

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 544.653.1:544.478:620.197

КОМПОЗИТЫ WO_x , SiO_2 , TiO_2/Ti , ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ, КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ДЕГИДРАТАЦИИ ЭТАНОЛА ДО ЭТИЛЕНА

© 2015 г. М. С. Васильева^{*,**}, В. С. Руднев^{*,**}, А. И. Тулуш^{*}, П. М. Недозоров^{*},
А. Ю. Устинов^{*,**}

^{*} Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

^{**} Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток

E-mail: vasileva.ms@dyfu.ru, rudnevvs@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 27.07.2014 г.

Сформированы и исследованы методами рентгеноспектрального анализа, рентгеноэлектронной и ИК-спектроскопии композиты WO_3 , SiO_2 , TiO_2/Ti . Установлено, что на поверхности оксидного слоя присутствуют до 2 ат. % вольфрама в составе WO_3 , SiO_2 , TiO_2 и соединения углерода. Получены данные по каталитической активности композитов SiO_2 , TiO_2/Ti и WO_3 , SiO_2 , TiO_2/Ti в дегидратации этанола; в случае композитов WO_3 , SiO_2 , TiO_2/Ti конверсия и селективность превращения этанола в этилен при 480°C достигает 97%.

Ключевые слова: оксидные покрытия, кремний, вольфрам, титан, плазменно-электролитическое оксидирование, дегидратация этанола.

DOI: 10.7868/S0044453715060321

Этилен является одним из основных видов сырья в нефтехимической промышленности, который обычно получают из невозобновляемых запасов нефти. В настоящее время в связи с сильной зависимостью от нефти энергоснабжения и истощением запасов нефти, все большее внимание привлекает получение этилена каталитической дегидратацией этанола и особенно биоэтанола. Реакция получения этилена из этанола — типичный кислотный процесс и ускоряется кислотными оксидами TiO_2 , WO_3 , ThO_2 , алюмосиликатами, алюмофосфатами [1, 2], WO_x-SiO_2 [3], TiO_2-SiO_2 [4] и др.

В настоящее время в области гетерогенных каталитических реакций широко применяют микроканальные металлические реакторы с нанесенным на стенки каналов каталитическим слоем [5, 6]. Такие реакторы имеют ряд преимуществ перед традиционными реакторами: уменьшенные физические размеры, хорошие массо- и теплообмен, высокие площадь контакта, выход целевых продуктов, безопасность процессов, возможность масштабирования и др.

Одним из методов, позволяющих получать на поверхности металлов оксидные покрытия различного состава, является метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [7]. Химический состав, структуру и свойства формируемых оксидных покрытий определяют природа

обрабатываемого металла, параметры процесса и состав электролита. С практической точки зрения важно, что метод ПЭО: а) осуществляется обычно при нормальном давлении и температуре электролита не более 100°C; б) позволяет наносить каталитические слои на изделия сложной формы, в том числе на стенки различных сотовых структур; в) позволяет получать слои с высокотемпературными соединениями на легкоплавких металлах и сплавах, например, на алюминии и магнии. Важные достоинства композитов каталитическое покрытие/металл — высокие механическая стойкость и теплопроводность.

Традиционная область применения ПЭО — получение защитных, износостойких и декоративных слоев [7, 8]. Однако в настоящее время покрытия, полученные методом ПЭО, исследуются в качестве носителей катализаторов [9] и непосредственно катализаторов различных процессов, в том числе окисления CO в CO_2 [10], дожига дизельной сажи [11], паровой конверсии нафталина [12], окислительного дегидрирования циклогексана [13, 14], окисления метана [15] и фенола [16].

Цель данной работы — исследование каталитической активности покрытий на титане на основе оксидов кремния и вольфрама, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования, в реакции дегидратации этанола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для плазменно-электролитического оксидирования использовали пластинки из титановой фольги марки BT1-0 общей геометрической площадью 12.5 см². Предварительно образцы химически полировали в смеси кислот HF : HNO₃ = 1 : 3 при 60–80°C в течение 2–3 с. Отмывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Ячейка для ПЭО – стакан из термостойкого стекла объемом 1 л. Оксидные покрытия формировали гальваностатически на погруженном в электролит анодно-поляризованном титане. Противоелектродом (катодом) служил змеевик, выполненный из полой (диаметр 0.5 см) трубки из нержавеющей стали. Для охлаждения электролита через полый змеевик пропускали холодную воду. Электролит в стакане перемешивали при помощи магнитной мешалки. В качестве источника тока использовали теристорный агрегат ТЕР4-63/460Н с однополярной импульсной формой тока.

