

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **18320**

(13) **С1**

(46) **2014.06.30**

(51) МПК

B 01J 21/06 (2006.01)

C 04B 38/06 (2006.01)

B 82Y 40/00 (2011.01)

(54)

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТА
НА ОСНОВЕ НАНООКСИДОВ ТИТАНА И КРЕМНИЯ**

(21) Номер заявки: а 20120592

(22) 2012.04.12

(43) 2013.12.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Мурашкевич Анна Николаевна; Алисиенок Ольга Александровна; Жарский Иван Михайлович; Южно Елена Казимировна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) ВУ 11712 С1, 2009.

ВУ 13005 С1, 2010.

ВУ а 20100865, 2012.

US 5789528 А, 1998.

EP 0352715 А1, 1990.

EP 0668100 А1, 1995.

(57)

1. Способ получения композита на основе наноксидов титана и кремния, при котором смешивают золи диоксидов титана и кремния с размером частиц 10-15 нм и содержанием твердой фазы в пересчете на оксиды 2,5-3,0 мас. % в присутствии структурообразователя, в качестве которого используют амины - диэтиламин, додециламин или полиэтиленполиамин, сушат и прокаливают полученный продукт при температуре 550-600 °С.

2. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что структурообразователь добавляют в количестве, соответствующем молярному соотношению ($\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$) : амин, равному 1:(0,25-1,0).

Изобретение относится к способам получения композита на основе наноксидов титана и кремния, применяемого в качестве катализатора процессов очистки топливных фракций нефти, гидрирования угарного газа, разложения цианидов, фотодеградациии азокрасителей, мультикомпонентного синтеза кардиотропных препаратов типа нифедипина.

Известен способ получения композита [1] при использовании в качестве исходных Ti- и Si-содержащих компонентов алкоксидов титана и кремния. Однако данные реагенты дороги, дефицитны, огнеопасны и, поскольку они не смешиваются с водой, требуют применения при синтезе достаточно больших объемов органических растворителей (абсолютного этилового и изопропилового спиртов), что автоматически превращает производство данного продукта в категорию "горючее и взрывоопасное" и существенно увеличивает себестоимость продукта.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения композита, включающий смешение растворов силиката щелочного металла, TiOCl_2 и карбоната аммония, выдержку полученной суспензии в течение часа, фильтрацию и отмывку слабым раствором уксусной кислоты, имеющим $\text{pH} = 3$ и температуру 40-50 °С, сушку до постоянной массы при $T = 120$ °С. Коэффициент фильтрации $(0,8-5,0) \cdot 10^{-5}$ см/с, удельная поверхность 176-325 м²/г [2].

ВУ 18320 С1 2014.06.30

Недостатками известного способа являются невысокая величина удельной поверхности продукта ($S_{уд} = 176-325 \text{ м}^2/\text{г}$) и заметное уменьшение данного показателя при термообработке при повышенных температурах. Как показано в [3], прокалка такого продукта в интервале температур 150-600 °С приводит к уменьшению величины удельной поверхности в зависимости от соотношения оксидов до 30-120 $\text{м}^2/\text{г}$, что может сопровождаться снижением его каталитической активности, поскольку многочисленные процессы органического гетерогенного катализа протекают при повышенных температурах.

Задачей предлагаемого изобретения является повышение величины удельной поверхности продукта, прокаленного при температурах 550-600 °С.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения композита на основе наноксидов титана и кремния, включающем смешение титан- и кремнийсодержащего компонентов, сушку и последующую прокалку продукта, в качестве исходных кремний- и титансодержащих компонентов используют золи диоксида титана и кремния с размером частиц 10-15 нм и концентрацией по твердой фазе в пересчете на оксиды 2,5-3,0 %, а смешение золь проводят в присутствии раствора структурообразователя, в качестве которого используют амины - диэтиламин, додециламин, полиэтиленполиамин, с последующей сушкой продукта при 150 °С и дальнейшей прокалкой при 550-600 °С.

Отличительными признаками предлагаемого изобретения являются:

использование в качестве исходных кремний- и титансодержащих компонентов золь диоксида кремния и титана с размером частиц 10-15 нм и содержанием твердой фазы в пересчете на оксид 2,5-3,0 %;

применение в качестве структурообразователей аминов - ДДА, ПЭПА, ДЭА, взятых в количествах, обеспечивающих молярное отношение $(\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2) : \text{амин} = 1:(0,25 - 1)$;

прокалка промежуточного продукта при температурах 550-600 °С, обеспечивающая полное удаление структурообразователя при сохранении развитой удельной поверхности продукта и частичную кристаллизацию титансодержащего компонента, который чаще всего является носителем активных каталитических центров и при использовании такого композита в качестве фотокатализатора должен быть кристаллическим.

Сущность предлагаемого изобретения поясняется следующими примерами.

Пример 1.

