



5. Порозиметр Pascal 440. Инструкция по эксплуатации
6. Порозиметр Pascal 140. Инструкция по эксплуатации
7. Грег С. , Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. /Пер. с англ., 2-е изд. М. : Мир, 1984. 306 с.

УДК 621.762 : 666.3-127

В.В. Игнатенкова, А.В. Беспалов, Ю.В. Гаврилов, В.Н. Грунский

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ БЛОЧНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

The influence of growth time of carbon nanotubes on the specific surface area of block cellular catalyst support crosspiece fragment was detected. The results are compared with those obtained on cordierite support.

Определено влияние времени роста углеродных нанотрубок на величину удельной поверхности модельных образцов перемычки блочного носителя ячеистой структуры. Проведено сопоставление полученных результатов с данными, полученными на кордиеритовом носителе.

Высокопроницаемые пористые ячеистые носители (ВПЯН) находят широкое применение в качестве основы для создания катализаторов различных технологических процессов (газофазных и жидкофазных). ВПЯН получают путем нанесения на поверхность (модифицирования) корундовых ячеистых материалов различных активных подложек, развивающих внешнюю поверхность [1]. Одним из методов модификации поверхности корундового материала является «выращивание» на его поверхности углеродных нанотрубок [2-4].

Углеродные нанотрубки получают, в основном, пиролизом метана или ацетилена на катализаторе, инициирующем рост нанотрубок, при температуре около 800 °С или 700 °С, соответственно. Катализаторами роста углеродных нанотрубок являются металлы подгруппы железа (Fe, Co, Ni) [5].

Несмотря на большой научный и практический интерес к высокопористым проницаемым ячеистым материалам (ВПЯМ) и носителям на их основе (ВПЯН), удельная поверхность и пористость ВПЯМ и ВПЯН исследованы не достаточно, например, нет данных о влиянии способа синтеза углеродных нанотрубок на эти характеристики.

Представляет также интерес изучение влияния времени роста углеродных нанотрубок на свойства поверхности модифицированных носителей.

Экспериментальная часть



Для изучения влияния времени роста углеродных нанотрубок на свойства поверхности модифицированных носителей катализаторов были приготовлены модельные образцы перемычки ячеистого материала – корундовые пластинки размером 8x14x2мм [5]. Соблюдение технологических требований, предъявляемых к изготовлению корундового шликера, и режимов термообработки позволяет считать обоснованным выбор пластинки в качестве физической модели перемычки ВПЯМ.

На полученных образцах были «выращены» углеродные нанотрубки методом каталитического пиролиза метана (объемный расход 55 см³/мин, t=800°C). В качестве катализаторов роста углеродных нанотрубок использовали оксиды кобальта, железа и алюминия [4]. Время роста (выдержки образцов в токе метана) составило 1, 15 и 30 минут.

Удельную поверхность исходного корундового каркаса и модифицированного углеродными нанотрубками измеряли, используя объемный статический метод низкотемпературной адсорбции азота на волюметрическом приборе Sorptomatic 1990 фирмы Thermo Electron Corporation. Для исследованных образцов исходного и модифицированного каркаса получены изотермы адсорбции азота в диапазоне относительных давлений азота p/p_0 [Первичные адсорбционные данные автоматически обрабатываются с помощью программного обеспечения, прилагаемого к волюметрическому прибору Sorptomatic 1990] от 0 до 0,4 при температуре 77 К (температура кипения жидкого азота при $p=1$ атм).

Удельную поверхность образцов $S_{уд}$ рассчитывали по двухпараметрическому уравнению полимолекулярной адсорбции Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) в линеаризованной относительно p/p_0 форме [7].

Обсуждение экспериментальных данных

Изотерма адсорбции-десорбции, полученная на чистом корунде, относится ко II типу в соответствии с классификацией Брунауэр – Деминг – Деминг – Теллер (БДДТ) [8], что соответствует непористым или макропористым адсорбентам. Макропоры настолько широки, что для них не возможно детально исследовать изотерму адсорбции из-за близости к прямой $p/p_0 = 1$ [8]. Изотермы, полученные на образцах, модифицированных углеродными нанотрубками (время роста 1 мин. и 30 мин.), относятся к III типу, что позволяет отнести данные образцы к адсорбентам, содержащим мезопоры и макропоры. Изотерма, полученная на образце, выдержанном в токе метана в течение 15 минут, относится к IV типу, что соответствует мезопористому адсорбенту.