Обработку осуществляли в гальваностатическом режиме при эффективной плотности тока $i = 0.05$ А/см² в течение 10 мин. Для приготовления электролитов, содержащих 14.2 г/л Na₂SiO₃ и 2.5–12.5 г/л Na₂WO₄, использовали соответствующие коммерческие реактивы марки “х.ч.” и дистиллированную воду. После ПЭО образцы ополаскивали дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в CuK_α-излучении по стандартной методике. Идентификацию соединений, входящих в состав исследуемых образцов, выполняли в автоматическом режиме поиска “EVA” с использованием банка данных “PDF-2”.

Применяли два метода определения элементного состава поверхности оксидных покрытий – рентгеноспектральный анализ (РСА) и рентгеноэлектронную спектроскопию (РЭС). В первом случае использовали микрозондовый рентгеноспектральный анализатор SUPERPROBE JXA-8100 фирмы JEOL. Глубина анализируемого слоя составляла ~2–5 мкм. Перед измерениями на образцы напыляли графит для создания электропроводящего слоя. Одновременно на приборе получали электронно-микроскопические снимки поверхности. Рентгеноэлектронные спектры измеряли на сверхвысоковакуумной установке фирмы Specs (Германия) с использованием 150-мм электростатического полусферического анализатора. Для ионизации применялось MgK_α-излучение. Глубина анализируемого поверхностного слоя составляла 2–3 нм. Калибровку спектров проводили по C1s-линиям углеводородов, энергию которых полагали равной 285.0 эВ.

Исследование процесса превращения этанола осуществляли на установке с использованием проточного реактора при атмосферном давлении в интервале температур 320–480°C и варьировании объемной скорости подачи жидкого этанола от 3 до 8 ч⁻¹. В реакционную трубку, изготовленную из кварцевого стекла, помещали 4 г катализатора. Эксперимент проводили при фиксированной температуре в слое катализатора. Газообразные и жидкие продукты анализировали газохроматографическим методом на газовом хроматомакс-спектрографе “GC 6890 Plus” (“Agilent Technologies”, USA) с масс-селективным детектором 5973N (“Agilent Technologies”, USA) на капиллярной колонке HP5-MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм); температурная программа: 50°C (1 мин) – 5 К/мин до 300°C. Температура испарителя 300°C. Газ-носитель – гелий (скорость потока 1 мл/мин, деление потока 50 : 1, объем вводимой пробы 0.5 мкл).

По результатам анализа вычисляли конверсию спирта (χ) и селективность (S) по формулам:

$$\chi = (\Phi_0 - \Phi) / \Phi_0, \quad (1)$$

$$S = \Phi_{\text{эт}} / \Phi_{\text{пр}}, \quad (2)$$

где Φ_0 и Φ – исходная и конечная объемные доли спирта, $\Phi_{\text{эт}}$ – доля этилена в продуктах реакции, $\Phi_{\text{пр}}$ – доля всех продуктов реакции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным рентгенофазового анализа, все полученные покрытия содержат оксид титана в модификации анатаз. С помощью рентгеноспектрального анализа (РСА) (глубина анализируемого слоя 2–5 мкм) установлено, что покрытия, сформированные в электролите на основе силиката натрия, содержат достаточно высокое количество кремния, а также кислород и титан (табл. 1). В покрытиях, сформированных в силикатном электролите с добавлением вольфрамата натрия, дополнительно обнаружен вольфрам, со-

Таблица 1. Элементный состав (по данным РСА) покрытий на титане WO_x(с), SiO₂, TiO₂/Ti, сформированных в электролите, содержащем 14.2 г/л Na₂SiO₃ и Na₂WO₄

