

**ПРИМЕНЕНИЕ КАРБОКСИЛЬНОГО КАТИОНИТА В КАЧЕСТВЕ ПРЕФОРМЫ ДЛЯ  
ПОЛУЧЕНИЯ СФЕРИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА**

В.В. Жаркова, 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: petrovavalentina2012@mail.ru

**STATE OF IONS COPPER(II) AND COBALT(II) IN PHASE CARBOXYL CATION RESIN  
ACCORDING TO THE METHODS ESDR AND EPR**

V.V. Zharkova, A.N. Shamsutdinova, A.S. Brichkov

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

National Research Tomsk State University,

Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: petrovavalentina2012@mail.ru

***Abstract.** The properties of the Tokheim-250 carboxylic cation exchange resin and its selectivity to  $Co^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  ions are studied. The values of the sorption capacity for the  $Co^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  ions, the effective ionization constant of the functional groups ( $pK_a = 6,59$ ), and the values of the ion distribution coefficients ( $\sim 103$ ) are calculated. Founded that the selectivity of the sorption of  $Co^{2+}$  increased to  $Ni^{2+}$ . In this regard, carboxylic cation exchanger Tokem-250 samples with nickel ion was used to create spherical catalysts. The developed spherical materials have catalytic activity in the reactions of deep and partial oxidation of *n*-heptane.*

**Введение.** Катализаторы сферической формы вызывают в настоящее время повышенный интерес. Это связано с их технологическим преимуществом перед катализаторами цилиндрических форм, монолитных блоков и др. Использование сферических катализаторов позволяет снизить перепад давления по трубчатой печи или создать резерв для повышения ее производительности без реконструкции, и обеспечить максимальный контакт сырья с поверхностью катализатора с повышением его качества [1]. Известны способы получения материалов, использующие подложку в качестве преформы будущего катализатора [2, 3]. В качестве эффективной основы для создания сферических каталитических материалов может служить карбоксильный катионит Токем-250, обладающий химической и механической устойчивостью и проявляющий высокую селективность к ионам  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$ . Катионит синтезированы Кемеровским ООО ПО «Токем» на основе полиакриловой кислоты и сшивающего агента дивинилбензола. Получение материалов с заданными каталитическими свойствами требует предварительного исследования избирательности сорбции ионов катионитом и его физико-химических свойств.

Цель настоящей работы – исследование избирательности сорбции ионов  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$  карбоксильным катионитом Токем-250 и получение на его основе катализаторов сферической формы сложной иерархической структуры с регулируемым химическим составом.

**Материалы и методы исследования.** Исследование физико-химических свойств катионитов выполняли с использованием сорбционных методов и потенциометрического титрования на рН-метре марки «ИТАН». Избирательность поглощения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  из растворов нитратов с рН  $\sim 4,5$  в интервале концентраций ионов  $(1 \div 6) \cdot 10^{-3}$  моль/л и ионной силой от 0,1 катионитом Токем-250 изучена методом построения изотерм сорбции с анализом растворов на спектрофотометре «ЭКРОС». Пространственную структуру сферических катализаторов исследовали методом 3D-микротомографии на цифровом рентгеновском 3D-микротомографе [4]. Координационные числа и степень окисления катионов переходных металлов были изучены методом УФ-Вид спектроскопии диффузного отражения. Спектры отражения регистрировали на спектрофотометре UV-2501 PC фирмы «Shimadzu» с приставкой диффузного отражения ISP-250 A относительно  $\text{BaSO}_4$ . Каталитическую активность полученных материалов исследовали на каталитической установке проточного типа с кварцевым трубчатым реактором на модельной реакции окисления н-гептана. Качественный анализ исходной реакционной смеси продуктов окисления н-гептана осуществляли на ИК-Фурье спектрометре «Shimadzu» FTIR-8300.

**Результаты.** Результаты эксперимента в статических условиях показали, что сорбционная емкость катионита Токем-250 по ионам  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  близка и составляет  $\sim 6,0$  ммоль-экв/г. В целом СЕ по ионам металлов составляет порядка 85% от ПОЕ, т.е. практически все функциональные группы участвуют в сорбционном процессе.

Таблица 1

Характеристики физико-химических свойств катионитов

| Катионит  | ПОЕ,<br>ммоль-экв/г | СЕ, ммоль-экв/г  |                  | рK <sub>a</sub> |
|-----------|---------------------|------------------|------------------|-----------------|
|           |                     | Co <sup>2+</sup> | Ni <sup>2+</sup> |                 |
| Токем-250 | 7,03±0,14           | 5,9±0,2          | 6,0±0,3          | 6,59            |

Согласно данным потенциометрического титрования Н-формы катионита рабочий диапазон рН лежит в слабокислой области, т.е. за пределами рН осаждения гидроксидов изучаемых металлов. Значение эффективной константы ионизации функциональных групп (рK<sub>a</sub>) катионита, рассчитанное по уравнению Гендерсона-Гассельбаха, указывает на слабые кислотные свойства ионита Токем-250.