Свойства поверхности корундового носителя, модифицированного углеродными нанотрубками, при различном времени роста

	корунд	нанотрубки		
		1	15	30
время роста, мин	0	1	15	30
Объем монослоя, см ³ /г	0,335615	1,104235	1,693658	0,946585
Уд. поверхность, м ² /г	1,461	4,806955	7,372831	4,120672
Общий адсорбированный объем, см ³ /г	-	1,1379	1,85969	1,69993



В таблице приведены значения удельной поверхности (метод БЭТ) для образца чистого корунда и модифицированных образцов. Высаживание на поверхности корунда углеродных нанотрубок приводит к значительному росту удельной поверхности и порового объема. Это может быть объяснено как образованием микропор и мезопор за счет непосредственного роста нанотрубок, так и заполнением макропор чистого корунда углеродными нанотрубками.

Максимальная величина удельной поверхности (для исследованных времен роста углеродных нанотрубок) наблюдается у образца, выдержанного в токе метана 15 минут. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что выдержка в течение 1 минуты не достаточна: слой углеродных нанотрубок, образовавшихся за это время, не развит. Увеличение времени роста углеродных нанотрубок с 15 минуты до 30 минут приводит к уменьшению значения площади поверхности с 7,372 м²/г до 4,121 м²/г, что, возможно, связано с нарушением механизма роста нанотрубок и появлением «загрязнений» другими морфологическими формами углерода. Такие «загрязнения» имеют низкую площадь поверхности и блокируют поры.

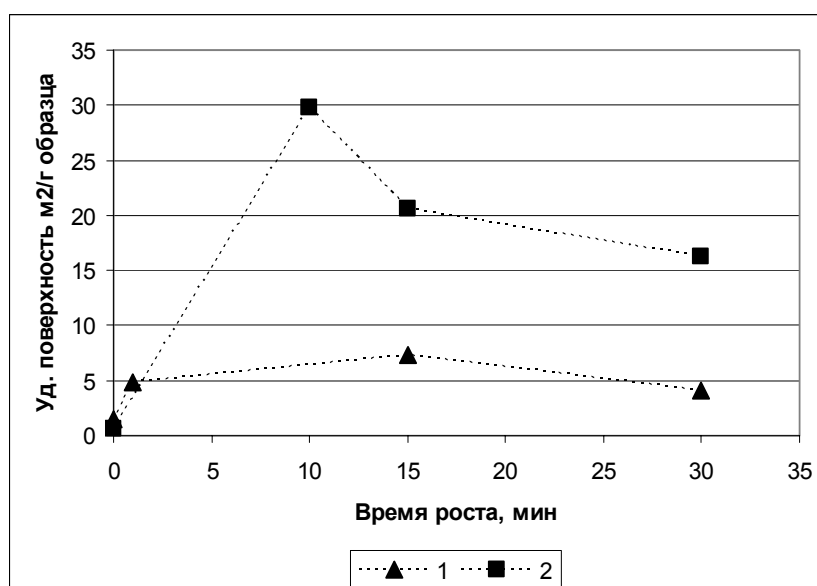


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности от времени роста углеродных нанотрубок (пояснения в тексте).

Необходимо отметить, что характер изменения удельной поверхности в зависимости от времени роста углеродных нанотрубок (на временном участке 15-30 минут) совпадает с данными, полученными в работе [9] для образцов кордиерита (монолитный блок; 300 ячеек на квадратный дюйм), модифицированного углеродными нанотрубками, полученными методом каталитического пиролиза ацетилена (C₂H₂:H₂=1:1; объемный расход 60 см³/мин.; железный катализатор; t=700°C; время роста 10, 15, 30 мин).

На рис. 1 проведено сопоставление данных, полученных в ходе нашего исследования (кривая 1) и в [9] (кривая 2).



Как видно из рисунка, тенденция уменьшения величин удельной поверхности с увеличением времени роста углеродных нанотрубок (свыше 15 минут) прослеживается для обоих случаев.

Различие в абсолютных величинах удельной поверхности объясняется главным образом (помимо различия в методах получения нанотрубок) принципиально разной геометрической формой исследованных образцов. Монолитный кордиеритовый блок имеет большую геометрическую поверхность по сравнению с корундовой пластинкой той же массы.

Таким образом, модифицирование поверхности корундового материала углеродными нанотрубками приводит к значительному улучшению текстуры поверхности. При создании носителей катализаторов важным является развитие удельной поверхности носителя. Увеличение времени роста углеродных нанотрубок приводит к образованию более толстого их слоя (увеличение диаметра и длины нанотрубок со временем), однако это сопровождается уменьшением величины удельной площади поверхности (БЭТ), порового объёма, а так же снижением качества модифицирующего покрытия из-за нарушений механизма роста углеродных нанотрубок и появления загрязнений. Следовательно, выбор времени роста углеродных нанотрубок является двухпараметрической задачей оптимизации и должен определяться для каждого конкретного случая отдельно.