Образец	с, г/л	Элементный состав, ат. %				
		O	Na	Si	Ti	W
1	0	72.4	0.3	13.3	13.9	–
2	2.5	72.1	–	8.6	18.6	0.7
3	5	72.4		10.9	15.4	1.2
4	7.5	71.4	0.4	9.2	17.6	1.4
5	10	71.9		8.6	17.8	1.7
6	12.5	70.6	1.0	10.8	15.6	2.1

Таблица 2. Элементный состав (по данным РЭС) образцов 1, 3 и 5 (см. табл. 1)

Образец	Элементный состав, ат. %						
	O	Na	Si	Ti	N	C	W
1	32.1	0.4	17.9	0.6	0.4	48.7	—
	54.7	0.3	31.4	1.5	0.0	12.1	—
3	48.2	0.3	22.5	2.1	1.7	24.6	0.6
5	53.2	0.3	25.1	2.5	0.8	17.2	0.9
	60.0	0.0	28.2	4.6	0.0	5.8	1.4

Примечание. В числителе приведен состав поверхностного слоя, в знаменателе — приповерхностного слоя (после травления поверхности аргоном).

держание которого возрастает с увеличением концентрации соли в электролите. Таким образом, исходя из состава электролита и данных рентгеноспектрального анализа, можно предположить наличие в составе покрытий оксидов кремния, титана и вольфрама, что подтверждается данными рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС).

По данным РЭС в составе поверхностных слоев SiO_2 , TiO_2/Ti композитов обнаружены кремний, кислород, углерод и титан, а в составе WO_x , SiO_2 , TiO_2/Ti композитов дополнительно обнаружен вольфрам (табл. 2, рис. 1). Как следует из спектров РЭС, поверхность композита SiO_2 , TiO_2/Ti состоит преимущественно из SiO_2 и соединений углерода. При этом на поверхности содержится 39.0 ат. % алифатического углерода (связи C—C, C—H), возможно, в сочетании с графитоподобным, наноструктурированным, сажеобразным углеродом, а также 9.5 ат. % окисленного углерода.

Титан находится в составе TiO_2 , содержание которого на поверхности незначительно. Приповерхностный слой (после травления поверхности аргоном на глубину 3 нм) на 85% состоит из SiO_2 .

Для образца $\text{WO}_x(10)$, SiO_2 , TiO_2/Ti в поверхностном слое характерно более высокое относительное содержание SiO_2 и TiO_2 и существенно меньшее количество углеродных соединений (рис. 1—3). В поверхностном слое дополнительно обнаружено ~2 ат. % вольфрама преимущественно в составе WO_3 (рис. 4). После травления поверхности исследуемый слой содержит ~90% SiO_2 , остальное — TiO_2 , TiO и оксиды вольфрама с различной степенью окисления. Таким образом, добавление в силикатный электролит вольфрамата натрия приводит не только к формированию на поверхности покрытий оксида вольфрама, но и к увеличению содержания оксида кремния и уменьшению содержания углерода.

Как видно из снимков сканирующей электронной микроскопии (рис. 5), добавление вольфрамата натрия влияет и на морфологию формируемых покрытий. Покрытия, сформированные в силикатном электролите, имеют неравномерную структуру, с кратеорообразными порами микронных размеров. Более равномерные и менее шероховатые структуры получены в покрытиях, сформированных в силикатном электролите с добавлением вольфрамата натрия.

На рис. 6 представлены ИК-спектры SiO_2 , TiO_2/Ti и $\text{WO}_x(10)$, SiO_2 , TiO_2/Ti ПЭО-слоев. В обоих случаях наблюдаются слабые полосы поглощения вблизи 1620 см^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям H_2O . В спектре SiO_2 , TiO_2/Ti наблюдаются интенсивная широкая

