

## КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СФЕРИЧЕСКИХ ПОЛЫХ ЧАСТИЦ $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$

© 2019 г. А. О. Рогачева<sup>а, \*</sup>, А. А. Бузаев<sup>а</sup>, А. С. Бричков<sup>а</sup>, О. С. Халипова<sup>а</sup>, С. А. Клестов<sup>а</sup>,  
Е. А. Паукштис<sup>а, b</sup>, В. В. Козик<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ФГБОУ ВО Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
химический факультет, просп. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

<sup>б</sup>ФГБУН “Федеральный исследовательский центр “Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН”,  
просп. акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: Roga4eva1015@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.11.2018 г.

После доработки 22.01.2019 г.

Принята к публикации 28.01.2019 г.

Предложен способ получения пористого композиционного материала блочной формы  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  со стенками из силикатной матрицы, в сообщающихся каналах которой содержатся полые оксидные композиты  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  сферической формы. Площадь удельной поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ) блочных композитов составляет  $212.2 \text{ м}^2/\text{г}$ , что в 20 раз превышает значение  $S_{\text{уд}}$  сферических композитов, не закрепленных в матрице оксида кремния(IV). Состав образцов  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  и  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  изучен методами рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов, которые указывают на наличие в последнем фазы оксида хрома(III), оксида титана(IV) и аморфной фазы оксида кремния(IV). Композиционный материал блочной формы  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  проявляет каталитическую активность в реакции глубокого окисления *para*-ксилола: 100% конверсия органического вещества достигается при температуре  $350^\circ\text{C}$ .

**Ключевые слова:** блочные катализаторы, сферические композиты, золь–гель-метод, темплатный синтез, диоксид титана, оксид хрома(III), катализаторы глубокого окисления.

DOI: 10.1134/S0453881119040166

### ВВЕДЕНИЕ

Одна из глобальных проблем современного мира – загрязнение окружающей среды. Основное количество выбрасываемых в атмосферу органических соединений, оксидов азота и углерода приходится на промышленные предприятия и автотранспорт. Предотвращение или уменьшение загрязнения окружающей среды достигается различными способами, среди которых одним из наиболее надежных и перспективных методов является использование гетерогенных катализаторов глубокого окисления органических веществ.

В качестве катализаторов глубокого окисления часто используют благородные металлы – платину и палладий, применение которых ограничено их высокой стоимостью и склонностью к дезактивации при высоких температурах [1–5]. В ряде работ [6–8] было показано, что альтернативой могут служить катализаторы на основе оксидов переходных металлов, таких как Cu, Cr, Mn, Co. Отказ от дорогостоящих прекурсоров на основе Pt, Pd, Ru, Au в пользу недорогих переходных металлов приводит к снижению себестоимости катализатора и, несмотря на снижение кон-

версии летучих органических соединений (ЛОС) на 10% и более, способствует их быстрой окупаемости в производстве. Наиболее перспективны для полного окисления ЛОС катализаторы на основе оксида хрома(III), такие как  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  [9–11].

Известно, что свойства катализаторов и их каталитическая активность зависят от их геометрической формы, от наноструктурных особенностей носителей и размера частиц активного компонента [12]. Например, в реакторах с движущимся слоем эффективны катализаторы сферической формы. Они стойки к истиранию и способны легко перемещаться из реактора через секцию регенерации и обратно в движущийся слой, что обеспечивает непрерывное протекание реакции и регенерацию катализатора [13]. Напротив, для процессов, осуществляемых при высоких линейных скоростях газовых потоков, необходимы блочные катализаторы, которые характеризуются развитой удельной поверхностью, обладающей высокой механической и термической стабильностью. Более совершенные катализаторы могут быть созданы как в результате подбора принципиально новых ком-

позиций, так и путем корректировки состава и технологии приготовления уже известных каталитических систем [14, 15]. Перспективным направлением в настоящее время является создание новых геометрических форм катализаторов. Так, в работе [14] была предложена технология изготовления каталитических картриджей ИК-12-С111, сформированных из стекловолоконистой ткани с нанесенной на ее поверхность каталитической фазой в виде благородных металлов, что обеспечило максимальное использование каталитического потенциала активных компонентов катализатора.

