рамках проводимого исследования был выполнен сравнительный анализ физико-химических и газохроматографических показателей водно-спиртовых смесей после очистки стандартными и наномодифицированными адсорбентами. Полученные результаты показали, что водно-спиртовая смесь, обработанная наномодифицированными адсорбентами, имеет лучшие эксплуатационные и органолептические свойства.

Ключевые слова: адсорбция, водно – спиртовые смеси, золь-гель-технология, каталитический пиролиз углеводородов, наномодифицирование, углеродные нанотрубки.

Carbon nanotubes (CNT) are the new unique material, which finds wide application in different fields of a science and equipment. CNTs have a high specific surface and reactionary activity, that's why adsorption processes are one of the perspective directions of their use. In this work the method of increase of modern adsorbents efficiency is offered by a way of superficial nanomodification. As a result of modification in porous space of the support layer CNTs with controlled parameters is formed. Activated carbon and synthetic zeolite were chosen as a support of CNTs. CNTs were synthesized by catalytic chemical vapor decomposition. In this report, contrastive analysis of physicochemical and gas chromatography coefficients aqueous-alcoholic solutions after treatment by the standard and nanomodified adsorbents was carried out. The received results showed that the aqueous-alcoholic solution processed by nanomodified adsorbents has the best operational and organoleptic properties.

Keywords: adsorption, aqueous-alcoholic solution, carbon nanotubes, chemical vapor decomposition, nanomodification, zol-gel technology

Введение

Вопросы формирования равномерно распределенного слоя УНТ на сегодняшний день являются актуальными в областях создания фильтрующих

материалов нового поколения для очистки жидких и газовых сред, создания сверхпрочных тканей, в системах аккумулирования водорода и т.д. [1-5]. В качестве материалов-носителей УНТ широко применяют пористые материалы различной природы (керамика, активированный уголь, цеолиты и др.).

Применение УНТ в перечисленных выше областях обусловлено уникальным набором их качественных характеристик, таких как: сверхмалые размеры, очень развитая удельная поверхность, химическая и термическая стабильность (но в то же время способность к разнообразным химическим превращениям), высокие значения физико-механических показателей и т.д. [6].

Таблица 1. Качественные характеристики УНТ

Параметры	УНТ
Наружный диаметр, нм	20÷70
Внутренний диаметр, нм	5÷10
Длина, $\mu\text{м}$	2 и более
Общий объем примесей, % (после очистки)	до 5 (до 1)
Насыпная плотность, г/см ³	0.4÷0.6
Удельная геометрическая поверхность, м ² /г	120÷130 и более
Термостабильность, °С	до 600

В большинстве существующих работ в качестве эффективного метода создания поверхностного слоя УНТ авторы выбирают каталитический пиролиз углеводородов [1, 3-5, 7-9].

Пиролитические методы не требуют столь высоких температур, как возгонка графита, их проще масштабировать, ими удобнее управлять, с их помощью легче организовать непрерывные процессы, они наиболее разнообразны и обладают определенной гибкостью [10]. Методы каталитического пиролиза подразделяются по способу введения катализаторов роста УНТ на два вида:

- пиролиз с катализатором на носителе (или подложке);
- пиролиз с «летучим» катализатором.

К основным разновидностям процессов первого вида можно отнести пиролиз на порошкообразных катализаторах и пиролиз на гладких или рельефных подложках [10, 11].

Существенное влияние на процесс синтеза УНТ оказывает химический состав активных компонентов катализатора, а также тип носителя, его пористая структура, физико-химические параметры (текстура). Использование калиброванных частиц катализаторов позволяет синтезировать УНТ определенного диаметра. Наибольшей каталитической активностью в процессах пиролитического получения УНТ среди чистых металлов обладают Fe, Co и Ni [12].