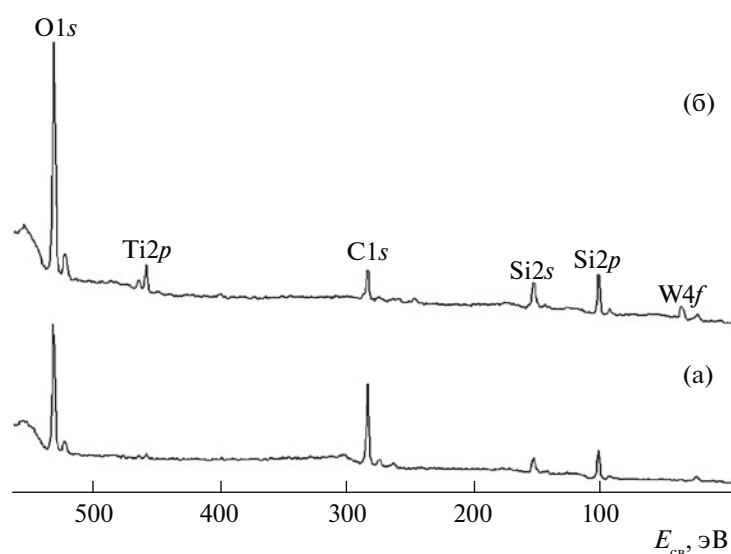
**Рис. 1.** Рентгеноэлектронные спектры образцов: а — SiO_2 , TiO_2/Ti ; б — $\text{WO}_x(10.0)$, SiO_2 , TiO_2/Ti .

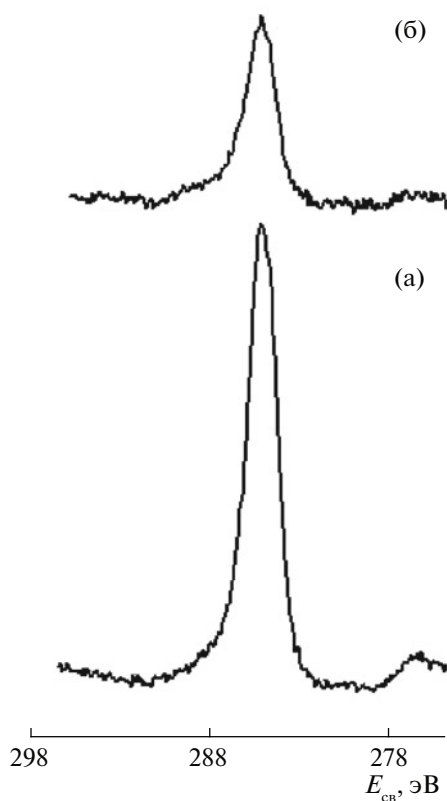
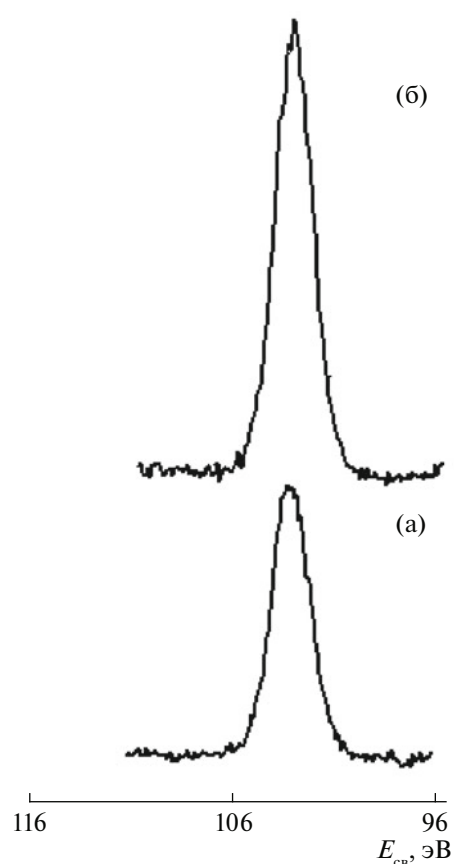
Таблица 3. Данные по конверсии этанола на катализаторах 1, 3–5 (см. табл. 1) при разных температурах

Образец	320°C		480°C	
	χ , %	S , %	χ , %	S , %
1	13.3	0	2.8	0
3	99.7	0	91.9	89
4	99.7	0	90.7	97
5	99.6	0	97.0	96

полоса поглощения при 3081 см^{-1} , которая, очевидно, принадлежит валентным колебаниям C–H-групп и свидетельствует о наличии в покрытии углеводородных соединений [17], что согласуется с данными РЭС (табл. 2). Плечо при 800 см^{-1} обусловлено валентными симметричными, а плечо при 1138 см^{-1} и полоса при 1008 см^{-1} – валентными асимметричными колебаниями Si–O–Si-группировок. Полоса при 888 см^{-1} может быть отнесена к валентным колебаниям группировок Ti–O–Ti или Si–O–Ti [17–19].