В связи с вышесказанным цель настоящей работы заключалась в разработке нового каталитического активного композиционного материала на основе сферических полых частиц  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  в матрице  $\text{SiO}_2$  и изучении его физико-химических свойств.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиционный материал с кремнийоксидной матрицей, содержащей сферические полые частицы, состоящие из оксида хрома(III) и оксида титана(IV), получали в несколько этапов.

На первом этапе осуществляли подготовку сферических гранул, состоящих из оксидов хрома(III) и титана(IV), по методике, разработанной нами ранее и представленной в патенте [16]. Методика основана на сочетании темплатного и золь-гель-методов синтеза. В качестве предшественника сферической формы веществ использовали ионообменную смолу Токем-840 (ООО ПО “Токем”, Кемерово, Россия). Ионообменная смола Токем-840 – это сильноосновный гелевый анионит с функциональными четвертичными аммониевыми группами, имеющий размер зерен 600 мкм. Ионообменную смолу (Токем-840) помещали в насыщенный водный раствор бихромата калия ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , ч. д. а., “Юграктив”, Россия) комнатной температуры на 6 ч при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. После этого полимер с сорбированными ионами  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  высушивали в сушильном шкафу при температуре 60°C в течение 2 ч в атмосфере воздуха. Одновременно с этим готовили агрегативно устойчивый золь по методике, предложенной нами ранее в работе [17]. Для получения золя в качестве растворителя применяли бутиловый спирт (99.9%, “Экос-1”, Россия), в который добавляли тетрабутоксититан (ТБТ) (ос. ч., “Acros”, США), дистиллированную воду и азотную кислоту (ос. ч., “УралПромПоставка”, Россия). Концентрации ТБТ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HNO}_3$  составили 0.1, 0.4 и  $2.5 \times 10^{-3}$  моль/л соответственно. Полученный раствор выдерживали при комнатной температуре в течение трех суток. Ионообменную смолу, содержащую бихромат-анионы, помещали в приготовленный золь на 2 ч. Затем сферические гранулы сушили 30 мин

при 60°C в сушильном шкафу. Синтезированные образцы обозначены как ТБТ/ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (840).

На втором этапе осуществляли формирование композиционного материала блочной формы, который содержал распределенные по объему сферические частицы  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Для этого полученные образцы ТБТ/ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (840) смешивали с жидким стеклом (силикат натрия, плотность 1.33 г/см<sup>3</sup>, “Логсиб”, Россия) в массовом соотношении 1 : 2.5. Приготовленную смесь помещали в кварцевую трубку для придания конечному материалу ее формы, после чего объект проходил ступенчатую термическую обработку в муфельной печи при 100, 200, 300, 400 и 500°C по 30 мин при каждой температуре, затем при 600°C в течение 180 мин. После этого температуру в муфельной печи повышали до 800°C и отжигали образцы в течение 60 мин. Скорость нагрева муфельной печи составляла 5°C/мин. В результате этого были получены образцы, которые обозначены как  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  (840).

Для сравнения также были синтезированы сферические композиты  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  (840) путем стадийной термической обработки образцов ТБТ/ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (840): при 100, 200, 300, 450, 550, 650°C по 30 мин при каждой температуре и при 750°C в течение 1 ч.

Морфологию поверхности образцов ТБТ/ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (840) и  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  (840) исследовали методом растровой электронной микроскопии. Микрофотографии высокого разрешения получали на микроскопе NVision 40 (“Carl Zeiss”, Германия) при ускоряющих напряжениях 1–30 кВ с использованием детекторов вторичных и обратно-рассеянных электронов. Съемку осуществляли без предварительного напыления проводящих материалов на поверхность образцов. Микро-рентгеноспектральный анализ проводили на приставке X-Max 20 (“Oxford Instrumets”, Англия) для энергодисперсионного анализа.

Пространственную структуру трехмерного композита  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  (840) изучали методом 3D-микротомографии на цифровом рентгеновском 3D-микротомографе, разработанном в Томском государственном университете [18]. Образцы помещали на предметный столик, расположенный между детектором и рентгеновской трубкой. Мощность рентгеновского излучения составляла 80 кВ при токе эмиссии 50 мкА. В результате сканирования образца получено 10 тыс. теневых проекций, что соответствует повороту образца на 180°. С помощью программного обеспечения, разработанного НИ ТГУ произведена 3D компьютерная реконструкция объекта, с получением 3D-модели, а также набора срезов.