Одним из способов получения эффективных составов катализаторов являются золь-гель методы, которые дают возможность получить УНТ с заранее заданными характеристиками. По сравнению с другими методами получения катализаторов синтеза УНТ (осаждение, нанесение, механическое смешение и др.) использование золь-гель технологии позволяет существенно снизить температуры формирования наноматериалов, обеспечивает высокую химическую однородность систем за счет равномерного (на молекулярном уровне) распределения компонентов в исходном растворе [13].

Цель исследования – разработка и использование совокупности методов и способов, позволяющих синтезировать поверхностную структуру УНТ с заранее прогнозируемыми свойствами в пористом пространстве адсорбентов, что способствует значительному повышению качественных характеристик наномодифицированного продукта.

Основная задача – возможность управлять характеристиками формируемого нанослоя, зависящая от множества факторов, влияющих на рост УНТ, которые недостаточно изучены. К ним относятся сорт и вид углеродсодержащего газа, выбор оптимальной рецептуры катализатора, размер и шероховатость его частичек, тип подложки, скорость течения рабочего газа, температура, при которой осуществляется процесс разложения углеродсодержащего газа, скорость роста УНТ и т.д.

В качестве исследуемых образцов адсорбентов в работе рассматриваются АУ и синтетические цеолиты.

Таблица 2. Физико-химические показатели адсорбентов

Наименование	Марка	Параметры
Активированный уголь	АГ-5	Насыпная плотность – 650-680 г/дм ³ Удельная поверхность по БЭТ – 632 м ² /г
Цеолит синтетический	NaX	Насыпная плотность – 590-610 г/дм ³ Удельная поверхность по БЭТ – 821 м ² /г

Оценка целесообразности и эффективности разработанной технологии поверхностного наномодифицирования осуществлялась на примере использования модифицированных адсорбентов в области тонкой очистки водно-спиртовых смесей.

Эксперимент

Технология создания слоя УНТ на поверхности носителей состоит из следующих стадий:

1. Предварительная обработка адсорбентов (термическая обработка при температуре 120-150 °С в муфельной печи);

2. Приготовление раствора металлоксидного катализатора синтеза УНТ для последующей пропитки адсорбентов - носителей. В работе применяли следующие составы каталитических систем: 50%NiO/10%CoO/40%MgO, 59%NiO/1%MoO₃/40%MgO, 58,5%NiO/0,5%Fe₂O₃/1%CoO/40%MgO (% масс.). Рассчитанные количества нитратов металлов, лимонной кислоты и этиленгликоля растворяли в дистиллированной воде при температуре 50-100°С в течение 3 часов в вакуумном сушильном шкафу;

3. Импрегнирование подготовленных образцов адсорбентов-носителей полученным раствором катализатора;

4. Проведение процесса пиролиза катализатора в промышленном реакторе периодического действия в среде аргона при температуре 500-600°С.

5. Синтез УНТ каталитическим пиролизом углеводородов (газовая смесь – пропан-бутан, температура процесса – 650°С, время – 30 мин).

Морфология «выращенного» слоя УНТ и параметры отдельных нанотрубок оценивали с помощью сканирующего электронного микроскопа Neon 40, Carl Zeiss (г. Тамбов, УИЦ «Нанотехнологии и наноматериалы» ТГУ им. Г.Р. Державина).

Для определения эффективности наномодифицирования адсорбентов проведены серии экспериментов, заключающиеся в сравнительном анализе качества очистки спиртового раствора или сортировки (смесь из предварительно подготовленной воды и спирта-ректификата). Исследования проводили в лабораторных условиях отдела технологии ликероводочного производства ГНУ ВНИИ пищевой биотехнологии, г. Москва.

Методика проведения экспериментов состоит в следующем: водно-спиртовую смесь перемешивают с добавкой исследуемого наномодифицированного материала из расчета 2,0 кг/тыс. дал в течение 1 ч, затем оставляют в контакте еще на час и фильтруют через бумажные фильтры, предварительно прокипяченные в 40 %-ной сортировке. Эффект очистки оценивают по разности в окисляемости сортировки до и после фильтрующего материала, а также дегустационным показателям. Чем больше разность в окисляемости, тем лучше органолептика. Органолептическая оценка осуществляется по 10-балльной системе.