В спектре композита $\text{WO}_x(10), \text{SiO}_2, \text{TiO}_2/\text{Ti}$ наблюдаются полосы при ~ 3420 и 2213 см^{-1} . Полоса при 3420 см^{-1} соответствует валентным колебаниям OH-групп [17, 18], которые являются гидрофильными центрами адсорбции. Полоса при 2213 см^{-1} может быть отнесена или к адсорбированным молекулам CO_2 или к валентным колебаниям Si–H-группы [17]. Кроме того, в спектре имеется интенсивная полоса при 1058 см^{-1} , соответствующая, по всей видимости, валентным асимметричным колебаниям Si–O–Si-группировок, а также полосы при 922 и 810 см^{-1} , которые могут быть обусловлены валентными колебаниями W–O [20, 21].

В табл. 3 приведены значения конверсии этанола и селективности в реакции по этилену при использовании исследуемых ПЭО-покрытий в качестве катализаторов при температурах 320 и 480°C . Анализ полученных данных показал, что независимо от температуры процесса конверсия этанола незначительна для $\text{SiO}_2, \text{TiO}_2/\text{Ti}$ -композиата, при этом этилен в составе продуктов не обнаружен. В присутствии вольфрамсодержащих ПЭО-покрытий конверсия этанола составляет более 90% при обеих температурах, однако при

**Рис. 2.** Рентгеноэлектронные спектры $\text{C}1s$ образцов $\text{SiO}_2, \text{TiO}_2/\text{Ti}$ (а) и $\text{WO}_x(10.0), \text{SiO}_2, \text{TiO}_2/\text{Ti}$ (б).**Рис. 3.** Рентгеноэлектронные спектры $\text{Si}2p$ образцов $\text{SiO}_2, \text{TiO}_2/\text{Ti}$ (а) и $\text{WO}_x(10.0), \text{SiO}_2, \text{TiO}_2/\text{Ti}$ (б).

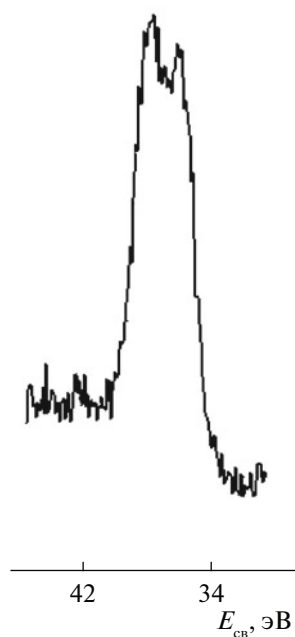


Рис. 4. Рентгеноэлектронный спектр W4f образца $\text{WO}_x(10.0), \text{SiO}_2, \text{TiO}_2/\text{Ti}$.

320°C этилен не образуется, тогда как при 480°C селективность к этилену в зависимости от количества вольфрама составляет от 89 до 97%.

Следовательно, введение незначительного количества вольфрама в состав поверхностных сло-

ев, формируемых методом ПЭО, изменяет их поверхностный состав, и как следствие каталитические свойства. Очевидно, что наличие в составе покрытий оксида вольфрама обуславливает высокую селективность в реакции выделения этилена. Можно предположить, что в результате формирования методом ПЭО композитов $\text{WO}_x, \text{SiO}_2, \text{TiO}_2/\text{Ti}$ на их поверхности образуются хорошо диспергированные кластеры WO_3 , которые внедряются в растущий слой оксида кремния. В результате образуются каталитические центры разной природы. Это согласуется с данными [22], согласно которым, кислотность поверхности SiO_2 очень низка, но повышается вследствие реакции носителя SiO_2 с оксидами металлов, в том числе WO_3 . Согласно данным [23], на поверхности гранулированных оксидных катализаторов $\text{WO}_x/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, проявляющих высокую активность в метатезисе олефинов, обнаружено большое количество кислотных центров, что авторы связывают с высокой дисперсией частиц оксида вольфрама.