Для получения золь SiO_2 используется реакция гидролиза фторокремниевой кислоты в присутствии карбоната кальция при перемешивании. После достижения раствором $\text{pH} = 5,1-5,3$ осуществляют разделение CaF_2 и золь SiO_2 на центрифуге [4]. Для получения золь TiO_2 используется реакция гидролиза тетрахлорида титана водным раствором карбоната аммония в присутствии изопропилового спирта с последующей пептизацией отфильтрованного и отмытого осадка в водном растворе азотной кислоты [5].

Для синтеза композита $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ смешивают 6,60 г золь TiO_2 (3 мас. %) и 60,00 г золь SiO_2 (3 мас. %). Далее добавляют 3,00 г спиртового раствора додециламина, т.е. молярное отношение $(\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2) : \text{амин} = 1:0,50$, тщательно перемешивают, сушат при 150 °С до постоянной массы с последующим прокаливанием при 550 °С в течение 3 ч.

Пример 5.

Для синтеза композита $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ смешивают 33,30 г золь TiO_2 (3 мас. %) и 33,3 г золь SiO_2 (3 мас. %), добавляют 2 г водного раствора диэтиламина, тщательно перемешивают, сушат при 150 °С до постоянной массы с последующим прокаливанием при 550 °С в течение 3 ч.

Результаты остальных опытов и данные по известному способу приведены в таблице.

Таким образом, предлагаемый способ обеспечивает получение композита, который после прокаливания при 500-600 °С имеет развитую удельную поверхность, что обеспечит его высокую каталитическую и фотокаталитическую активность.

Прокалка продукта при температурах, более низких чем 550 °С, не обеспечивает полное удаление структурообразователя, а увеличение температуры выше 600 °С также не-

BY 18320 C1 2014.06.30

желательно, поскольку может привести к существенному снижению удельной поверхности получаемого продукта.

Изобретение представляет интерес для предприятий текстильной промышленности: ОАО "Свитанок", ОАО "Бобруйсктрикотаж"; предприятий фарминдустрии: заводы медицинских препаратов в гг. Минск, Несвиж, Борисов; предприятий машиностроения: Минский завод колесных тягачей и др.

Условия и результаты получения композита согласно прототипу и предлагаемому изобретению

Примеры по способу получения	Условия получения		Результаты	
	Исходные реагенты, структурообразователь	Количество структурообразователя на 1 моль (TiO ₂ + SiO ₂)	S, м ² /г	Соотношение оксидов в композите TiO ₂ : SiO ₂ , мас. %
Прототип	TiCl ₃ в HCl, ж. ст., (NH ₄) ₂ CO ₃	-	176 - 325 (120 °C) 30 - 120 (550 °C)	(10 - 90): (90 - 10)
Предлагаемый способ				
1	золь SiO ₂ , золь TiO ₂ , додециламин	0,500	655 (550 °C)	10 - 90
2	золь SiO ₂ , золь TiO ₂ , додециламин	0,250	519 (550 °C)	50 - 50
3	золь SiO ₂ , золь TiO ₂ , додециламин	0,500	213 (550 °C)	90 - 10
4	золь SiO ₂ , золь TiO ₂ , полиэтиленполиамин	0,625	365 (550 °C)	50 - 50
5	золь SiO ₂ , золь TiO ₂ , диэтиламин	1,000	375 (550 °C)	50 - 50

Применение данного продукта позволит создать высокоэффективные фотокаталитические системы очистки водных стоков предприятий от органических красителей, синтеза лекарственных препаратов кардиотропного ряда, эффективный наполнитель электрореологических жидкостей.

Организация производства композита в Республике Беларусь и применение в процессах фотокаталитической деструкции водных стоков текстильных предприятий позволит повысить экологическую безопасность производства за счет уменьшения концентрации окрашенных органических веществ в стоках. Применение в качестве наполнителя электрореологических дисперсий позволит создать ряд новых устройств, облегчающих работу тормозных и демпфирующих систем в машиностроении. Применение в качестве гетерогенного катализатора синтеза лекарственных препаратов позволит увеличить эффективность лекарственного действия препаратов по сравнению с известными.

BY 18320 C1 2014.06.30

Источники информации:

1. USA 5789528, МПК С 08G 63/78, 1998.
2. BY 11712 C1, 2009 (прототип).
3. Мурашкевич А.Н., Лавицкая А.С., Алисиенок О.А., Жарский И.М. Синтез и свойства мезопористого композита на основе оксидов титана и кремния // Неорган. материалы. - 2009. - Т. 45. - № 10. - С. 1-7.
4. Мурашкевич А.Н., Жарский И.М. Кремнийсодержащие продукты комплексной переработки фосфатного сырья. - Минск: БГТУ, 2002. - 389 с.
5. Алисиенок О.А. Влияние условий образования на свойства гидрозолей диоксида титана // Материалы первой всероссийской конференции "Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем". - Санкт-Петербург, 22-24 ноября 2010. - С. 147.