Фазовый состав образцов  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  (840) и  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  (840) определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемку осуществ-

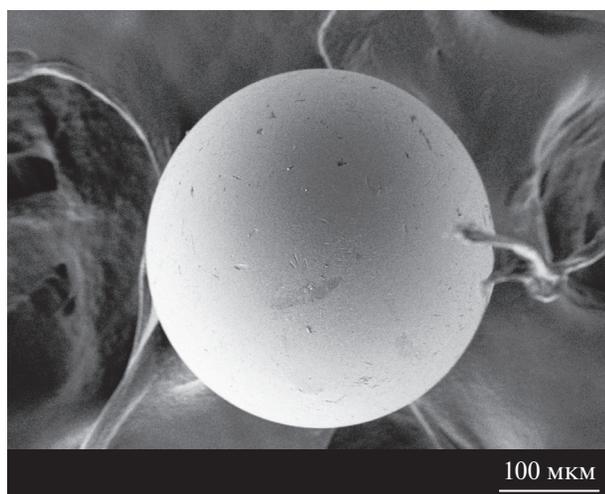


Рис. 1. Микроскопическое изображение образца ТБТ/ $\text{Cr}^{3+}$ (840).

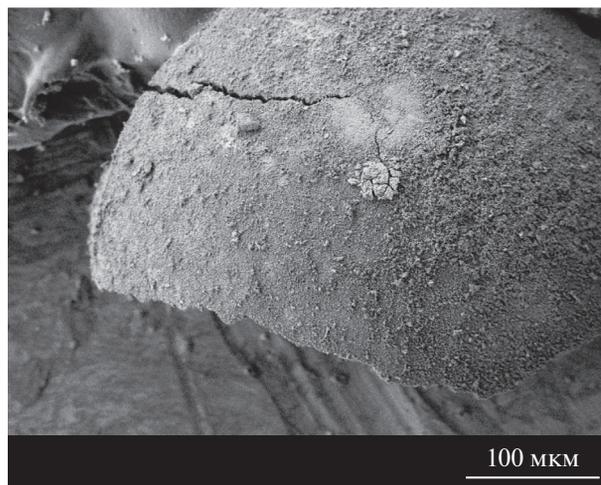


Рис. 2. Микроскопическое изображение образца  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (840) в месте разлома.

ляли на дифрактометре MiniFlex 600 (“Rigaku”, Япония) с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением в диапазоне углов отражения  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $80^\circ$ . Интерпретацию полученных дифрактограмм проводили с использованием международного банка данных PDF-2.

Исследование пористой структуры и определение удельной поверхности образцов осуществляли по адсорбции азота при 77 К на автоматическом газо-адсорбционном анализаторе TriStarII (30–20) (“Micromeritics”, США). Площадь удельной поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ) и распределение пор по размерам для исследуемых образцов оценивали согласно данным, полученным на автоматизированной сорбционной установке 3Flex (“Micromeritics”, США) методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Перед началом исследования образцы подвергали дегазации в вакууме ( $10^{-2}$  Торр) в течение 2 ч при температуре  $200^\circ\text{C}$ .

Каталитические испытания образца  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (840) проводили на установке проточного типа в модельной реакции дожиг углеводородов — окислении *para*-ксилола. В реактор помещали исследуемый образец диаметром 20 мм, длиной 40 мм и массой 8.7 г, через который затем пропускали реакционную смесь (*para*-ксилол и кислород) при скорости подачи 29.6 л/ч. Отношение (об. %) *para*-ксилола к кислороду в смеси газов поддерживали равным 1 : 38, что соответствует стехиометрической смеси для глубокого окисления. Температуру реакции варьировали от 25 до  $500^\circ\text{C}$ . Качественный и количественный анализ исходной смеси и продуктов окисления *para*-ксилола осуществляли в режиме *online* на ИК-Фурье-спектрометре FT-801 (“Симекс”, Россия) при каждой температуре с шагом  $25\text{—}50^\circ\text{C}$ . Спектры регистрировали с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$  в интервале  $500\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ , число сканов — 32.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Согласно результатам растровой электронной микроскопии, представленным на рис. 1, образцы ТБТ/ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , представляющие собой анионит Токем-840 с сорбированными ионами  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и покрытый золем на основе тетрабутоксититана, после высушивания в сушильном шкафу имеют правильную сферическую форму зерна ионита с ровной гладкой поверхностью.