Таким образом, $\text{WO}_x, \text{SiO}_2, \text{TiO}_2/\text{Ti}$ -компози- ты, сформированные методом плазменно-электролитического оксидирования, являются активными катализаторами конверсии этанола в этилен. Выход этилена зависит от температуры и содержания вольфрама в поверхностных слоях и может достигать 97%, что свидетельствует о перспективности использования полученных и ис-

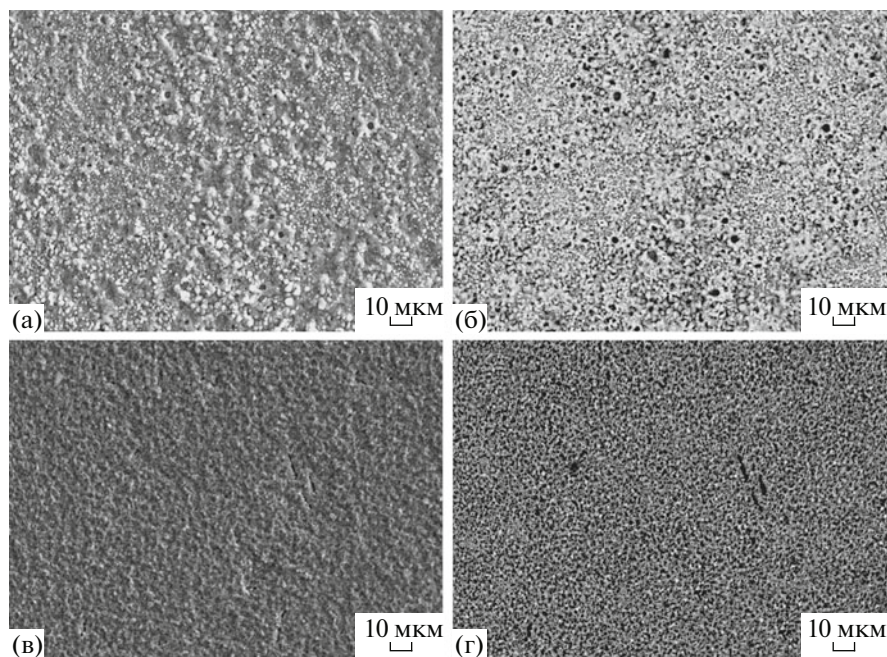


Рис. 5. Снимки СЭМ поверхности покрытий: а, б — $\text{SiO}_2, \text{TiO}_2/\text{Ti}$; в, г — $\text{WO}_x(10.0), \text{SiO}_2, \text{TiO}_2/\text{Ti}$; а, в — амплитудный, б, г — фазовый контраст.

