

УДК 546.261:620.193+541.183

*И.А. КУРЗИНА***, А.С. БЛОХИНА*, Л.Н. ЧУХЛОМИНА***, О.В. ВОДЯНКИНА****ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НИТРИДКРЕМНИЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ СВС, В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЕЙ СЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ¹**

Представлены результаты исследования новых керамических материалов на основе нитрида кремния, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Si_3N_4 -материалы, модифицированные соединениями Zr и Al, использованы в качестве носителей для серебряносодержащих катализаторов селективного окисления этиленгликоля в глиоксаль. Установлено влияние способа синтеза нанесенных серебряносодержащих образцов на каталитические свойства, структурное и морфологическое состояние активного компонента до и после каталитической реакции.

Ключевые слова: серебряные катализаторы, СВС, окисление этиленгликоля, глиоксаль.

Введение

Применение нанесенных каталитических систем в промышленных процессах получения ценных органических соединений позволило существенно снизить затраты на их производство, а также повысить эффективность процессов. В связи с тем, что каталитические процессы протекают в достаточно жестких условиях (высокая температура, воздействие реакционной среды), к носителям для катализаторов предъявляются следующие требования [1]: механическая прочность, химическая стойкость, термическая стабильность, инертность в каталитической реакции.

Нитрид кремния не является традиционным носителем для активных частиц. Обычно в качестве носителей для серебряных катализаторов процессов окисления спиртов применяют оксидные носители [2–4]. Выбор Si_3N_4 в качестве носителя для серебряных катализаторов окисления этиленгликоля был основан на анализе физико-химических и механических свойств керамического материала. Высокая прочность, твердость и теплопроводность нитрида кремния обеспечивает долговременную эксплуатацию носителя и при необходимости позволяет провести регенерацию/замену активного компонента. Получение нитрида кремния возможно несколькими способами, однако наиболее перспективным методом является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [5].

В связи с этой целью работы стало выявление роли химического и фазового состава керамических носителей на основе Si_3N_4 на особенности формирования и каталитическую активность серебряносодержащих материалов

Экспериментальная часть**Самораспространяющийся высокотемпературный синтез материалов на основе нитрида кремния**

В качестве носителей для катализаторов были использованы нитрид кремния, нитрид кремния с модифицирующими добавками соединений Zr и Al. Носители на основе нитрида кремния были синтезированы методом СВС. СВС носителей проводился в установке постоянного давления с рабочим объемом 3 л и максимальным рабочим давлением до 15 МПа. В качестве сырья использовался промышленный ферросилиций (ФС 75), а также пылевидные отходы, возникающие при его дроблении (ПУД 75, содержание кремния в составе которого составляет ~ 82 %).

Для модифицированных систем использован природный минерал циркон (ZrSiO_4) для синтеза носителя Si_3N_4 -Zr, глинозем ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) для синтеза носителя Si_3N_4 -Al. Цирконовый концентрат

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-03-12110офи-м, гранта Министерства образования и науки РФ (постановление РФ № 218 от 09.04.2010 г., договор № 13.G36.31.0001 от 07.09.2010) и госконтракта № 13.G25.31.0021.

представлял собой зернистый материал естественной крупности с содержанием основного материала $ZrSiO_4 = 94\%$. Для получения керамического материала Si_3N_4-Al в исходный ферросилиций вводились добавки глинозема ($\alpha-Al_2O_3$) в количестве 10–30 %, затем сжигали в атмосфере азота. Исходные порошки ферросилиция и $ZrSiO_4$, $\alpha-Al_2O_3$ подвергали сушке при температуре 150–200 °С для удаления влаги и летучих примесей.