Библиографические ссылки

1. Грунский В.Н. Малообъемные блочные каталитические системы ячеистой структуры с развитой регулируемой внешней поверхностью. Дисс. докт. техн. Наук/ РХТУ им. Д.И. Менделеева. М. : Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. 329 с.
2. Carbon nanostructures on high-temperature ceramics – a novel composite material and its functionalization /Jo`rg Haberecht, F. Krumeich, M. Stalder, Reinhard Nesper. // *Catalysis Today*. 102–103 (2005). P. 40-44.
3. Jun Jie Niu, Jian Nong Wang. Activated carbon nanotubes-supported catalyst in fuel cells// *Electrochimica Acta*. 53 (2008). P. 8058–8063.
4. Игнатенкова В.В. Модификация поверхности корундового носителя углеродными нанотрубками/ В.В. Игнатенкова, А.В. Беспалов, Ю.В. Гаврилов, В.Н. Грунский// *Успехи в химии и химической технологии: Сб. науч. тр. [под ред. П.Д. Саркисова и В.Б. Сажина]; / РХТУ им. Д.И. Менделеева. М.: Изд-во РХТУ им.Д.И. Менделеева, 2010, т. XXIV, №2 (107). С. С. 23-25.*
5. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок// *Успехи химии*, 2000. Т.69 (вып. 1). С. 41-60.
6. Игнатенкова В.В. Состояние внешней поверхности блочных носителей/ В.В. Игнатенкова, А.В. Беспалов, Ю.В. Гаврилов, В.Н. Грунский// *Успехи в химии и химической технологии: Сб. науч. тр. [под ред. П.Д. Саркисова и В.Б. Сажина]; / РХТУ им. Д.И. Менделеева. М.: Изд-во РХТУ им.Д.И. Менделеева, 2010, т. XXIV, №2 (107). С. 23-25.*
7. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учебник для ВУЗов. /3-е изд. – М.: ООО ТИД «Альянс»,



2004. 464 с.

8. Грег С. , Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. /Пер. с англ., 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.

9. Preparation and Characterization of Carbon Nanotubes-Coated Cordierite for Catalyst Supports/ Jianmei Wang, Rong Wang, Xiujin Yu, Jianxin Lin [et al.]; // Journal of Natural Gas Chemistry, 2006.15. P. 211-216.

УДК 661.721.4.011.001.57

Ю.Л. Вяткин, В.Н. Грунский, Т.А. Тарасенко

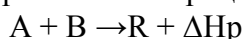
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

О КОРРЕКТНОЙ ЗАПИСИ ПРОСТЕЙШИХ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ

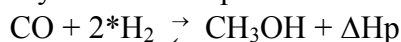
The problems of correct mathematical models and their parameters for non-isothermal processes in plug flow and continuous stir reactors were considered. It was obtained the formula for correct calculation of adiabatic temperature rise heat transfer parameters.

В работе рассмотрены вопросы корректной записи математического описания и его параметров для неизотермического процесса с простой реакцией $A + B \rightarrow R + \Delta H_p$ в реакторах смешения и вытеснения. Показаны различия в вычислении параметров адиабатического разогрева и параметра теплообмена в этих реакторах.

Примером для неизотермического процесса с простой реакцией



может служить синтез метанола на высокотемпературном железо – хромовом катализаторе, если не учитывать образование побочных продуктов [1]:



Для проточного реактора идеального смешения (РИС-н) математическое описание неизотермического процесса с теплоотводом для реакции

$A + B \xrightarrow{r} R + \Delta H_p$, полученное на основе законов сохранения массы и энергии имеет вид:

$$\frac{N_{oi} - N_i}{v_p} = - W_i \quad i = 1, 2, 3 \quad (1)$$

$$\frac{H_o - H}{v_p} = K_T F_{уд} (T - T_x) \quad (2)$$

где индексы $i = 1, 2, 3$ присвоены соответственно компонентам A, B, R; N_{io}, N_i - мольные потоки компонента i на входе и выходе из реактора соответственно, моль/с; v_p - объём реактора, л; W_i , r - скорость превращения компонента i и скорость химической реакции соответственно, моль/(л.с); H_o , H - энтальпия реакционного потока на входе и выходе из реактора соответственно,