**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ**Институт катализа им. Г. К. Борескова

на правах рукописи

Ермакова Марина Алексеевна

**Структура и физико-химические свойства Ni и Fe содержащих
катализаторов, приготовленных методом
гетерофазного золь-гель синтеза**

02.00.15 - катализ
Диссертация

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор Кувшинов Г. Г.

Новосибирск 2002

**Введение 5**

[**Глава 1. Обзор литературы** 10](#bookmark3)

1. [Принципы золь-гель синтеза с участием алкоксисиланов 10](#bookmark4)
2. Применение золь-гель синтеза для приготовления

дисперсных металлических систем 18

Заключение 25

**Глава 2. Общие экспериментальные методики и**

**методы исследования** 27

[2.1 Приготовление гидролизата (алкозоля) 27](#bookmark13)

* 1. [Используемые аналитические методики и оборудование 29](#bookmark14)

**Глава 3. Приготовление дисперсных никель­кремнеземных систем методом гетерофазного золь-**

**гель синтеза и исследование их физико-химических**

**и каталитических свойств** 31

1. [Введение 31](#bookmark16)
2. [Методика гетерофазного золь-гель синтеза никель­кремнеземных систем 33](#bookmark17)
3. Результаты и обсуждение 35

[3. 3. 1. Оксидные предшественники никеля 35](#bookmark18)

1. ИК-спектроскопическое изучение оксидных

систем 39

[3. 3. 3. Изучение восстановленных Ni0-Si02 систем 42](#bookmark20)

1. [Сравнение каталитической активности изучаемых Ni-Si02 систем в реакции гидрирования бензола 54](#bookmark22)
2. [Выводы к главе 3 57](#bookmark23)

**Глава 4. Катализаторы для процесса прямого**

**крекинга метана** 59

* 1. [Никелевые катализаторы 59](#bookmark25)
		1. [Введение 59](#bookmark26)
		2. [Методика эксперимента 61](#bookmark27)
		3. [Результаты и обсуждение 63](#bookmark28)

4.1.3.1 Влияние взаимодействия компонентов и размера никелевых кристаллитов в никель-кремнеземных катализаторах

на их поведение в реакции разложения метана 65

* + - 1. Влияние химической природы текстурного

промотора в никелевых катализаторах на выход углерода 75

* + - 1. Влияние температуры реакции на время жизни

90%Ni-10%SiO2 катализатора 79

* + - 1. Влияние концентрации никеля в катализаторе на

прочность образующихся углеродных гранул 80

* + - 1. Изучение методами рентгенографии эволюции каталитических никелевых наночастиц в процессе образования

нановолокнистого углерода из метана 81

* + - 1. Катализаторы, приготовленные методом

сплавления солей 86

* 1. [**Железные катализаторы 92**](#bookmark35)
		1. [Введение 92](#bookmark36)
		2. [Методика эксперимента 94](#bookmark37)
1. [Приготовление катализаторов 94](#bookmark38)
2. [Тестирование катализаторов 95](#bookmark39)
	* 1. [Результаты и обсуждение 95](#bookmark40)
* Влияние условий приготовления предшественника активного компонента, его текстуры и температуры реакции на

выход углерода 95

* Влияние промотирующих добавок трудновосстанавливаемых оксидов к железу на выход углерода

в реакции разложения метана 98

* Влияние химической природы трудновосстанавливаемого оксида на морфологию и структуру

нановолокнистого углерода 104

[4.2.3.4 Особенности образования углеродных нановолокон из метана на железных катализаторах 111](#bookmark44)

* + 1. [Выводы к главе 4 119](#bookmark45)

**Глава 5. Приготовление носителей и катализаторов методом золь-гель копирования углеродных**

**материалов 122**

1. **Введение 122**
2. [**Экспериментальная часть** 123](#bookmark47)
3. [**Результаты и обсуждение 125**](#bookmark48)
4. Влияние текстуры исходных углеродных матриц на

текстуру получаемого ксерогеля SiC>2 125

1. Исследование углеродных матриц и полученных с их

помощью силикагелей методом ЭМ 128

1. Влияние концентрации SiC>2 в гидролизате на

текстурные характеристики силикагелей 132

1. Влияние некоторых примесей в составе углеродных

матриц на текстуру получаемых силикагелей 134

1. Влияние температурной обработки на текстурные характеристики силикагеля, полученного с использованием в

качестве матрицы нановолокнистого углерода 136

* 1. **Каталитические свойства SiCh-NiO аэрогелей в реакции**

**прямого окисления сероводорода в серу** 136

* + 1. Окисление H2S в стехиометримических условиях ...138
		2. [Окисление H2S в условиях избытка кислорода 141](#bookmark56)
	1. **Выводы к главе 5 142**

[**Выводы** 144](#bookmark58)

[**Литература 147**](#bookmark59)

