

УДК 66.097.5-032.35

DOI: 10.36979/1694-500X-2022-22-8-168-171

## ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

*Г.Б. Камбарова, Э.М. Худайбергенова, С.П. Ли, З. Пулатова*

*Аннотация.* На основе бурого угля месторождения Мин-Куш (Кыргызская Республика) получены углеродные носители для синтеза нанесенного катализатора. В результате химической активации получен углеродный носитель, обогащенный дополнительными функциональными группами, обеспечивающими взаимодействие между углеродной поверхностью носителя и катионами металла прекурсора. Изучены текстурные характеристики и рассчитаны структурные параметры полученного носителя. Предварительная обработка химическими реагентами показала существенное изменение в структуре угля. В результате химической активации в органической массе угля интенсивно протекают процессы порообразования, приводящие к возникновению активных центров, в которых увеличивается объем пор и удельная поверхность. Расчеты структурных параметров показали, что в процессе модификации структуры угля снижается общее число химических связей, которое приводит к де-струкции δ-связей в функциональные группы.

*Ключевые слова:* активация; бурый уголь; пористая структура; структурные параметры; углеродный носитель.

---

## КОЛДОНУЛГАН КАТАЛИЗАТОРЛОРДУ СИНТЕЗДӨӨ ҮЧҮН КӨМҮРТЕК ТАШУУЧУЛАРДЫ АЛУУ

*Г.Б. Камбарова, Э.М. Худайбергенова, С.П. Ли, З. Пулатова*

*Аннотация.* Миң-Куш кенинин (Кыргыз Республикасы) күрөң көмүрүнүн негизинде колдонулган катализаторду синтездөө үчүн көмүртек алып жүрүүчүлөр алынган. Химиялык активдештирүүнүн натыйжасында ташуучунун көмүртек бети менен прекурсордук металл катиондорунун өз ара аракеттенүүсүн камсыз кылган кошумча функционалдык топтор менен байытылган көмүр ташуучу алынды. Химиялык активдешүүнүн натыйжасында ташуучунун көмүртек бети менен прекурсордун металл катиондорунун ортосундагы өз ара байланышты камсыз кылган кошумча функционалдык топтор менен байытылган көмүртек ташуучу алынган. Текстуралык мүнөздөмөлөр изилденип, алынган алып жүрүүчүнүн түзүмдүк параметрлери эсептелди. Химиялык реагенттер менен алдынала тазалоо көмүрдүн түзүмүндө олуттуу өзгөрүүлөрдү көрсөттү. Химиялык активдешүүнүн натыйжасында көмүрдүн органикалык массасында буу пайда болуу процесстери интенсивдүү жүрүп, тешикчелердин көлөмү жана белгилүү бир бети көбөйгөн активдүү борборлордун пайда болушуна алып келди. Түзүмдүк параметрлерди эсептөө көрсөткөдөй, көмүрдүн түзүмүн өзгөртүү процессинде химиялык байланыштардын жалпы саны азайып, натыйжада δ-байланыштардын функционалдык топторго ажырашына алып келди.

*Түйүндүү сөздөр:* активдештирүү; күрөң көмүр; көңдөй түзүм; түзүмдүк параметрлер; көмүртек ташуучу.

---

## PRODUCTION OF CARBON CARRIERS FOR THE SYNTHESIS OF DEPOSITED CATALYSTS

*G.B. Kambarova, E.M. Khudaibergenova, S.P. Li, Z. Pulatova*

*Abstract.* On the basis of brown coal of the Min-Kush deposit (Kyrgyz Republic), carbon carriers for the synthesis of the deposited catalyst were obtained. As a result of chemical activation, a carbon carrier enriched with additional functional groups that provide interaction between the carbon surface of the carrier and the cations of the precursor metal was obtained. The textural characteristics are studied and the structural parameters of the resulting carrier are calculated. Pre-treatment with chemical reagents showed a significant change in the structure of coal. As a result of chemical activation in the organic mass of coal, the processes of pore formation proceed intensively, leading to the

emergence of active centers in which the volume of pores and the specific surface area increase. Calculations of structural parameters have shown that in the process of modifying the structure of coal, the total number of chemical bonds decreases, which leads to the destruction of  $\delta$ - bonds into functional groups.

**Keywords:** activation; brown coal; porous structure; structural parameters; carbon carrier.

**Введение.** В Кыргызской Республике залежи бурых углей составляют 84 % от всех запасов добываемых углей, которые являются относительно дешевым и доступным сырьевым источником для получения пористых углеродных материалов (ПУМ), используемых в качестве углеродных носителей для синтеза нанесенных катализаторов. Такие материалы обладают высокой адсорбционной способностью, устойчивостью к действию различных реагентов, механической прочностью и развитой удельной поверхностью [1].

Для получения ПУМ используют методы физической или химической активации исходного сырья. Метод физической активации включает стадии подготовки сырья (измельчение, сушка), пиролиз при температуре 500–900 °С и активацию в присутствии окислителя или водяного пара при 800–900 °С. Метод химической активации основан на введении в исходный уголь химических реагентов с последующей карбонизацией [2].

