

УДК 66.086

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВАЦИИ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Е.А. Буракова, А.Е. Бураков, И.В. Иванова,
А.Г. Ткачев, З.А. Михалева, В.П. Таров

*Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»,
ГОУ ВПО «ТГТУ»; elenburakova@yandex.ru*

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: активация; интенсификация; катализатор; термическое разложение; углеродные нанотрубки; электромагнитное поле.

Аннотация: Предложен способ активации Ni/Mg катализатора воздействием переменного электромагнитного поля, использование которого в процессе синтеза многослойных углеродных нанотрубок позволяет увеличить выход продукта на 20–60 %.

Современные тенденции развития различных отраслей промышленности обозначают новые приоритеты в исследованиях, направленных на повышение качественных показателей выпускаемой продукции. Перспективно использование новых материалов, обладающих лучшими свойствами по сравнению с уже существующими. Возможные объемы потребления углеродных наноматериалов (**УНМ**) делают актуальной проблему получения сложных *n*-компонентных катализических металлоксидных систем для синтеза нанотрубок с заданными характеристиками.

Рассмотрена проблема получения наиболее эффективных металлоксидных катализических систем, активированных электромагнитным полем, для промышленного синтеза многослойных углеродных нанотрубок (**МУНТ**) методом катализического пиролиза углеводородов, которые позволяют обеспечить высокий выход и качество продукта.

Развитие химических технологий заставляет вести постоянный поиск новых решений и подходов для повышения эффективности катализических процессов, которые составляют значительную долю производств во всех химических отраслях. Существенное улучшение количественных и качественных показателей таких процессов может быть достигнуто не только традиционным путем подбора химических составов и способов получения катализаторов, разработкой нового оборудования, но и применением принципиально новых подходов к проведению химических реакций, которые могут коренным образом изменить современный уровень технологий [1]. Примером могут служить воздействия на катализическую

реакцию физическими методами, в частности сверхвысокочастотным полем, ультразвуком, электромагнитным полем и др.

В промышленном производстве УНМ «Таунит» (ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов) используют никелево-магниевый катализатор, получаемый методом термического разложения солей. Синтезированный катализатор после измельчения представляет собой ультрадисперсный порошок светло-серого цвета дисперсностью 2...200 мкм, насыпной плотностью 460...490 кг/м³, с удельной поверхностью 4,01 м²/г и объемом пор 0,005 см³/г. Оценку характеристик катализатора осуществляют с помощью лазерного анализатора дисперсности частиц «Микросайзер-201С» и анализатора удельной поверхности серии «Сорбтометр-М» в соответствии с ГОСТ 23401–90 «Порошки металлические. Катализаторы и носители».

Образцы приготовленного Ni/Mg катализатора были протестированы в промышленном реакторе при неизменных условиях синтеза УНМ, полученные данные сведены в табл. 1.

Синтезированный на данном катализаторе материал представляет собой отдельные углеродные нанотрубки диаметром 30...80 нм, встречаются связки МУНТ диаметром до 400...500 нм. Размер частиц катализатора, обнаруженного в образце наноматериала, 150...200 нм.

Авторами предложен способ активации металлоксидного Ni/Mg катализатора воздействием переменного электромагнитного поля напряженностью до 0,12 Тл на раствор прекурсоров.

Предполагается, что активация раствора прекурсоров катализатора в переменном электромагнитном поле происходит за счет интенсификации процесса растворения компонентов, составляющих каталитическую систему, и структурирования растворителя. Таким образом, под действием переменного электромагнитного поля происходит разделение гидроксильных и гидроксониевых ионов на вращающиеся навстречу друг другу образования – ассоциаты, которые перестают вращаться при исчезновении магнитного поля. Для образования ассоциатов необходимо преодолеть определенный активационный барьер, чему способствует кратковременное воздействие переменного электромагнитного поля. Энергия водородных связей, объединяющих ионы в ассоциатах, очень мала, но в соответствии с положениями квантовой химии эти образования могут быть достаточно устойчивыми, что приводит к специальному структурированию воды [2].

Для активации раствора прекурсоров Ni/Mg катализатора переменным электромагнитным полем использовался аппарат вихревого слоя (ABC) марки В-100К производительностью 12 м³/ч. Установка состоит из корпуса, индуктора вращающегося электромагнитного поля и сменной рабочей камеры.