Обсуждение результатов

Результаты диагностики (СЭМ) образцов наномодифицированного АУ представлены на рис. 1, 2.

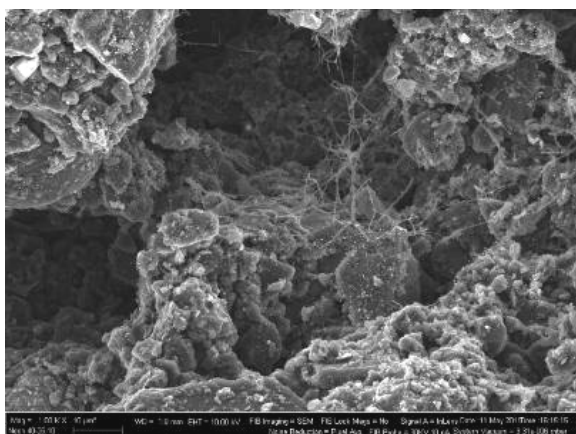


Рис. 1. Структура поверхности АУ, модифицированного УНТ (1:3000)

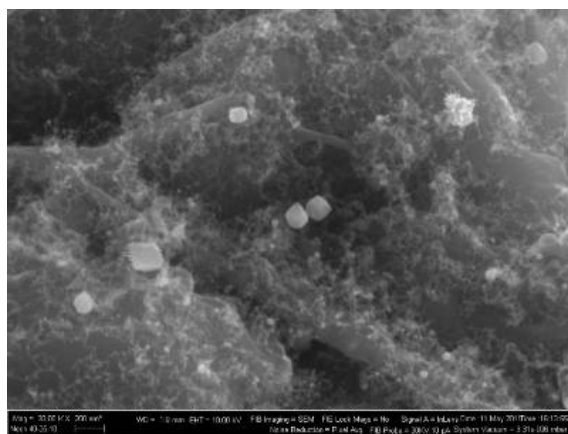


Рис. 2. Структура УНТ, выращенных на поверхности АУ (1:30000)

Из рис. 1, 2 видно, что слой УНТ однороден, равномерно покрывает поверхность предлагаемых образцов адсорбентов-носителей. При этом диаметр УНТ составляет 25-30 нм, прослеживаются частицы катализатора диаметром 25 нм. Отмечено отсутствие аморфного углерода.

В лаборатории активных углей ОАО «ЭНПО «Неорганика» было проведено исследование активных углей марки АГ-5, а также определено изменение их качества после модифицирования нанотрубками (АГ-5-Н). Результаты выполненных исследований приведены в таблице 3.

Результаты физико-химического, микроэлементного анализа и газохроматографического анализов водно-спиртовой смеси после обработки модифицированным АУ представлены в таблице 4.

Таблица 3. Физико-химические и структурные характеристики стандартных и наномодифицированных АУ

Наименование показателя	ГОСТ или МИ	Марка активного угля	
		АГ-5	АГ-5-Н
1	2	3	4
1. Фракционный состав определенный по массовой доле остатка, % на сите с полотном №28	16187-70	3.6	3.8
№20		32.2	33.2
№15		61.4	61.2
№10		2.2	1.8
№05		0.6	-
на поддоне		-	-
2. Насыпная плотность, г/дм ³	16190-70	666	681
3. Прочность при истирании, % рассев: - 1,0 мм - 0,5 мм	16188-70	85.3 90.7	86.0 91.3
4. Содержание золы, % масс.: - общей	12596-67	10.6	11.9
- водорастворимой	4453-74	0.69	0.45
5. Содержание воды, % масс.	12597-67	3.5	0.5
6. Суммарный объём пор, см ³ /г	17219-71	0.45	0.42
7. Объём микропор, см ³ /г	МИ 6-16-2795-84	0.23	0.10
8. Сопротивление слоя сорбента, мм вод. ст.	МИ 6-16-2438-80	8.69	7.84