Наибольший интерес представляют поверхностные кислородные группировки (карбокислые, хиноновые и лактонные группы, а также слабокислые фенольные, карбонильные и эфирные), существенно влияющие на поверхностные особенности и адсорбционные свойства активированного угля. В процессе приготовления нанесенных катализаторов они обеспечивают взаимодействие между углеродной поверхностью и положительно заряженными катионами металла прекурсора, а также уменьшают гидрофобность углеродной поверхности, что повышает доступ к ней прекурсоров из водных растворов [3]. Углеродные носители, содержащие кислородные группы, получают, как правило, окислением поверхности носителя растворами минеральных кислот и щелочей [4, 5].

В настоящей статье приводятся результаты исследований по получению углеродного носителя из бурого угля для синтеза нанесенных катализаторов.

**Объект и методы исследования.** В работе исследован образец бурого угля месторождения Мин-Куш с размером частиц 0,25 мм и следующими характеристиками (%):  $W^a$  – 14,90;  $A^d$  – 1,94;  $V^{daf}$  – 63,01;  $C^{daf}$  – 71,83;  $H^{daf}$  – 5,62;  $S^{daf}$  – 0,80;  $N^{daf}$  – 1,59;  $O^{daf}$  – 20,16.

Активацию поверхности угля проводили растворами КОН и  $HNO_3$  для образования функциональных групп, усиливающих взаимодействие между углеродным сорбентом и катионами металла прекурсора.

Кислотную обработку осуществляли 5 % азотной кислотой при 80 °С в течение 2 ч. Полученный образец промывали водой до pH 5-6 и сушили в течение 6 ч при температуре 110 °С.

Щелочную обработку выполняли импрегнированием, которое включало следующие стадии: 1) смешивание высушенного (105–110 °С, 2 ч) угля с водным раствором щелочи с концентрацией, обеспечивающей заданное соотношение КОН/уголь; 2) выдержку 24 ч при комнатной температуре; 3) удаление водной фазы при 90–100 °С и остаточной воды при 110 °С; 4) выдержка (72–100 ч) в контакте с атмосферой для доведения влажности образцов до воздушно-сухого состояния.

Технический анализ угля определяли общепринятыми методами по ГОСТам [6]. Структурные параметры ОМУ были рассчитаны по данным элементного анализа. Элементный состав определяли: углерод и водород методом Либиха; азот – методом Кьельдаля; серу – методом Эшка [6].

Содержание функциональных групп определяли по методу А.Ф. Драгуновой и кальцийацетатным методом [7].

Были изучены текстурные характеристики – величина удельной поверхности, объем и размер пор, распределение пор по размерам.

Для текстурной характеристики угля использованы следующие параметры:  $V_{\Sigma}$  (см<sup>3</sup>/г) – суммарный объем пор;  $W_s$  (см<sup>3</sup>/г) – объем сорбционного пространства (сумма микро- и мезопор),  $S_{уд}$  (м<sup>2</sup>/г) – удельная поверхность.

Удельную поверхность определяли адсорбцией из раствора метиленового синего. Средний размер пор рассчитали из соотношения объема пор и удельной поверхности. Объем сорбционного пространства определяли по сорбции бензола [8].

**Результаты и их обсуждение.** Для прогнозирования реакционной способности и выявления закономерностей изменения свойств углей при химической модификации, установления взаимосвязи их структуры и свойств, а также определения возможности использования продуктов в различных технологических процессах, необходимо определить структурные параметры органической массы угля (ОМУ), к которым относятся: молекулярная масса, степень ароматичности, характер химических связей между фрагментами структуры, степень конденсированности, количество ароматических и неароматических углеродных структур и др.

Результаты определения функциональных групп в продуктах показали, что при обработке угля азотной кислотой количество карбоксильных групп увеличивается в 2,5 раза по сравнению с исходным углем (с 0,86 до 2,174 мг·экв/г), а количество фенольных гидроксидов, наоборот, снижается (с 3,9 до 2,8 мг·экв/г). Не исключено, что азотная кислота способна нейтрализовать основные центры.

При обработке КОН в составе угля в два раза уменьшается содержание карбоксильных групп (с 0,86 до 0,45 мг·экв/г) и почти в 2 раза увеличивается содержание гидроксильных групп (с 3,9 до 8,33 мг·экв/г).

Явным преимуществом активации с КОН является образование поверхностных функциональных –ОН-групп, которые делают поверхность угля гидрофильной.

При активации угля химическими реагентами образуется продукт, обогащенный дополнительными функциональными группами и характеризующийся специфическими текстурными свойствами (таблица 1).