Таблица 1

Значения удельного выхода УНМ, синтезированного на Ni/Mg катализаторе

Удельный выход УНМ, $\eta \frac{r_C}{r_{kat}}$	Среднее значение выхода УНМ, r_C/r_{kat}
10,435	
8,645	
14,3	
8,385	10,3
6,555	
10,39	
13,4	

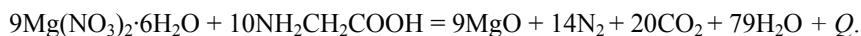
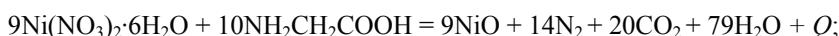
Технология приготовления активированного катализатора включает следующие стадии:

- смешение основных компонентов катализатора с дистиллированной водой при нагреве;

- активация полученного раствора солей переменным электромагнитным полем в течение 5...60 с;
- термическое разложение полученной смеси при температуре 600...650 °C в течение 30...60 мин.

Термическое разложение, происходящее в муфельной печи, условно можно разделить на две стадии:

- испарение и удаление химически связанный воды;
- разложение нитратов и восстановление образующихся при этом оксидов азота до азота. Образование катализатора описывается следующими уравнениями реакций:



Активация раствора прекурсоров катализатора объемом 30 мл электромагнитным полем в течение разных промежутков времени позволяет получать катализатор с различными эксплуатационными характеристиками (табл. 2).

Зависимость влияния времени активации электромагнитным полем раствора прекурсоров на удельную поверхность Ni/Mg катализатора представлена на рис. 1, а.

В результате эксперимента выявлено, что при активации раствора прекурсоров Ni/Mg катализатора в течение 30 с формируется металлоксидная каталитическая система с большей удельной поверхностью, а, следовательно, и большой активностью. Использование активированного катализатора в процессе синтеза МУНТ позволяет увеличить выход нанопродукта.

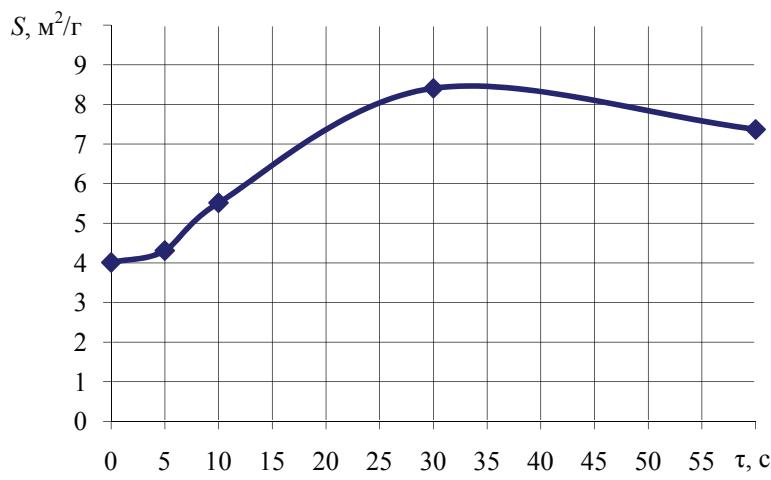
Зависимость влияния времени обработки электромагнитным полем раствора прекурсоров катализатора на удельный выход МУНТ, полученных пиролизом углеводородов, представлена на рис. 1, б.

Диагностика синтезированного УНМ осуществлялась методом электронной микроскопии (микроскоп Neon 40 Carl Zeiss, Германия), микрофотографии образцов изображены на рис. 2.

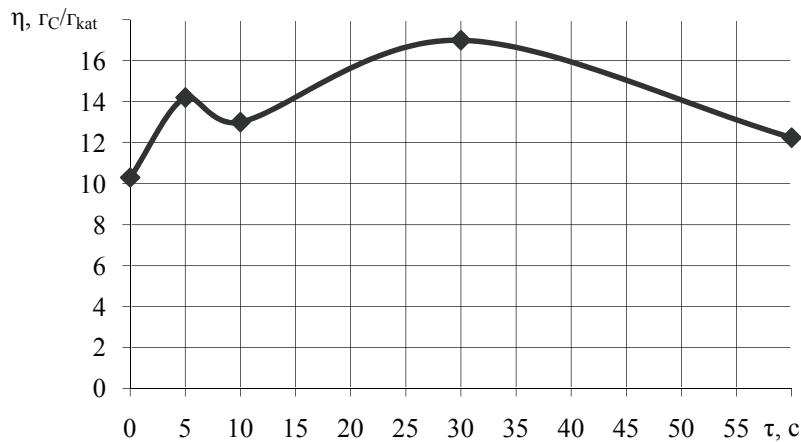
Таблица 2

Влияние времени активации прекурсоров на эксплуатационные характеристики катализатора

