

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СФЕРИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ**НА ОСОБЕ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$, где M – Co, Cr**А.О. Рогачева, А.Н. Шамсутдинова, А.С. Бричков

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.В. Козик

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: Roga4eva1015@yandex.ru**SYNTHESIS AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF SPHERICAL CATALYSTS****BASED ON $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$, where M - Co, Cr**A.O. Rogacheva, A.N. Shamsutdinova, A.S. Brichkov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Kozik

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: Roga4eva1015@yandex.ru

Abstract. Catalysts $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ composition in the form of hollow spheres modified cobalt and chromium was obtained. Spatial structure of spherical samples after heat treatment was study by method of 3D microtomography. Status cations of transition elements and titanium was characterized by UV-Vis DRS. The catalysts were tested in the oxidation reaction of heptane.

Введение. В настоящее время наблюдается повышенный интерес к катализаторам сферической формы. Это связано с тем, что перед катализаторами других форм, сферические катализаторы имеют технологические преимущества. Например, сферические катализаторы позволяют снизить перепад давления по трубчатой печи или создают резерв для повышения ее производительности без реконструкции в процессе конверсии углеводородов [1]. А также, катализаторы в виде сфер позволяют обеспечить максимальный контакт сырья с поверхностью катализатора и повысить его качество. В связи с этим разрабатываются новые каталитические материалы в форме сфер. Перспективным методом получения катализаторов является золь-гель метод [2–4]. Свойства оксидного каталитического материала полученного по золь-гель технологии зависят от способа приготовления золя и от его состава. Таким образом, большое внимание уделяют приготовлению золя, что играет важную роль в физико-химических свойствах получаемых материалов [5,6]. Известно [7,8], что на стабильность зольей оказывает влияние время выдерживания раствора-предшественника золя: бутанол-вода-кислота перед добавлением алкоксида, а также, то, что необходимо соблюдать порядок смешения компонентов при приготовлении зольей. Это способствует постоянству протекания процессов созревания зольей, что в результате, повышает воспроизводимость физико-химических свойств конечного продукта. Поэтому приготовление зольей, для получения сферических катализаторов, проводилось по уже известной методике [9].

Материалы и методы исследования. В настоящей работе были получены катализаторы в виде сферических капсул, каркас которых представлен $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, а внутренняя часть заполнена оксидом кобальта (II) (образец $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$) или хрома (III) (образец $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$). Сферические катализаторы готовили в два этапа.

На первом этапе готовили агрегативно устойчивые золи: смешивали растворитель – бутанол ($C_4H_9OH = 2,02$ моль/л), инициатор реакции гидролиза алкоксидов – бидистиллированную воду ($CH_2O = 0,5$ моль/л) и кислотный катализатор поликонденсации – соляную кислоту ($HCl = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л); после наступления химического равновесия в растворе $C_4H_9OH-H_2O-HCl$, в него вносили смесь тетрабутоксититана ($CTi(OC_4H_9)_4 = 0,1$ моль/л) и тетраэтоксисилана ($CSi(OC_2H_5)_4 = 0,043$ моль/л). Созревание зелей проводили при комнатной температуре в течение 3 суток.

На втором этапе в объем ионообменных смол ТОКЕМ – 840 и ТОКЕМ – 200 методом сорбции вводили ионы $Cr_2O_7^{2-}$ и Co^{2+} соответственно, после чего полимерный носитель сушили при температуре $60^\circ C$ в течении 2 ч. Затем полимерный носитель погружали в золь на 12 ч, с последующим его извлечением и термической обработкой: сушка при $80^\circ C$ в течение 40 минут и ступенчатое прокаливание при $50^\circ C$, $150^\circ C$, $250^\circ C$ в течение 30 минут каждый и при $500^\circ C$ в течение 60 минут. Пространственную структуру сферических капсул исследовали методом 3D-микротомографии на цифровом рентгеновском 3D-микротомографе [10]. Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) регистрировали на спектрофотометре UV-2501 PC фирмы «Shimadzu» с приставкой диффузного отражения ISP-250 A относительно $BaSO_4$ в диапазоне длин волн 190–900 нм ($11\ 000-54\ 000\ cm^{-1}$). Конечные спектры ЭСДО представляли в координатах: функция Кубелки-Мунка – волновое число. Морфологию поверхности полученных материалов изучали на микроскопе Carl Zeiss NVision 40. Каталитическую активность сферических материалов оценивали на каталитической установке проточного типа с кварцевым трубчатым реактором на модельной реакции окисления н-гептана. Качественный и количественный анализ исходной реакционной смеси и продуктов окисления н-гептана осуществляли в режиме «online» на ИК-фурье спектрометре фирмы Shimadzu FTIR-8300. Спектры записывали с разрешением $4\ cm^{-1}$ в интервале $400-6000\ cm^{-1}$, число накопления спектров взято 50.

Результаты. Результаты микроскопии и 3D-микротомографии показали, что полученные материалы имеют слоистую структуру, внутренняя часть сферического образца заполнена оксидом d-металла, а внешний каркас представлен оксидным слоем TiO_2-SiO_2 .