Исходную смесь засыпали в цилиндрические трубки диаметром 40–60 мм с газопроницаемой стенкой. Относительная плотность образцов составляла 0,4. Образцы сжигались в атмосфере газобразного азота 99,996 об. % (ГОСТ 9293-74). Давление азота изменялось в диапазоне от 1 до 10 МПа. Воспламенение образцов осуществлялось от порошкообразной поджигающей смеси с помощью вольфрамовой спирали. После прохождения фронта горения по образцу, последний выдерживался в атмосфере азота до полного остывания, затем давление сбрасывалось, а продукт СВС подвергался кислотному обогащению для удаления железа. Показано [6], что продукты взаимодействия ферросилиция с азотом в условиях СВС, как правило, представляли собой преимущественно β -модификацию Si_3N_4 с некоторым количеством (до 20 %) $\alpha-Si_3N_4$. Кроме основных фаз в образце могут присутствовать железо и силициды железа $FeSi_2$, $FeSi$, Fe_5Si_3 , Fe_3Si .

Кислотное обогащение осуществляли в установке, снабженной термостатом и мешалкой. В реакционную колбу помещали навеску азотированного ферросилиция и заливали раствором соляной кислоты различной концентрации. По истечении заданного времени нерастворившийся остаток отделяли от раствора и исследовали на содержание основных компонентов. Содержание кремния определяли методом дифференциальной спектрофотометрии. Содержание железа в нерастворившемся остатке определяли с использованием сульфосалициловой кислоты, а железа, перешедшего в раствор, восстановлением алюминием до двухвалентного состояния с последующим титрованием бихроматом калия. Содержание азота в азотированном ферросилиции контролировали по привесу, а более точно – методом щелочного плавления [7].

Методика приготовления серебросодержащих каталитических систем

В работе использованы два метода синтеза нанесенных каталитических систем.

1. Дробное восстановление $AgNO_3$. Носитель погружали в водный раствор нитрата серебра (содержание соли в растворе соответствовало 1 мас. % от массы носителя), затем, при интенсивном перемешивании добавляли по каплям раствор $NaBH_4$ в 8-кратном избытке. После этого носитель отделяли от раствора и высушивали при температуре 110 °С. Нанесение проводили 5 раз.

2. Нанесение Ag из органического раствора трифторацетатного комплекса (CF_3COOAg). Навеску соли CF_3COOAg брали из расчета 5 % от массы носителя. Носитель погружали в раствор трифторацетата серебра в толуоле и перемешивали в течение 2 ч. Затем смесь оставляли на воздухе до полного удаления растворителя.

Образцы Ag -содержащих систем прокаливали в температурно-программируемом режиме до 550 °С в течение 6 ч.

Методы исследования катализаторов

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществлялся методом скользящего пучка на дифрактометре ARL X'TRA с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). По данным РФА были рассчитаны области когерентного рассеяния (ОКР) серебра [8]. Морфология поверхности образцов исследована методом растровой электронной микроскопии на микроскопе Carl Zeiss EVO50 и системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа EDS X-Act (Oxford Instruments). Определение удельной поверхности проводили на приборе Tristar 3020 (Micrometrics, USA) методом низкотемпературной адсорбции азота. Для расчета удельной поверхности использовался многоточечный метод БЭТ. Каталитические свойства нанесенных серебросодержащих систем исследованы в реакции окисления этиленгликоля (ЭГ) в глиоксаль (ГО) на установке проточного типа в интервале температур 400–650 °С и соотношении $O_2/ЭГ = 0,8-1,2$. Контроль состава газообразных и жидких продуктов осуществлялся хроматографически.

