



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК
C01B 33/14 (2006.01)
C01B 33/159 (2006.01)
C01B 13/14 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012155364/05, 19.12.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.12.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 19.12.2012

(43) Дата публикации заявки: 27.06.2014 Бюл. № 18

(45) Опубликовано: 20.09.2014 Бюл. № 26

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: JIANLING ZHANG et al, Preparation of silica and TiO₂-SiO₂ core-shell nanoparticles in water-in-oil microemulsion using compressed CO₂ as reactant and antisolvent, "J. of Supercritical Fluids", 2006, 36, 194-201. RU 2074770 C1, 10.03.1997

Адрес для переписки:

367000, РД, г.Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43-А,
ДГУ, УИС

(72) Автор(ы):

Исаев Абдулгалим Будаевич (RU),
Алиев Зазав Мустафаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"ДАГЕСТАНСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ"
(RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к химической промышленности и может быть использовано для получения композитов, которые применяются в фотокаталитических процессах, в качестве катализаторов олигомеризации олефинов и полимеризации этилена. Композиционный материал на основе силикагеля получают путем осаждения диоксида кремния из силиката натрия в присутствии диоксида титана или закиси меди барботированием углекислого газа через толщину суспензии при атмосферном давлении с образованием композиционного материала по типу «ядро (диоксид кремния)/оболочка (оксид

металла)». Изобретение позволяет упростить процесс получения композита, так как отпадает необходимость сложного аппаратного оформления процесса, связанного с применением высоких давлений диоксида углерода при получении силикагеля, а также экологическая чистота технологии, которая связана с отсутствием выбросов диоксида углерода, достигаемая повторным его использованием. Способ может быть использован как в лабораторных, так и в промышленных условиях. 3 ил., 2 пр.

RU 2 528 667 C2

RU 2 528 667 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C01B 33/14 (2006.01)*C01B 33/159* (2006.01)*C01B 13/14* (2006.01)*B01J 21/06* (2006.01)*B82B 3/00* (2006.01)*B82Y 30/00* (2011.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012155364/05, 19.12.2012**(24) Effective date for property rights:
19.12.2012

Priority:

(22) Date of filing: **19.12.2012**(43) Application published: **27.06.2014** Bull. № 18(45) Date of publication: **20.09.2014** Bull. № 26

Mail address:

367000, RD, g.Makhachkala, ul. M. Gadzhieva, 43-A, DGU, UIS

(72) Inventor(s):

**Isaev Abdulgalim Budaevich (RU),
Aliev Zazav Mustafaevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija
"DAGESTANSKIJ GOSUDARSTVENNYJ
UNIVRSITET" (RU)****(54) METHOD OF PRODUCTION OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON SILICON DIOXIDE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the chemical industry and can be used to produce composites which are used in photocatalytic processes as catalysts of oligomerisation of olefins and polymerisation of ethylene. The composite material based on silica gel is obtained by precipitation of silicon dioxide from sodium silicate in the presence of titanium dioxide or copper oxide by bubbling of carbon dioxide through the thickness of the suspension at the atmospheric pressure to form the composite material with the type "core (silicon dioxide)/shell (metal oxide)". The method can

be used both in the laboratory and in industrial conditions.

EFFECT: invention enables to simplify the process of obtaining a composite, as the need for complex instrumental execution of the process is eliminated, connected with the use of high pressure of carbon dioxide in obtaining the silica gel, as well as environmental safety of the technology, which is connected to the lack of carbon dioxide emissions, achieved by its repeated use.

3 dwg, 2 ex

R U 2 5 2 8 6 6 7 C 2

R U 2 5 2 8 6 6 7 C 2

Изобретение относится к химической промышленности и может быть использовано для получения композиционного материала на основе диоксидов кремния и титана.