В спектрах ЭСДО образцов в области $28000-32000\ cm^{-1}$ зафиксирована полоса поглощения, характерная для TiO_2 . Полоса поглощения около $15000\ cm^{-1}$ для образца TiO_2-SiO_2/Co_3O_4 соответствует катионам Co^{2+} в тетраэдрической кислородной координации и, соответствует, вероятно, фазе Co_3O_4 . Полоса около $16400\ cm^{-1}$ для образца TiO_2-SiO_2/Cr_2O_3 относится к катионам Cr^{3+} в октаэдрической кислородной координации и соответствует, вероятно, фазе Cr_2O_3 .

Реакция окисления н-гептана на образце TiO_2-SiO_2/Co_3O_4 начинается при $250^\circ C$. Процесс преимущественно идет в сторону глубокого окисления. Обращает на себя внимание повышение селективности образования олефинов на этом образце с ростом температуры выше $500^\circ C$. При температуре выше $500^\circ C$, начинается глубокое деструктивное окисление н-гептана. Максимальная конверсия н-гептана при температуре $600^\circ C$ для образца TiO_2-SiO_2/Co_3O_4 составляет 80 %. Начальная температура окисления н-гептана на образце TiO_2-SiO_2/Cr_2O_3 составляет $145^\circ C$. Селективность TiO_2-SiO_2/Cr_2O_3 к продуктам глубокого окисления – 100 %. Конверсия н-гептана на поверхности TiO_2-SiO_2/Cr_2O_3 достигает 100 % при температуре $400^\circ C$.

Выводы. Получены каталитически активные материалы в виде сферических капсул. Разработанные сферические материалы обладают каталитической активностью: образцы TiO_2-SiO_2/Cr_2O_3

и $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ активны в реакции глубокого окисления *n*-гептана. Установлено, что кроме деструктивного окисления наблюдается окислительное дегидрирование гептана на образце $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$.

Авторы работы выражают особую благодарность за помощь в планировании, получении и оформлении результатов лаборатории спектральных методов Института катализа СО РАН д.х.н., профессору Е.А. Паукштису; к.ф.-м.н.; Т.В. Лариной.

Работа выполнена в рамках государственного задания №10.2281.2017/ПЧ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гартман В.Л., Обысов А.В., Дульнеев А.В., Афанасьев С.В. Новая базовая форма катализаторов для реакторов конверсии углеводородов // Катализ в промышленности. – 2012. – № 3. – С. 57–61.
2. Shamsutdinova A.N., Brichkov A.S., Paukshtis E.A., Larina T.V., Cherepanova S.V., Glazneva T.S., Kozik V.V. Composite TiO_2 /fiberglass catalyst: Synthesis and characterization // Catalysis Communications. – 2016. – P. 1–17.
3. Smirnova V.V., Ilyin A.P., Brichkov A.S., Zabolotskaya A.V. The Electric Field and Ultrasonic Treatment Casing of Titanium Dioxide. // Multifunctional Chemical Materials and Technologies. – 2016. – Vol.670. – С. 3–8.
4. Kozik V.V., Brichkov A.S., Brichkova V.Yu., Ivanov V.K., Tolbanov O.P., Ogorodnikov V.D., Tret'yakov Yu.D. Production and Properties of Nanostructured Composite Films Containing Silica and d-Metal Oxides (Mn, Fe, Co, Ni) // Doklady Chemistry. – 2012. – Vol. 444. – P. 155–158.
5. Um J-e., Yoon W., Choi H-W., Kim W-J. Effective modification of pd surfaces with TiO_2 promoters using selective chemical vapor deposition and the effect on catalytic performance improvement. // Ind. Eng. Chem. – 2014. – № 20. – P. 4183.
6. Bsiria N., Zrirb M A., Bardaouia A., Bouaïcha M. Morphological, structural and ellipsometric investigations of Cr doped TiO_2 thin films prepared by sol-gel and spin coating // Ceramics Internationl. – 2016. – P. 1–9.
7. Пат. 2608412 РФ. МПК В05D 5/00. Способ получения покрытия с высокой воспроизводимостью свойств / В.В. Козик, А.С. Бричков, А.Н. Шамсутдинова, Л.П. Борило. Заявлено 26.10.2015, Оpubл.18.01.2017. Бюл. № 2. – 11 с.
8. Шамсутдинова А.Н., Козик В.В. Получение и свойства тонких пленок на основе оксидов титана, кремния и никеля // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Т.24, № 5. – С. 699–704.
9. Пат. 2608125 РФ. МПК В01J 37/025, В01J 31/08, В01J 35/08, В01J 23/24, В01J 23/74. Способ получения композитного каталитического материала в виде слоистых полых сфер / Е.А. Паукштис, В.В. Козик, А.С. Бричков, А.Н. Шамсутдинова, Т.В. Ларина, В.В. Жаркова, Л.А. Бобкова. Заявлено 24.09.2015, Оpubл. 13.01.2017. Бюл. № 2. – 10 с.
10. Пат. 2505800 РФ. МПК G01N 23/04. Способ рентгеновской томографии и устройство для его осуществления / В.И. Сырямкин, А.Ш. Буреув, А.В. Васильев. Заявлено 10.05.2012, Оpubл. 27.01.2014. Бюл. № 3. – 32 с.