Расчет конверсии этиленгликоля ($X_{ЭГ}$) и селективности по глиоксалью ($S_{ГО}$) проводился по данным газохроматографического анализа жидкой смеси реагентов и продуктов реакции с учетом скорости подачи этиленгликоля в каталитический реактор (моль/мин) и времени отбора пробы продуктов превращения этиленгликоля по следующим формулам:

$$X_{ЭГ} = \frac{q_{ЭГ}^0 - q_{ЭГ}^*}{q_{ЭГ}^0} \cdot 100 \% \quad \text{и} \quad S_{ГО} = \frac{q_{ЭГ}^{\#}}{q_{ЭГ}^0} \cdot 100 \%,$$

где $q_{ЭГ}^0$ – количество этиленгликоля, пропущенного через реактор за время эксперимента, моль; $q_{ЭГ}^*$ – количество этиленгликоля в продуктах реакции с учетом массы собранной пробы за время эксперимента, моль; $q_{ЭГ}^{\#}$ – количество этиленгликоля, превратившегося в глиоксаль, с учетом массы собранной пробы за время эксперимента, моль.

Результаты и их обсуждение

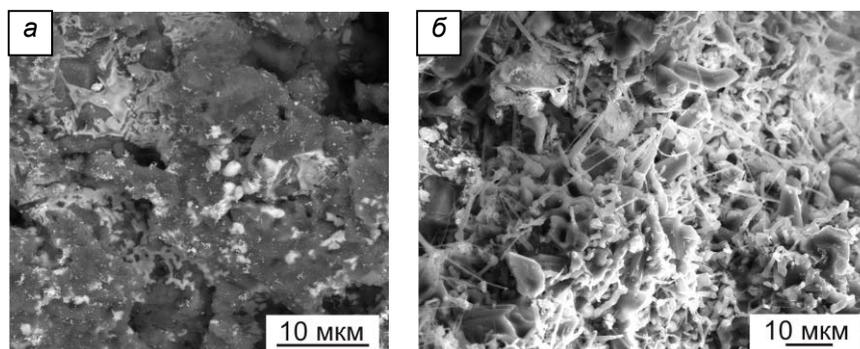
В ходе азотирования ферросилиция формируется смесь наиболее термодинамически устойчивых модификаций нитрида кремния – α и β . Введение циркона ($ZrSiO_4$) в реакционную смесь в качестве модифицирующей добавки приводит к формированию фаз диоксида циркония в моноклинной и тетрагональной модификациях (см. табл. 1). Модифицирование нитрида кремния оксидом алюминия приводит к образованию твердого раствора алюминия и кислорода в решетке нитрида кремния, который выделяют в фазу переменного состава, обозначенную как «сиалон». Из табл. 1 видно, что основной фазой носителей является β - Si_3N_4 . Следует отметить, что, несмотря на введение дополнительных компонентов в состав нитридкремниевый материал, удельная поверхность образцов не изменяется, что связано с высокой температурой синтеза образцов (> 2000 °С).

Таблица 1

Фазовый состав носителей на основе нитрида кремния

Образец носителя	Удельная поверхность, м ² /г	α - Si_3N_4 , %	β - Si_3N_4 , %	ZrO ₂ (моноклин.), %	ZrO ₂ (тетрагональн.), %	Si ₃ Al ₁₂ O ₉ N ₁₀ , %
Si ₃ N ₄	2	15	85			
Si ₃ N ₄ -Zr	3	12	60	16	12	
Si ₃ N ₄ -Al	6	10	80			10

Методом РЭМ показано, что фаза диоксиды циркония распределены в матрице нитрида кремния в виде отдельных участков. Возможно, в ходе СВС происходит миграция цирконий-содержащих соединений, равномерно распределенных в объеме реакционной смеси к центрам кристаллизации фаз ZrO₂, в то время как близость атомных радиусов кремния и алюминия позволяет диффундировать Al по всему объему реакционного пространства, формируя фазы переменного состава. На рис. 1, а показана морфология поверхности серебряного катализатора, нанесенного на нитридкремниевый носитель с добавками циркония. Светлые области на поверхности катализатора соответствуют диоксиду циркония, а темные – нитриду кремния, что подтверждено данными энергодисперсионного анализа. На рис. 1, б представлено РЭМ-изображение поверхности нитридкремниевый носителя с добавками Al и нанесенными серебряными частицами. На поверхности материала видны характерные для сиалонов нитевидные структуры.