Выводы

1. На основе золь-геяь технологии с использованием алкоксисиланов разработан новый метод приготовления высокопроцентных никель-кремнеземных катализаторов, названный гетерофазным золь-гель синтезом. Его суть заключается в обработке твердых дисперсных предшественников никеля золем, полученным при частичном гидролизе тетраэтоксисилана. Покрывая поверхность оксида никеля, кремнезем-силикатная пленка защищает образующиеся в процессе восстановления дисперсные металлические частицы от спекания. По простоте, эффективности и экологической безопасности метод гетерофазного золь-гель синтеза конкурентоспособен по отношению к методу наосаждения, который является единственным, на сегодняшний день, методом приготовления высокопроцентных Ni/Si02 катализаторов.
2. При помощи предложенного метода синтезированы Ni/Si02 системы, которые могут быть использованы в качестве катализаторов гидрирования для различных процессов. Изучены их физико-химические свойства. В интервале содержания никеля 48 - 80%, достигнута высокая дисперсность (до 35%, бм ~ 4 нм) и однородность металлической фазы. Тестирование приготовленных образцов в реакции гидрирования бензола показало, что по активности они сопоставимы с лучшими зарубежными катализаторами гидрирования.
3. На основе предложенного подхода синтезированы и систематически изучены Ni и Fe - содержащие катализаторы для реакции разложения метана.

Изучение никелевых катализаторов показало, что:

а) Величина выхода углерода на Ni/Si02 катализаторе связана, главным образом, с взаимодействием между никелем и носителем. Присутствие в катализаторе ~ 2% невосстановившихся силикатов приводит к малым выходам углерода (30-40 г С / г Ni). Катализаторы, в которых присутствие силикатов после восстановления не обнаружено, характеризуются выходами углерода 370-384 г С / г Ni.

б) Средний размер частиц Ni в исходном катализаторе практически не влияет на выход углерода. Изучение методом рентгенографии серии 90%Ni-10%SiO2 катализаторов со средним размером никелевых частиц от 10 до 60 нм показало, что в начальный период реакции никелевые частицы эволюционируют, стремясь к одному и тому же размеру, который при 550°С имеет значение 30-35 нм.

**в)** Сравнение никелевых катализаторов, приготовленных в рамках используемого метода и отличающихся природой трудновосстанавливаемого оксида - SiCh, AI2O3, ZrC>2, MgO и Ti02, показало, что наибольший выход углерода наблюдается для Ni/Si02 катализаторов.

Объяснение этому факту дается с точки зрения взаимодействия между компонентами каталитической системы.

**Изучение железных катализаторов показало, что:**

а) Существует температурный порог - 680°С, когда процесс разложения метана на ot-Fe приобретает устойчивый характер и может продолжаться длительное время. Выход углерода на железной черни при 700°С достигает 16 г С / г Fe.

б) Реакция полностью ингибируется соединениями щелочных металлов, даже в том случае, когда их присутствие в катализаторе не превышает 1% масс..

в) Наилучшую способность продлевать время жизни катализаторов, в качестве добавки к железу, показал кремнезем. При его содержании в катализаторе 15% выход углерода достигал 45 грамм на грамм железа. Введение других трудновоссганавливаемых оксидов (ТВО), таких как ТЮ2, ZrC>2 и AI2O3 не оказало существенного влияния на выход углерода по сравнению с железной чернью.

г) Морфология углеродных нановолокон, образующихся на железных катализаторах, решающим образом зависит от химической природы носителя (трудновосстанавливаемого оксида). В присутствии носителей образуются длинные сплошные или пустотелые нановолокна, в то время как на железной черни растут короткие нановолокна в виде бесформенных клубков.

д) После первого часа реакции при 700°С в углеродных отложениях обнаружены заполненные металлом углеродные трубки. Предпочтительным механизмом дезактивации железных катализаторов в рассматриваемом диапазоне температур является фрагментарная диспергация железных наночастиц. Она сопровождается одновременной капсуляцией оторвавшихся фрагментов частиц растущим углеродом.

1. Показано, что гелированием золя, полученного кислотным гидролизом тетраэтоксисилана, в порах некоторых углеродных матриц и последующим удалением углерода можно получать пористый кремнезем с большими значениями удельной поверхности и по объёму пор, сравнимый с аэрогелями, полученными сверхкритической сушкой.
2. Изучена структура SiCVNiO аэрогелей, приготовленных золь-гель копированием нановолокнистого углерода. Аэрогели обладают удельной поверхностью до 1267 м2/г и объемом пор до 5,6 см3/г. Текстурные характеристики стабильны до 800°С. Поверхность таких аэрогелей представлена в основном мезопорами.

Исследование каталитической активности аэрогеля, приготовленного при помощи нановолокнистого углерода, в реакции окисления сероводорода в серу продемонстрировало его необычно высокую для кремнезема активность как в условиях стехиометрии, так и при наличии значительных избытков кислорода. В условиях избытка кислорода отмечена необычно высокая для соединений никеля, входящих в состав аэрогеля, селективность по сере (100%) при температуре выше точки конденсации серы (160°С).