В результате термической обработки образцов ТБТ/ $\text{Cr}^{3+}$ (840) в муфельной печи формируются оксидные композиты, повторяющие сферическую форму зерен ионитов и характеризующиеся диаметром от 330 до 400 мкм, а также наличием трещин и разломов (рис. 2). Поверхность образцов  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (840) представлена крупными, плотно прилегающими друг к другу частицами.

Разрушение сферической формы оксидного композита в ходе высокотемпературной обработки, вероятно, вызвано тем, что процесс термического разложения темплата (ионита) сопровождается значительным выделением теплоты, а также удалением большого числа продуктов термической деструкции, что приводит к разрушению сферической оксидной структуры.

Согласно результатам компьютерной микротомографии композитного материала  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (840), приведенным на рис. 3, в матрице  $\text{SiO}_2$  даже после высокотемпературной обработки сохраняется сферическая форма оксидного композита  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (840).

На рис. 3 можно визуальнo различить две структуры: темный цвет относится к заполненной воздухом полости сферы и пустотам в составе блочного композита, а более светлый — к оксидному каркасу сферических композитов состава  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  или к матрице блочного композита,

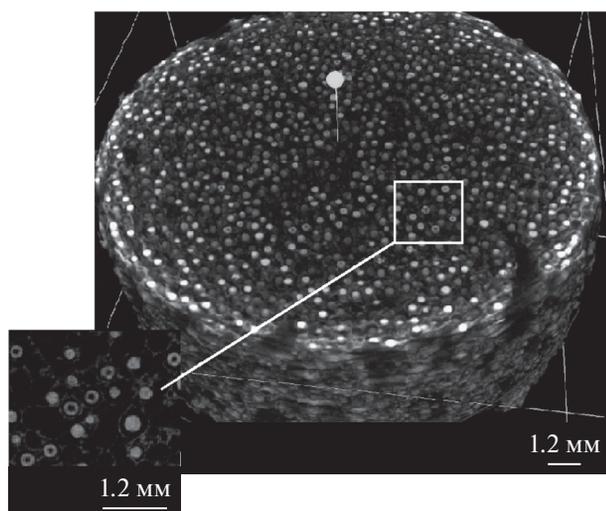


Рис. 3. Сечение блочного композита  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$ .

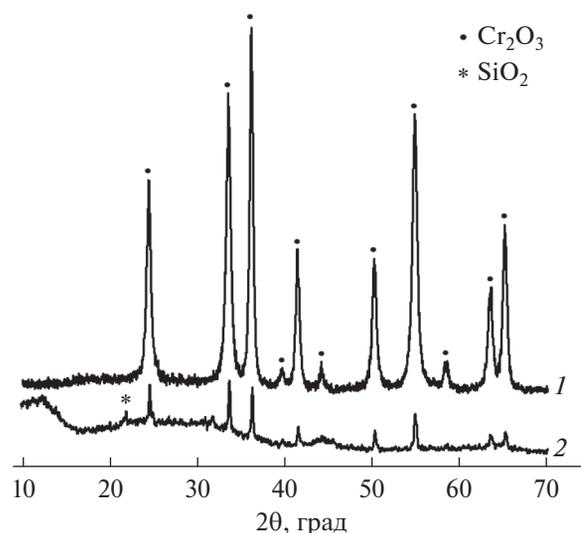


Рис. 4. Рентгенограммы образцов: 1 –  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$ ; 2 –  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$ .

представляющей собой  $\text{SiO}_2$ . Внутренняя часть сферических композитов  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  для большей части зерен имеет полость. Таким образом, после термической обработки образец  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  представляет собой блочный композит с распределенными по всей матрице  $\text{SiO}_2$  полыми сферическими оксидными композитами  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$ .

Фазовый состав полученных образцов  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  и  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  был установлен на основании результатов рентгенофазового анализа, представленных на рис. 4.