Покрытия из диоксида титана на пористых оксидных носителях (SiO_2) используют для увеличения удельной поверхности, механической и термической прочности, 5 повышения селективности полученных на их основе катализаторов. Композиты на основе силикогелей и диоксида титана находят применение в фотокаталитических процессах, в качестве катализаторов олигомеризации олефинов и полимеризации этилена. При использовании в качестве катализаторов композитов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ активным 10 компонентом преимущественно является диоксид титана. Однако индивидуальный диоксид титана имеет неудовлетворительные механические свойства и более низкую удельную поверхность. В некоторых каталитических реакциях композит $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ проявляет большую активность, чем диоксид титана, что связано с формированием 15 новых каталитически активных центров вследствие взаимодействия компонентов [Мурашкевич А.Н., Лавицкая А.С., Алисиенко О.А., Жарский И.М. Синтез и свойства мезопористого композита на композита на основе TiO_2 и SiO_2 // Неорганические материалы. 2009. Т.45, №10. С.1223-1229]. Так как гетерогенные каталитические реакции протекают в основном с участием поверхности катализатора, то целесообразно 20 использование и синтез композитов со структурой ядро/оболочка, где ядром является диоксид кремния, а диоксид титана выполняет функцию оболочки.

Известен способ получения композита ядро SiO_2 - оболочка TiO_2 , включающий получение суспензии частиц диоксида кремния, смешение ее с титансодержащим компонентом, выдержку, фильтрацию, отмывку и сушку осадка, отличающийся тем, 25 что в качестве ядра SiO_2 используют диоксид кремния, получаемый из раствора жидкого стекла осаждением аммонизированным раствором карбоната аммония, в качестве титансодержащего компонента золь TiO_2 с размером частиц 10-40 нм, получаемый гидролизом растворов TiCl_3 или тетрабутоксидом титана, а смешение суспензии диоксида кремния, имеющей $\text{pH}=1,1-7,5$ с золей TiO_2 , имеющим $\text{pH}=0,5-1,2$, проводят до значения 30 pH суспензии конечного продукта, равного 3-4 [Способ получения композита ядро SiO_2 - оболочка TiO_2 : пат. 13005. Респ. Беларусь, МПК⁷ B01J 21/08, C07C 67/08, C07C 69/54, B01J 37/03 / А.Н. Мурашкевич, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский; заявитель Бел. госуд. технол. универс. - № а 20081380; заявл. 31.10.2008; опубл. 22.12.2009].

Известен способ получения диоксида кремния [Пат. США МПК СО 1В 33/00. Acker Ellsw Yrth George, Winyll Milton Edward. Method of Preparing Loosely Aggregated 200-500 Millimicron Silica: Pat. 4049781 USA, 1977], используемого в качестве носителя диоксида титана, нейтрализацией раствора силиката щелочного металла путем добавления смеси 35 растворов уксусной и карбоновых кислот при избытке аммиака.

Кроме того, известен способ получения композита на основе оксида цинка и диоксида кремния [US 5738718 Zinc oxide-containing spherical silica and process for its production Hiroo Mori и др.], который содержит эмульгаторы, в органическом растворителе, содержащих 40 поверхностно-активное вещество, дисперсию с оксидом цинка с размером частиц от 0,005 до 0,5 мкм, диспергированные в водном растворе силиката щелочного металла в количестве от 10 до 70 мас. % в пересчете на общее количество оксида цинка и SiO_2 в водном растворе силиката щелочного металла, а затем гелеобразование полученной эмульсии с углекислым газом.

Наиболее близкими к изобретению по технической сущности является предложенный

в патенте [Jianling Zhang, Zhimin Liu, Buxing Han, Zhonghao Li, Guanying Yang, Junchun Li, Jing Chen Preparation of silica and TiO_2 - SiO_2 core-shell nanoparticles in water-in-oil microemulsion using compressed CO_2 as reactant and antisolvent The Journal of Supercritical Fluids, Volume 36, Issue 3, January 2006, Pages 194-201] способ получения композиционного материала на основе силикагеля путем осаждения диоксида кремния из силиката натрия в присутствии оксида металла барботированием углекислого газа через толщу суспензии с образованием композиционного материала по типу "ядро(диоксид кремния)/оболочка (оксид металла)".

