

МЕТАЛЛОУГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МЕМБРАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

**М.М.Ермилова*, Н.В.Орехова, Г.Ф.Терещенко, Г.П.Карпачева, Р.А.Пензин,
Л.М.Земцов**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН,

Россия, 119991, Москва, Ленинский просп.,29

* Факс: +7(095)2302224 E-mail: ermilova@ips.ac.ru

Введение

С целью интенсификации ряда процессов химической, нефтехимической, медицинской и пищевой промышленности и существенного повышения селективности катализаторов в последние годы предложены и применяются мембранные катализаторы, обладающие избирательной проницаемостью для одного из реагентов [1].

Среди мембранных материалов все большее значение в процессах мембранного катализа и газоразделения приобретают углеродные материалы благодаря их высокой селективности и проницаемости, высокой гидрофобности и устойчивости в коррозионных средах, а также и их применимости в высокотемпературных процессах. За последние годы опубликовано несколько обзоров, рассматривающих последние достижения в области углеродных мембран для газоразделения [2-5]. В частности, многие типы угольных мембран получают путем карбонизации полимерных предшественников различных классов в виде тонкой пленки на пористом материале. Публикаций об углеродных мембранных катализаторах не найдено.

В то же время углеродные материалы являются широко известными носителями металлических катализаторов. Ранее было показано, что угольный носитель усиливает дегидрирующие свойства введенного металла-катализатора вследствие эпитаксиального изменения кристаллографической ориентации кристаллитов металла, обеспечивающего их структурное соответствие с молекулами реагента [6].

В настоящей работе впервые предложены способы формирования углеродсодержащих мембранных катализаторов с наночастицами металла в углеродной матрице – мембране. Изучена активность полученных мембранных катализаторов в реакциях дегидрирования углеводородов.

Результаты и обсуждение

Для формирования системы металлическая фаза - углеродный носитель на поверхности пористого носителя впервые было применено воздействие некогерентного инфракрасного излучения на пленки, полученные из смеси растворов в диметилформамиде соли рения (перрената аммония) и полиакрилонитрила (ПАН).

Пленки отжигали интенсивным ИК-излучением и закачивали до комнатной температуры со скоростью 10-20°/с. Интенсивность ИК-излучения контролировали по температуре разогрева пленки (950-1050 К). В качестве источника ИК-излучения использовали галогенные лампы КГ-220 ($\lambda = 0,9 - 1,7$ мкм). Оптимальная величина молекулярной массы полимера (100000 – 200000) позволяла получать прочные бездефектные пленки на пористых подложках.

ИК-излучение селективно воздействует на колебательную энергию отдельных групп макромолекулы ПАН, что позволяет в определенных пределах управлять химическими превращениями, приводящими к формированию углеродного материала. При ИК-пиролизе пленки одновременно и взаимозависимо протекает восстановление соли рения в матрице полиакрилонитрила и формирование полисопряженной системы. В результате на пористой подложке формируется тонкая пленка с мелкодиспергированным в углеродном носителе металлом. Размер частиц металла, определенный методом просвечивающей электронной спектроскопии, составил 3 – 10 нм.

Гранулированный рениевый катализатор на угольном носителе был получен другим способом. Первоначально проводили пиролиз сополимера акрилонитрила и дивинилбензола при температурах 1150-1250 К. Затем полученный карбонизованный углеродный материал, предварительно обработанный перренатом аммония (содержание до 7 масс.% в пересчете на металл), подвергали дальнейшей термообработке в инертной атмосфере вплоть до 1450 К. Нагревание осуществляли постадийно: при постепенном нагревании до 950 К происходит разложение перрената аммония с образованием

поверхностных окислов в пористой матрице. При взаимодействии оксида металла с углеродной матрицей, включающем как химические, так и кристаллохимические реакции, зачастую происходящие параллельно, образуется Re-органическое соединение. При температурах выше 1250 К наблюдались потери азота до содержания 1-2%, углерод восстанавливал оксид рения до металла, выделяющийся кислород взаимодействовал с поверхностью углерода, вызывая развитие пористости.

Образовавшиеся металлоуглеродные катализаторы имели параметры решетки близкие α -кварцу ($a = 4,90 \text{ \AA}$, $c = 5,4 \text{ \AA}$), значительно отличающиеся как от параметров решетки графита ($a = 2,46 \text{ \AA}$, $c = 5,7 \text{ \AA}$), так и от параметров решетки карбида рения ($a = 2,74 - 2,81 \text{ \AA}$). Присутствия в катализаторе карбидов не наблюдалось, так как в процессе отжига происходит их разложение на свободный металл и углерод. Образующийся "вторичный углерод" имел кристаллическое графитоподобное строение, а металл находился в межслоевом пространстве графитовых фрагментов, значительно искажая их гексагональную решетку.

На рентгенограммах образцов не наблюдалось рефлексов в области $2\Theta = 2,0 \div 42,9$ град., что подтверждает включение рения в межслоевое пространство решетки графита. В то же время спектры РФЭС, содержали два максимума при энергиях связи 1,48 и 1,84 эВ, характерные для рения.

Мембранный катализатор, полученный ИК-пиролизом композиции ПАН и перрената аммония, проявил активность в реакции дегидрирования циклогексана при температурах от 500 до 700 К. Максимальная скорость образования бензола составила $1,76 \text{ моль/м}^2\text{час}$ при 673К с катализатором, содержащим 5 масс.% Re. В случае традиционных рениевых катализаторов, нанесенных на подложку из активированного угля, для достижения максимальной каталитической активности содержание металла должно составлять не менее 30% [6].

Активность гранулированного рениевого катализатора, полученного на основе карбонизата, была изучена в реакциях дегидрирования циклогексана и этилбензола в проточных условиях при температурах от 650 до 900 К, скорости подачи паров реагентов от 30 до 100 мл/мин и парциальном давлении исходных углеводородов 0,5 кПа. Наблюдалась стабильная работа катализаторов в течение длительного времени без регенерации при высокой конверсии циклогексана и этилбензола.

Выводы

1. Впервые под воздействием некогерентного инфракрасного излучения получены композитные мембраны, содержащие на поверхности тонкую углеродную пленку с ультрадисперсной металлической фазой. Показано, что такие катализаторы требуют значительно меньшего содержания металла, чем традиционные, нанесенные на уголь катализаторы, при прочих равных условиях.
2. Впервые получен гранулированный катализатор, содержащий до 7 масс. % рения в пористой углеродной матрице, образующейся при высокотемпературной деструкции сополимеров.

Литература

1. В.М.Грязнов, Н.В.Орехова. Катализ благородными металлами – М.: Наука, 1989. – 224с.
2. I.Menendez, A.B.Fuertes, Aging of carbon membranes under different environments. Carbon 2001; 39:733-740.
3. M.B.Shiflett, H.C.Foley, Reproducible production of nanoporous carbon membranes. Carbon 2001; 39:1421-1446.
4. S.M.Saufi, A.F.Ismail, Carbon 2004; 42: 241-259.
5. A.B.Fuertes, T.A.Centeno, Preparation of supported carbon sieve membranes. Carbon 1999; 37:678-684.
6. М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев. Рений и его соединения в гетерогенном катализе – М.: Наука, 1983. – 248с.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы РАН «Водородная энергетика»