Данные из табл. 4 показали, что во всех образцах содержание 2-пропанола и метилового спирта не изменялось; неидентифицированные пики не появлялись. По результатам физико-химических исследований установлено, что во всех образцах повышались щелочность от 0 до 0,08-0,1 см³ 0,1 н. раствора HCl на 100 см³ и величина рН от 6,9 до 7,1-7,45. Наибольшее увеличение показателей отмечено после обработки образца с УНТ, выращенными на катализаторе Ni-Fe-Co-MgO, его жесткость возросла на 0,3° Ж, улучшились его окисляемость на 7,3 минуты и органолептические показатели на 0,06 балла.

Результаты диагностики (СЭМ) образцов наномодифицированного цеолита представлены на рис. 3, 4.

На СЭМ-изображениях наномодифицированных цеолитов видно, что сформированная структура УНТ равномерно покрывает гранулы материала-носителя. Диаметр УНТ составляет 15-25 нм, определяются единичные кристаллы катализатора. Слой углеродного наноматериала не содержит аморфного углерода.

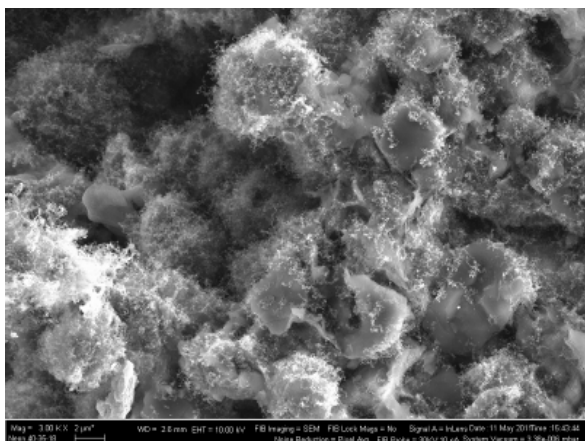


Рис. 3. Структура цеолита, модифицированного УНТ (1:3 000)

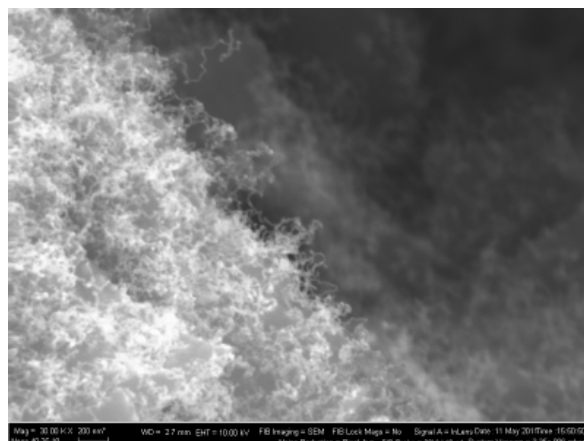


Рис. 4. Структура УНТ, выращенного на поверхности цеолита (1:30000)

Таблица 4. Исследование качества очистки водно-спиртовой смеси после обработки наномодифицированным АУ марки АГ-5

Определяемый показатель	Наименование образца				
	Исходная сортировка	После обработки активированным углем			
		исходным	с УНТ, синтезированных на катализаторах		
		Ni-Co-MgO	Ni-Mo-MgO	Ni-Fe-Co-MgO	
Газохроматографический анализ					
Массовая концентрация, мг/дм ³ в 1 дм ³ безводного спирта					
уксусного альдегида	1.8	2.3	2.3	2.3	2.3
2-пропанола	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Объемная доля метилового спирта в пересчете на безводный спирт, %					
	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
Физико-химический анализ					
Жесткость, ° Ж	0.10	0.15	0.1	0.1	0.4
Щелочность см ³ 0,1 н раствора НСl на 100 см ³	0	0.08	0.08	0.08	0.1
Окисляемость по Лангу, мин	8.7	9.5	10.0	10.5	16.0
Разность в окисляемости, мин	-	0.8	1.3	1.8	7.3
Водородный показатель (рН)	6.9	7.3	7.4	7.1	7.45
Содержание, мг/дм ³ :					
железа	следы	следы	следы	следы	0.1
сульфатов	следы	следы	следы	следы	следы
хлоридов	2.0	2.5	3.2	3.0	6.2
силикатов	0.05	0.1	0.1	0.1	0.5
Органолептический анализ					
Дегустационная оценка, балл	9.26	9.28	9.28	9.29	9.32
Разность в дегустационной оценке (балл)	-	0.02	0.02	0.03	0.06