Исследование избирательности поглощения ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  катионитом Токем-250 в Na-форме в равновесных условиях проводили методом построения изотерм сорбции. Кривые изотерм  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  имеют выпуклую форму, характерную для избирательного обмена. Начальные участки кривых имеют крутой подъем, что указывает на высокую избирательность сорбции к ионам металлов. Наибольшую крутизну начальных участков и выпуклость имеют изотермы сорбции  $\text{Ni}^{2+}$  за счет его высокого сродства к иониту. Рассчитанные значения коэффициентов распределения ионов имеют один порядок –  $10^3$  и увеличиваются от  $\text{Co}^{2+}$  к  $\text{Ni}^{2+}$ . Это соответствует повышению избирательности сорбции в данном направлении.

Для получения катализаторов сферической формы на основе Токем-250 были выбраны никельсодержащие образцы катионита из-за высокой избирательности к  $\text{Ni}^{2+}$ . Каркас катализатора представлен  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , а внутренняя часть заполнена оксидом  $\text{Ni}^{2+}$  (образец  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{NiO}$ ). Для формирования каркаса каталитически активного материала сферической формы готовили агрегативно устойчивый золь: смешивали растворитель – бутанол, инициатор реакции гидролиза алкоксидов –

дистиллированную воду и кислотный катализатор поликонденсации – соляную кислоту; после наступления химического равновесия в смеси  $C_4H_9OH-H_2O-HCl$ , в нее вносили смесь тетрабутоксититана (ТБТ) и тетраэтоксилана (ТЭОС). Созревание золь проводили при комнатной температуре в течение 3 суток. Никельсодержащий образец катионита погружали в агрегативно устойчивый золь на 12 ч, с последующим его извлечением и термической обработки: сушка при 80 °С в течение 60 минут и ступенчатое прокаливании при 50 °С, 150 °С, 250 °С в течение 30 минут каждый и при 500 °С в течение 60 минут.

Результаты 3D-микротомографии и микроскопии показали, что полученные материалы имеют слоистую структуру, внутренняя часть сферических капсул заполнена оксидом d-металла, хотя и встречаются отдельные полые частицы, а внешний каркас представлен оксидной системой  $TiO_2-SiO_2$ .

В спектрах ЭСДО в области 28000-32000  $cm^{-1}$  зафиксирована полоса поглощения, характерная для  $TiO_2$ . Полоса поглощения около 14000  $cm^{-1}$  для образца  $TiO_2-SiO_2/NiO$  соответствует катионам  $Ni^{2+}$  в октаэдрической кислородной координации в состоянии близком к  $NiO$ . Реакция окисления n-гептана на образце  $TiO_2-SiO_2/NiO$  начинается при 300 °С, в диапазоне 300-350 °С преимущественно протекает реакция парциального окисления n-гептана, основными продуктами которой являются кетоны. Выше 350 °С наблюдается глубокое окисление исходного сырья. Конверсия n-гептана на  $TiO_2-SiO_2/NiO$  не превышает 50 %. Разработанные сферические материалы обладают каталитической активностью в реакции глубокого и парциального окисления n-гептана.

**Выводы.** Установлена высокая избирательность сорбции ионов  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  карбоксильным катионитом Токем-250. Выявлено повышение избирательности от  $Co^{2+}$  к  $Ni^{2+}$ . В связи с этим при создании сферических катализаторов на основе Токем-250 использованы никельсодержащие образцы катионита. Разработанные сферические материалы обладают каталитической активностью в реакциях глубокого и парциального окисления n-гептана.

*Работа выполнена в рамках государственного задания №10.2281.2017/ПЧ.*

*Авторы выражают благодарность д.х.н., доценту Е.А. Паукитису; к.х.н., доценту Л.А. Бобковой, к.ф.-м.н., н.с. Т.В. Лариной.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гартман В.Л. Новая базовая форма катализаторов для реакторов конверсии углеводородов. / В.Л. Гартман, А.В. Обысов, А.В. Дульнеев, С.В. Афанасьев. // Катализ в промышленности. – 2012. – № 3. – С.57–61.
2. Shamsutdinova A.N. Composite  $TiO_2$ /fiberglass catalyst: Synthesis and characterization. / A.N. Shamsutdinova, A.S. Brichkov, E.A. Paukshtis, T.V. Larina, S.V. Cherepanova, T.S. Glazneva, V.V. Kozik // Catalysis Communications. – 2016. – P.1–1.
3. Kozik V.V. Production and Properties of Nanostructured Composite Films Containing Silica and d-Metal Oxides (Mn, Fe, Co, Ni) / V.V. Kozik, A.S. Brichkov, V.Yu. Brichkova, V.K. Ivanov, O.P. Tolbanov, V.D. Ogorodnikov, Yu.D. Tret'yakov. // Doklady Chemistry. – 2012. – Vol. 444. – Part 2. – P.155–158.
4. Пат. 2505800 РФ. МПК G01N 23/04. Способ рентгеновской томографии и устройство для его осуществления. / Сырякин В.И., Буреев А.Ш., Васильев А.В. Заявлено 10.05.2012, Оpubл. 27.01.2014. Бюл. № 3. – 32 с.