Недостатками вышеуказанных способов является использование высоких давлений углекислого газа, что приводит к усложнению аппаратного оформления процесса, а также сброс в атмосферу избытка диоксида углерода при быстром уменьшении давления.

Задача изобретения - разработка более эффективного способа получения композиционных материалов на основе диоксида кремния.

Технический результат состоит в том, что использование предлагаемого способа позволит упростить процесс получения композита на основе силикагеля, так как отпадает необходимость сложного аппаратного оформления процесса, связанного с применением высоких давлений диоксида углерода при получении силикагеля, а также экологическая чистота технологии, которая связана с отсутствием выбросов диоксида углерода, достигаемым повторным его использованием.

Сущность предлагаемого способа заключается в том, что получают композиционный материал на основе силикагеля путем осаждения диоксида кремния из силиката натрия в присутствии оксида металла барботированием углекислого газа через толщину суспензии с образованием композиционного материала по типу «ядро(диоксид кремния) /оболочка(оксид металла)", где осаждение ведут в присутствии диоксида титана или закиси меди, а барботирование осуществляют при атмосферном давлении.

В осадительную колонну подают суспензию раствора силиката натрия и оксида металла (в качестве примера взят диоксид титана), затем пропускают углекислый газ при атмосферном давлении в непрерывном режиме через насадку, расположенной на дне осадительной колонны для барботирования через толщу раствора, при этом время осаждения составляет 10 минут. Непрореагировавший диоксид углерода обратно возвращают в осадительную колонну.

При осуществлении процесса получения композиционного материала на основе силикагеля по предлагаемому способу отпадает необходимость сложного аппаратного оформления процесса, связанного с высокими давлениями диоксида углерода. Кроме того, осаждение геля кремниевой кислоты осуществляют с использованием небольшого количества исходных реагентов, что влияет на чистоту получаемого продукта.

Преимущества предлагаемого способа заключаются в простом аппаратном оформлении процесса, отсутствие выбросов диоксида углерода, связанное с его повторным использованием и использование небольшого количества исходных реагентов для синтеза.

При пропускании углекислого газа через суспензию раствора силиката натрия и оксида металла происходит выпадение в осадок геля кремниевой кислоты, которая покрывается частицами оксида металла (в качестве примера взят диоксид титана). На рис.1 приведена схема образования нанокompозита по типу «ядро/оболочка», где ядром служит SiO_2 , а оболочкой является TiO_2 .

Структуру синтезированного композита $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ исследовали на сканирующем

электронном микроскопе. Полученные фотографии образца, синтезированного при соотношении исходных компонентов силиката натрия и диоксида титана 2:5, соответственно, приведены на рис.2. Как видно из рис.2, образец композита в основном состоит из частиц сферической формы с однородной структурой, относящихся, по-видимому, к частицам $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Покрытие поверхности диоксида кремния, образующегося за счет вытеснения из раствора силиката натрия углекислым газом, наночастицами TiO_2 приводит к увеличению поверхности катализатора по сравнению с чистым диоксидом титана.

Элементный состав синтезированного композита $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ приведен на рис.3. Как видно из рис.3, композит в основном состоит из диоксидов кремния и титана с небольшими примесями оксидов натрия и алюминия. Наличие оксида алюминия можно объяснить тем, что в исходном силикате натрия содержались примеси алюминийсодержащих соединений.

В зависимости от условий синтеза размер частиц композита $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ варьируется в пределах от 150 нм до 220 нм.

Способ можно реализовать как в лабораторных, так и в промышленных масштабах. Сущность и преимущества данного изобретения подтверждаются следующими примерами:

Пример 1. В раствор силиката натрия с модулем 2,5-3,0 добавляют 0,5-5,0 г диоксида титана для получения суспензии, и через полученную суспензию пропускают углекислый газ при атмосферном давлении. Соотношение исходных компонентов составляет 2:5. Осаждение проводят в осадительной колонне высотой 0,5 метров и диаметром 0,2 метра. Время осаждения составляет 10 минут.