Таблица 1 – Характеристика образцов углей, полученных активацией химическими реагентами

Образец	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Объем сорбционного пространства ( $V_{ми} + V_{ме}$ ), см <sup>3</sup> /г	Средний размер пор, нм
Уголь	374	0,051	0,024	0,27
Уголь+КОН	560	0,780	0,190	2,78
Уголь +HNO <sub>3</sub>	1400	0,450	0,376	2,26

Предварительная обработка кислотами показала существенное изменение в структуре угля. Суммарный объем пор увеличился в 8,5 раз по сравнению с исходным углем (с 0,051 до 0,450 см<sup>3</sup>/г), а объем сорбционного пространства (сумма микро- и мезопор) в 16 раз (с 0,024 до 0,376 см<sup>3</sup>/г). Модифицирование поверхности угля кислотами привело к образованию микро- и мезопористых углей.

При обработке КОН суммарный объем пор увеличивается с 0,051 до 0,780 см<sup>3</sup>/г, а сумма микро- и мезопор с 0,024 до 0,190 см<sup>3</sup>/г. Удельная поверхность исходной и модифицированной проб угля рассчитана по сорбции метиленового голубого. При обработке КОН удельная поверхность увеличивается в 1,5 раза и составляет 560 м<sup>2</sup>/г, значительное развитие удельной поверхности (1400 м<sup>2</sup>/г) углеродного материала наблюдается у угля полученного при активации HNO<sub>3</sub>.

Таким образом, при обработке бурого угля щелочью и кислотой интенсивно протекают процессы порообразования. При этом образуются активные центры, в которых объем пор возрастает в 7–10 раз, а также увеличивается удельная поверхность.

С целью количественной оценки динамики изменения основных видов химической связи в структуре модифицированного угля, по сравнению с исходным углем, проведены расчеты основных связей углерода в углях на основе элементного анализа (таблица 2).

Таблица 2 – Расчет структурно-химических показателей (основные связи углерода в углях)

№	Проба	Структурно-химические показатели						
		$C_{ар}$	$C_{ал}$	$\pi + \delta$	$\delta$	$\pi$	$\delta_{ар}$	$\delta_{ал}$
1	Уголь Мин-Куш	23,61	22,43	249,73	237,92	11,81	35,41	44,86
2	Уголь + КОН	22,22	16,82	111,73	100,62	11,11	33,33	33,64
3	Уголь + $HNO_3$	18,93	23,93	121,90	112,43	9,47	28,40	47,86

Содержание ароматического углерода является ключевым параметром при определении структуры угля. Для расчета количества ароматического и алифатического углерода в угле использовано количество их атомов. Количество ароматического и алифатического углерода при модификации угля щелочью и кислотой уменьшается по сравнению с исходным углем:  $C_{ар}$  с 23,61 до 18,93 %, а  $C_{ал}$  с 22,43 до 16,82 %. Это, вероятно, происходит за счет разрыва связей в ароматическом кольце и присоединения ОН-групп. В процессе модификации структуры угля химическими реагентами протекают реакции циклизации, ароматизации и конденсации [9], которые приводят к снижению общего числа связей, в частности  $\delta$  связей для высокомолекулярных органических веществ угля ( $\pi + \delta$  с 249,73 до 111,73;  $\delta$  с 237,92 до 100,62). Это вызвано, вероятно, тем, что происходит деструкция  $\delta$  связей в функциональные группы ОМУ, следствием чего и является отщепление низкомолекулярных продуктов.

**Выводы.** Результаты проведенных исследований дают основание считать, что рассматриваемые продукты активации бурого угля являются углеродными сорбентами, представляющими большую перспективу для использования в качестве носителей для синтеза нанесенных катализаторов.

Поступила: 01.04.22; рецензирована: 14.04.22; принята: 18.04.22.

#### Литература

1. Элвин Б. Стайлз. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика / Элвин Б. Стайлз; пер. с англ; под ред. А.А. Слинкина. М.: Химия, 1991. 240 с.
2. Marsh H. Activated Carbon / H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso // Elsevier/ 2006. 537 p.
3. Аль-Вадхав Х.А. Углеродные носители и синтез палладиевых катализаторов на их основе / Х.А. Аль-Вадхав // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 1. С. 3–18.
4. Русьянова Н.Д. Углекислотная химия / Н.Д. Русьянова. М.: Наука, 2003. 316 с.
5. Гюльмалиев А.М. Теоретические основы химии угля / А.М. Гюльмалиев, Г.С. Головин, Т.Г. Гладун. М.: Изд-во МГТУ, 2003. 556 с.
6. Авгушевич И.В. Стандартные методы испытания углей. Классификация углей / И.В. Авгушевич, Е.И. Сидорук, Т.М. Броновец. М.: «Реклама мастер», 2018. 576 с.
7. Жоробекова Ш.Ж. Методы анализа гуминовых веществ / Ш.Ж. Жоробекова, Р.П. Королева. Бишкек, 2011. 160 с.
8. Галимов Ж.Ф. Методы анализа катализаторов нефтепереработки / Ж.Ф. Галимов, Г.Г. Дубинина, Р.М. Масагутов. М.: Химия, 1973. 192 с.
9. Бычев М.И. Расчет основных связей углерода в углях различных стадий метаморфизма / М.И. Бычев // Химия твердого топлива. 2012. № 2. С. 10–16.