Эксплуатационная характеристика катализатора	Продолжительность процесса активации, с				
	0	5	10	30	60
Удельная поверхность S , м ² /г	4,01	4,307	5,515	8,405	7,366
Дисперсность, мкм	2...200	2...100	2...80	2...100	2...150
Объем пор, см ³ /г	0,005	0,004	0,006	0,008	0,007
Внешняя поверхность мезопористых частиц, м ² /г	3,197	3,02	6,715	3,309	8,237

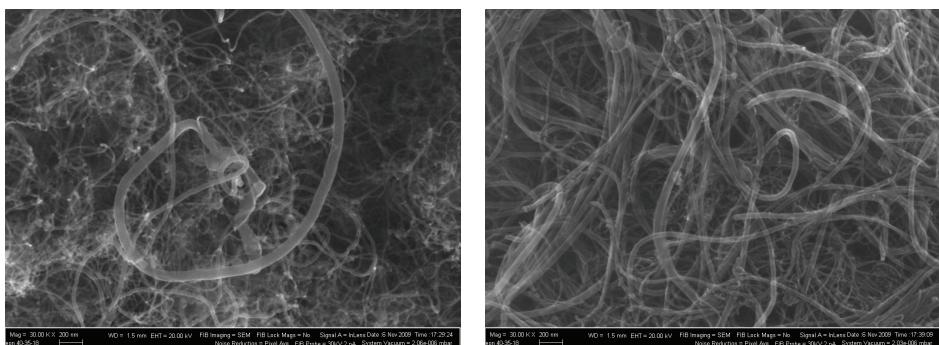


a)



б)

Рис. 1. Зависимость влияния времени активации:
а – удельная поверхность катализатора; б – удельный выход МУНТ



a)

б)

Рис. 2. Микрофотография УНМ «Таунит»:
а – катализатор без активации; б – катализатор, активированный
в электромагнитном поле (время активации 30 с)

Согласно результатам электронно-сканирующей микроскопии, образец УНМ, полученный на активированном катализаторе, представляет собой преимущественно однородные МУНТ диаметром 30...50 нм.

Оценивая полученные экспериментальные данные, можно сделать вывод о том, что активация раствора прекурсоров на стадии приготовления металлоксидной Ni/Mg каталитической системы переменным электромагнитным полем позволяет получить наиболее эффективный катализатор, использование которого увеличивает выход МУНТ на 20–60 %.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (ГК № П2089).

Список литературы

1. Синев, И.М. СВЧ активация реакций каталитического окисления субстратов C1–C2 : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.15 / И.М. Синев. – М., 2008. – 26 с.
2. Классен, В.И. Омагничивание водных систем / В.И. Классен. – М. : Химия, 1978. – 240 с.

Research into Activation of Metal Oxide Catalysts for Synthesis of Multilayer Carbon Nanotubes

**E.A. Burakova, A.E. Burakov, I.V. Ivanova,
A.G. Tkachev, Z.A. Mikhaleva, V.P. Tarov**

*Department “Equipment and Technologies of Nano-Productsen
Manufacturing”, TSTU; elenburakova@yandex.ru*

Key words and phrases: activation; carbon nanotubes; catalyst; electromagnetic field; intensification; thermal decomposition.

Abstract: The method of activation of the Ni/Mg catalyst under the influence of the variable electromagnetic field has been proposed; its application in the process of synthesis of multilayer carbon nanotubes allows increasing a product yield by 20–60%.

Untersuchung des Aktivierens der Metallocidkatalysatoren für die Synthese der vielschichtigen Kohlenstoffnanoröhren

Zusammenfassung: Es ist das Verfahren der Aktivierung des Ni/Mg-Katalysators durch das elektromagnetischen Wechselstrom, dessen Benutzung im Prozess der Synthese der vielschichtigen Kohlenstoffnanoröhren die Erzeugnisausbeute auf 20–60% zu steigern erlaubt, vorgeschlagen.

Etude de l'activation des catalisateurs métalliques d'oxyde pour la synthèse des nanotubes multicouches carboniques

Résumé: Est proposé le moyen de l'activation de Ni/Mg catalyseur par l'action du champs électromagnétique variable dont l'utilisation lors de la synthèse des nanotubes multicouches carboniques permet d'augmenter le rendement du produit de 20–60 %.

Авторы: *Буракова Елена Анатольевна* – аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»; *Бураков Александр Евгеньевич* – аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»; *Иванова Ирина Владимировна* – аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»; *Ткачев Алексей Григорьевич* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Техника и технологии производства нанопродуктов»; *Михалева Зоя Алексеевна* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»; *Таров Владимир Петрович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов», ГОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Килимник Александр Борисович* – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ».