Результаты физико-химического, микроэлементного и газохроматографического анализов водно-спиртовой смеси после обработки модифицированными цеолитами представлены в таблице 5.

Таблица 5. Исследование качества очистки водно-спиртовой смеси после обработки наномодифицированным синтетическим цеолитом марки NaX

Определяемый показатель	Наименование образца				
	Исходная сортировка	исходным	После обработки цеолитом		
			с УНТ, синтезированных на катализаторах		
			Ni-Co-MgO	Ni-Mo-MgO	Ni-Fe-Co-MgO
Газохроматографический анализ					
Массовая концентрация, мг/дм ³ в 1 дм ³ безводного спирта					
уксусного альдегида	2.3	2.3	2.1	2.2	2.1
2-пропанола	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Объемная доля метилового спирта в пересчете на безводный спирт, %					
	0.02	0.003	0.003	0.003	0.003
Физико-химический анализ					
Жесткость, °Ж	0.2	0.2	0.15	0.15	0.15
Щелочность см ³ 0,1 н раствора HCl на 100 см ³	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Окисляемость по Лангу, мин	15.2	15.2	17.2	17.0	16.4
Разность в окисляемости, мин	-	-	2.0	1.8	1.2
Водородный показатель (рН)	9.0	9.05	9.2	9.2	9.15
Содержание, мг/дм ³ :					
железа	следы	следы	следы	следы	следы
сульфатов	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
хлоридов	4.4	3.6	2.4	3.6	2.8
силикатов	2.2	2.4	2.3	2.3	2.4
Органолептический анализ					
Дегустационная оценка, балл	9.25	9.26	9.29	9.27	9.26
Разность в дегустационной оценке (балл)	-	0.01	0.04	0.02	0.01

Из данных газохроматографического анализа следует, что после обработки снижалось содержание уксусного альдегида; количество метилового спирта и 2-пропанола не изменялось; неидентифицированные пики не появлялись. По данным физико-химического анализа незначительно снизилась жесткость – от 0,2 до 0,15 °Ж, увеличилась величина рН от 9 до 9,05-9,2, снизилась концентрация хлоридов от 4,4 до 2,4-3,6 мг/дм³. После обработки повысились окисляемость водно-спиртовой

смеси, лучшая разность в окисляемости (2 минуты) отмечена для цеолита с УНТ, синтезированными на катализаторе Ni-Co-MgO, для него же отмечено незначительное улучшение органолептических показателей (на 0,04 балла).

Заключение

Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о том, что предлагаемая технология формирования слоя УНТ на поверхности пористых носителей дает возможность создания нового вида адсорбентов с повышенными сорбционными характеристиками.

На основании выполненных работ можно отметить, что из наномодифицированных адсорбентов для очистки водно-спиртовых смесей перспективно применение УНТ, нанесённых на АУ марки АГ-5 в присутствии катализатора Ni-Fe-Co-MgO, или цеолит в присутствии катализатора Ni-Co-MgO.