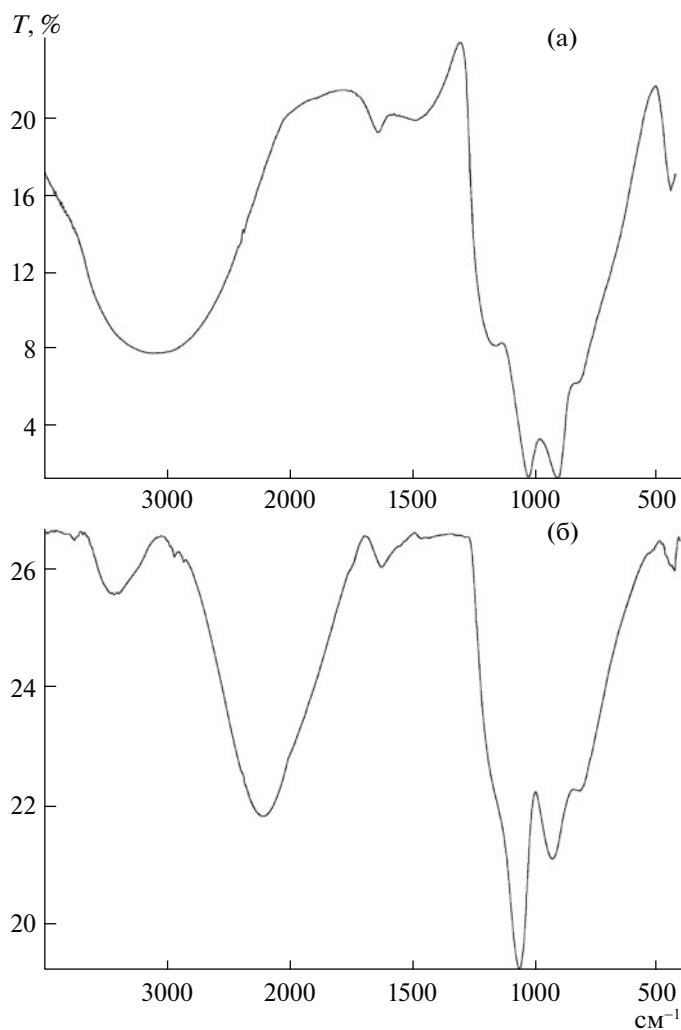


Рис. 6. Инфракрасные спектры SiO_2 , TiO_2/Ti (а) и $\text{WO}_x(10.0)$, SiO_2 , TiO_2/Ti (б).

следованных катализаторов для направленного получения этилена из этанола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ "Академкнига", 2004. 679 с.
2. Zaki T. // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 284. P. 606.

3. Varsil D., Dogu T., Dogu G. // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. № 21. P. 9394.
4. Gao X., Wachs I.E. // Catal. Today. 1999. V. 51. P. 233.
5. Chen G., Li Sh., Jiao F., Yuan Q. // Ibid. 2007. V. 125. P. 111.
6. Kolb G., Hessel // Chem. Eng. J. 2004. V. 98 № 1–2. P. 1.
7. Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л.: Химия, 1991. 128 с.
8. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б. и др. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). М.: ЭКОМЕТ, 2005. 368 с.
9. Tikhov S.F., Chernych G.V., Sadykov V.A. et al. // Catal. Today. 1999. V. 53. P. 639.
10. Rudnev V.S., Vasilyeva M.S., Kondrikov N.B., Tyrina L.M. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 252. № 4. P. 1211.
11. Лебухова Н.В., Руднев В.С., Чигрин П.Г. и др. // Катализ в промышленности. 2011. № 2. С. 47.
12. Vasilyeva M.S., Rudnev V.S., Wiedenmann F. et al. // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 258. № 2. P. 719.
13. Patcas F., Krysmann W., Honicke D., Buciumana F.-C. // Catal. Today. 2001. V. 69. № 1–4. P. 379.
14. Patcas F., Krysmann W. // Appl. Catal. A. 2007. V. 316. № 2. P. 240.
15. Мамаев А.И., Бутягин П.И. Патент № 2152255 России, МКИ⁷ В 01 J 37/34. Способ получения оксидных каталитически активных слоев и каталитически активный материал, полученный данным способом. Заявл. 14.07.1998. Оpubл. 10.07.2000. Бюл. № 19. 8 с.
16. Liu D., Jiang B., Zhai M., Li Q. // Mater. Sci. Forum. 2011. V. 695. P. 21.
17. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. 238 с.
18. Balachandaran K., Venckatesh R., Sivaraj R. // Int. J. Eng. Sci. Technol. 2010. V. 2. № 8. P. 3695.
19. Aizawa M., Nosaka Y., Fujii N. // J. Non-Cryst. Solids. 1991. V. 128. P. 77.
20. Nogueira H.I.S., Cavaleiro A.M.V., Rocha J. et al. // Mat. Res. Bull. 2004. V. 39. P. 683.
21. Polleux J., Pinna N., Antonietti M., Niederberger M. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 15595.
22. Janowski F., Sofianos A., Wolf F. // React. Kinet. Catal. Lett. 1979. V. 12. № 2. P. 157.
23. Chaemchuen S., Limsangkass W., Netiworaraksa B. et al. // Bulgarian Chem. Commun. 2012. V. 44. № 1. P. 87.