Пример 2. В раствор силиката натрия с модулем 2,5-3,0 добавляют 1,0 М раствор нитрата меди и обрабатывают раствором глюкозы для осаждения закиси меди (Cu_2O). Полученную суспензию силиката натрия и закиси меди обрабатывают углекислым газом по примеру 1.

Таким образом, изложенные сведения свидетельствуют о выполнении при использовании заявленного изобретения следующей совокупности условий:

- способ при его осуществлении предназначен для использования не только в лабораторных, но и в промышленных условиях;
- для заявленного способа в том виде, как он охарактеризован в независимом пункте изложенной формулы изобретения, подтверждена возможность его осуществления с помощью описанных в заявке средств и методов.

Формула изобретения

Способ получения композиционного материала на основе силикагеля путем осаждения диоксида кремния из силиката натрия в присутствии оксида металла барботированием углекислого газа через толщину суспензии с образованием композиционного материала по типу «ядро (диоксид кремния)/оболочка (оксид металла)», отличающийся тем, что осаждение ведут в присутствии диоксида титана или закиси меди, а барботирование осуществляют при атмосферном давлении.

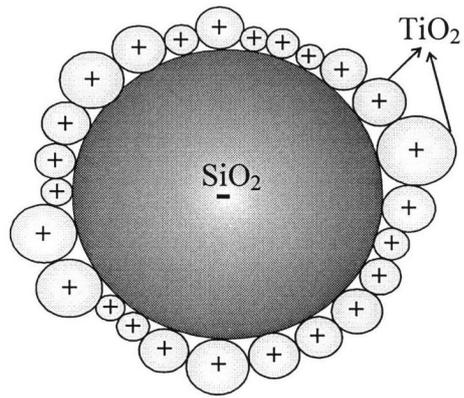


Рис. 1

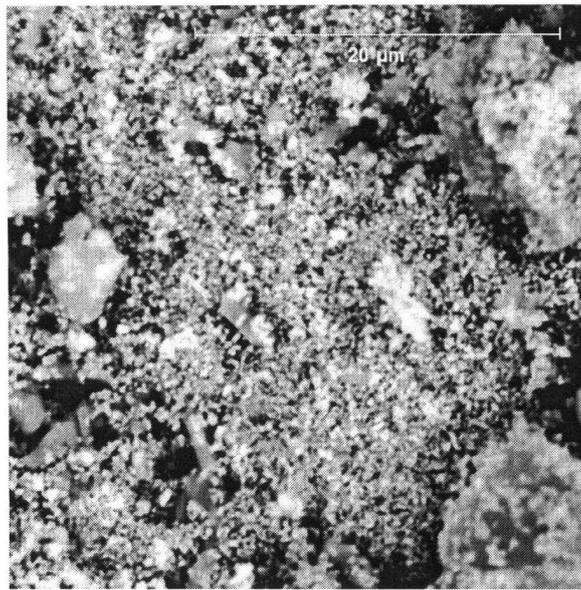


Рис. 2

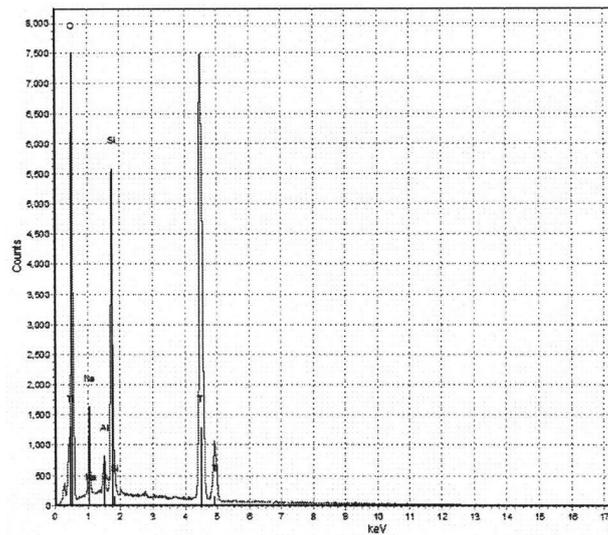


Рис. 3