Рис. 1. Изображения поверхности носителя Si₃N₄-Zr (а) и Si₃N₄-Al (б) с нанесенными частицами серебра

Для нанесения серебряных наночастиц на поверхность было решено использовать органический растворитель для соли-прекурсора. Однако использование дорогостоящей и труднополучаемой соли – трифторацетата серебра, а также токсичного растворителя – толуола не является экологически

гически чистым в больших производственных масштабах. Поэтому в качестве альтернативного способа получения серебряных катализаторов, нанесенных на нитридкремниевые носители, был выбран метод нанесения из водной среды. Основные физико-химические характеристики серебро-содержащих катализаторов представлены в табл. 2.

Установлено, что при использовании метода дробного осаждения Ag из водной среды содержание активного компонента на поверхности носителей до реакции в 10 раз меньше расчетного. Потери Ag во время синтеза объясняются объемным восстановлением и осаждением металлического серебра на стенках сосуда, в то время как применение органической среды в процессе нанесения серебра обеспечивает прочный контакт между металлической частицей и гидрофобной поверхностью нитрида кремния. Под воздействием реакционной среды процесса окисления этиленгликоля происходит потеря более чем 30 % активного компонента для катализаторов серии I (см. табл. 2). Это объясняется слабым контактом между частицей и поверхностью носителя, поскольку основными силами, удерживающими активный компонент на поверхности, являются силы физической адсорбции.

Таблица 2

**Физико-химические характеристики серебро-содержащих систем
на основе нитридкремниевых носителей**

Образец	Метод приготовления	Содержание серебра (до/после реакции), мас. %	ОКР серебра, нм		Средний размер частиц, нм*	
			До кат. реакции	После кат. реакции	До кат. реакции	После кат. реакции
I – Ag/Si ₃ N ₄	Дробное восстановление раствора AgNO ₃	0,45/0,15	51–148	94–202	110	220
I – Ag/Si ₃ N ₄ -Zr						
I – Ag/Si ₃ N ₄ -Al						
II – Ag/Si ₃ N ₄	Нанесение CF ₃ COOAg из толуола	4,90/4,90	41–65	44–68	80	90
II – Ag/Si ₃ N ₄ -Zr						
II – Ag/Si ₃ N ₄ -Al						

* Расчет по данным РЭМ.

В ходе каталитических исследований было установлено, что серебряные катализаторы серии I не проявляют стабильности в реакции окисления этиленгликоля. В процессе каталитической реакции происходит резкое падение конверсии этиленгликоля, которое связано с изменением состояния серебра. В условиях высоких температур и окислительно-восстановительной среды реакции происходит значительная агломерация частиц активного компонента и унос серебра с поверхности (см. табл. 2). Средний размер частиц после реакции увеличивается в 2 раза, что подтверждается данными РФА и РЭМ. Наблюдается увеличение ОКР после каталитической реакции. Это служит дополнительным доказательством того, что частицы серебра на поверхности нитридкремниевых носителей, нанесенных из водной среды, удерживаются силами физической адсорбции.

При использовании толуола в качестве растворителя трифторацетата серебра потерь активного компонента в ходе синтеза и в процессе каталитической реакции не происходит. При этом наблюдается лишь небольшое укрупнение частиц серебра после обработки реакционной средой. Это связано с более прочным контактом частицы серебра с поверхностью носителя. При использовании неполярного растворителя – толуола – происходит более полное смачивание поверхности гидрофобного носителя раствором соли-прекурсора, что позволяет ей равномерно покрыть всю поверхность нитридкремниевого носителя.