Список литературы

1. Namiko Yamamoto, A. John Harta, Enrique J. Garci et. al. High-yield growth and morphology control of aligned carbon nanotubes on ceramic fibers for multifunctional enhancement of structural composites // *Carbon*. 2009. Vol. 47. P. 551-560.
2. Вигдорович В.И., Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Наноструктурированные материалы и нанотехнологии. Современное состояние, проблемы и перспективы // *Вестник ТГТУ*. 2007. Т. 13. № 4. С. 983-1119.
3. Кирш А.А., Бураков А.Е., Ткачев А.Г. и др. Осаждение аэрозольных наночастиц в фильтрах, покрытых слоем углеродных нанотрубок // *Коллоидный журнал*. 2011. Т. 73. № 6. С. 807-814.
4. Бураков А.Е., Буракова Е.А., Иванова И.В. и др. Применение углеродных нанотрубок для повышения эффективности работы волокнистых фильтров сверхтонкого обеспыливания газов // *Вестник ТГТУ*. 2009. Т. 16. № 3. С. 649-655.
5. Бураков А.Е., Блохин А.Н., Иванова И.В. и др. Многофункциональный углеродный наномодификатор «Таунит» // *Строительные и дорожные машины*. 2010. № 2. С. 14-17.
6. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И. Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием // *Успехи химии*. 2010. Т. 79. № 11. С. 1027-1064.
7. Mathur RB, Chatterjee S, Singh BP. Growth of carbon nanotubes on carbon fibre substrates to produce hybrid/phenolic composites with improved mechanical properties // *Compos Sci Technol*. 2008. Vol. 68. № 7-8. P. 1608-1615.
8. Zhao ZG, Ci LJ, Cheng HM, Bai JB. The growth of multi-walled carbon nanotubes with different morphologies on carbon fibers // *Carbon*. 2005. Vol. 43. № 3. P. 663-665.
9. Ci LJ, Zhao ZG, Bai JB Direct growth of carbon nanotubes on the surface of ceramic fibers // *Carbon*. 2005. Vol. 43. № 4. P. 883-886.
10. Раков Э.Г. Получение тонких углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом на носителе // *Успехи химии*. 2007. Т. 76. № 1. С. 3-26.
11. Раков Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон // *Рос. хим. ж.* 2004. Т. 48. № 5. С. 12-19.

12. Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. Каталитический синтез и свойства углеродных нановолокон и нанотрубок // Углеродные структуры для альтернативной энергетики. Наносистемы: синтез, свойства, применение. 2004. Т. 18. № 10. С. 24-40.

13. Жабрев В.А, Мошников В.А., Таиров Ю.М. и др. Золь-гель технология: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2005. 156 с.

Бураков Александр Евгеньевич – к.т.н., ст. преподаватель кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов» ФГБОУ ВПО ТГТУ, Тамбов

Романцова Ирина Владимировна – аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов» ФГБОУ ВПО ТГТУ, Тамбов, 8(4752)63-92-93

Буракова Елена Анатольевна – к.т.н., ассистент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов» ФГБОУ ВПО ТГТУ, Тамбов

Ткачев Алексей Григорьевич – д.т.н., член-корреспондент РАЕН, профессор, зав.кафедрой «Техника и технологии производства нанопродуктов» ФГБОУ ВПО ТГТУ, Тамбов

Туголуков Евгений Николаевич – д.т.н., профессор кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов» ФГБОУ ВПО ТГТУ, Тамбов

Burakov Alexander E. – candidate of technical science, senior teacher of the department “Equipment and technologies of nanoprodut manufacture” of TSTU, Tambov

Romantsova Irina V. – postgraduate of the department “Equipment and technologies of nanoprodut manufacture” of TSTU, Tambov, e-mail: iris_tamb68@mail.ru;

Burakova Elena A. – candidate of technical science, assistant of the department “Equipment and technologies of nanoprodut manufacture” of TSTU, Tambov

Tkachev Alexey G. – doctor of technical science, corresponding member of RANS, professor, head of the department “Equipment and technologies of nanoprodut manufacture” of TSTU, Tambov

Tugolukov Evgeniy N. – doctor of technical science, professor of the department “Equipment and technologies of nanoprodut manufacture” of TSTU, Tambov