Наибольшая конверсия этиленгликоля на нанесенных катализаторах наблюдается при температурах 450–600 °С. В табл. 3 представлены данные каталитических исследований для серебро-содержащих образцов серии II в интервале температур 500–560 °С при соотношении реагентов O₂/ЭГ = 1,2. В условиях ведения каталитического процесса окисления этиленгликоля все три образца нанесенных катализаторов проявляют схожие каталитические свойства. Для образцов, нанесенных на нитридкремниевые носители, модифицированные соединениями Zr и Al, наблюдается более высокая конверсия этиленгликоля по сравнению с II – Ag/Si₃N₄. Это связано с большим вкладом процессов глубокого окисления, протекающих на поверхности носителей. Снижение се-

лективности при температуре выше 550 °С по целевому продукту – глиоксалу наблюдается в присутствии катализатора II – Ag/Si₃N₄-Al, что связано с частичной дезактивацией поверхности вследствие углетложения на поверхности катализатора.

Таблица 3

Каталитические свойства нанесенных серебросодержащих систем

	II – Ag/Si ₃ N ₄			II – Ag/Si ₃ N ₄ -Zr			II – Ag/Si ₃ N ₄ -Al		
	500	520	560	500	530	545	500	520	555
Температура, °С	500	520	560	500	530	545	500	520	555
Конверсия ЭГ, мол. %	74,6	72,9	76,6	84,9	96,8	96,8	94,8	96,3	97,7
Селективность (ГО), мол. %	40,7	41,7	37,6	41,4	40,7	39,2	43,3	39,3	31,5

Заключение

Таким образом, керамические носители на основе нитрида кремния (с добавками Zr и Al) могут стать альтернативой традиционным оксидным носителям для серебряных катализаторов процессов окисления спиртов. Физико-химические и механические свойства материалов на основе нитрида кремния позволяют применять их в качестве носителей для катализаторов в условиях агрессивной реакционной среды (высокая температура, окислительная и/или восстановительная среда), а также в условиях ведения процесса в кипящем слое катализатора.

Показано, что применение водной среды в процессе синтеза катализаторов не позволяет формировать стабильные и активные частицы серебра на поверхности нитридкремниевых материалов. В то время как частицы серебра, нанесенные на поверхность из органической среды, являются стабильными и каталитически активными. Полученные нанесенные системы проявляют сопоставимую активность с традиционными катализаторами процесса окисления спиртов (для традиционных нанесенных катализаторов конверсия этиленгликоля 70–90 %, селективность по глиоксалу 30–45 % [9]).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. – М.: Мир, 1978. – 482 с.
2. Брайловский С.М., Темкин О.Н., Трофимова И.В. // Проблемы кинетики и катализа. – 1985. – Т. 19. – С. 146–175.
3. Образцова А.Е., Шашалевич М.П., Попов Б.И., Курина Л.Н. // Химическая промышленность. – 1970. – № 5. – С. 343–344.
4. Брайловский С.М., Трофимова И.В., Темкин О.Н., Дыскина Л.И. // Химическая промышленность. – 1978. – № 7. – С. 490–493.
5. Андриевский Р.А. // Успехи химии. – 1995. – Т. 64. – № 4. – С. 311–329.
6. Чухломина Л.Н. // Журн. прикл. химии. – 2007. – Т. 80. – Вып. 11. – С. 1768–1772.
7. Лев И.Е., Покидышев В.В., Лазарев Б.Г., Мицкевич Н.С. Анализ азотсодержащих соединений в сплавах железа. – М.: Металлургия, 1987. – С. 22.
8. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: МИСИС, 2002. – 360 с.
9. Водянкина О.В., Курина Л.Н., Петров Л.А., Князев А.С. Глиоксаль. – М.: Академия, 2007. – 247 с.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 11.05.12.

**Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия

***Отдел структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН, г. Томск, Россия
E-mail: kurzina@tpu.ru

Курзина Ирина Александровна, к.х.н., доцент, доцент;
Блохина Анна Сергеевна, аспирантка;
Чухломина Людмила Николаевна, д.т.н., ст. науч. сотр.;
Водянкина Ольга Владимировна, д.х.н., профессор.