Дифрактограмма  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  характеризуется интенсивными и узкими рефлексами, что указывает на высокую кристалличность образца (рис. 4, рентгенограмма 1). В свою очередь, подъем базовой линии в области малых углов рассея-

ния, а также наличие широких диффузных пиков свидетельствует о присутствии в составе образца  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  аморфной фазы диоксида кремния (рис. 4, рентгенограмма 2). На рентгенограммах обоих образцов фиксируются рефлексы при углах отражения  $2\theta$ , равных  $24.4^\circ$ ,  $33.56^\circ$ ,  $36.16^\circ$ ,  $39.67^\circ$ ,  $41.48^\circ$ ,  $44.17^\circ$ ,  $50.24^\circ$ ,  $54.87^\circ$ ,  $58.38^\circ$ ,  $63.42^\circ$  и  $65.09^\circ$  (рис. 4), которые сопоставимы с эталонными данными базы PDF-2 [карта № 00-038-1479] и свидетельствуют о том, что в образцах  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  и  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  имеется фаза оксида хрома(III) со структурой корунда. В образце  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  также зафиксирован рефлекс при  $21.80^\circ$  ( $2\theta$ ), соответствующий кристаллической линии диоксида кремния со структурой кристобалита [карта базы PDF-2 № 00-039-1425] (рис. 4, рентгенограмма 2). Рефлексы, относящиеся к фазе оксида титана(IV), не были определены ни на одной из представленных рентгенограмм (рис. 4). Отсутствие вышеуказанных рефлексов может быть связано с тем, что количество образовавшегося диоксида титана ниже предела обнаружения прибора (менее 5%).

Результаты проведенных качественного и количественного микрорентгеноспектральных анализов показали наличие в образце  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  фазы титана в количестве менее 2 мас. % (табл. 1).

Значения площади удельной поверхности и пористости блочного композита  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  в сравнении с оксидным композитом сферической формы  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  представлены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, площадь удельной поверхности блочного композита  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  в 20 раз выше  $S_{\text{уд}}$  сферических композитов, не зафиксированных в матрице  $\text{SiO}_2$ . Это может быть связано с развитой пористой

Таблица 1. Элементный состав образца  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$

Элемент	Содержание, мас. %
O	68.66
Ti	1.11
Cr	30.23

Таблица 2. Структурные характеристики исследуемых образцов

Образец	$S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	Суммарный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$
$\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$	10.0	0.062
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$	212.2	1.125

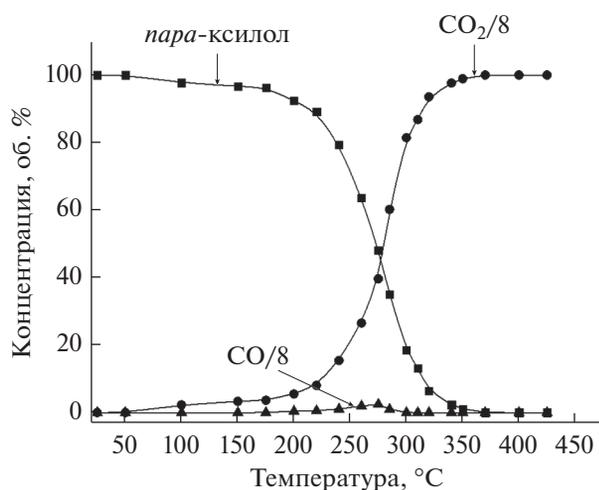


Рис. 5. Зависимость концентрации пара-ксилола и продуктов его окисления на образце  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  от температуры.

структурой кремниевых блоков, что увеличивает удельную поверхность получаемых композитов [19–21]. Образцы  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  также отличаются большим суммарным объемом пор, в 18 раз превышающим этот показатель для  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$ . Форма петли гистерезиса для образца  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  относится к типу С по классификации Де Бэра, что характеризует блочный композит как мезопористый объект, имеющий сфероидальные поры с одинаковым радиусом кругового сечения, но различным радиусом входных отверстий [22]. Такая структура пор подтверждается данными 3D-микротомографии (рис. 3). Согласно расчетам распределения пор по размерам, проведенным на основании данных метода БЭТ, вышеуказанный образец имеет большое количество мезопор с размером в интервалах от 4 до 7 нм и от 10 до 16 нм, а также незначительное число макропор, диаметр которых колеблется в диапазоне от 55 до 60 нм.

Результаты исследования каталитической активности  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  в реакции окисления пара-ксилола представлены на рис. 5.

Как видно из рис. 5, окисление пара-ксилола на образце  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  начинается при  $75^\circ\text{C}$ . В диапазоне температур  $75\text{--}350^\circ\text{C}$  основным продуктом окисления пара-ксилола является оксид углерода(IV). Стоит отметить, что в температурном интервале  $225\text{--}300^\circ\text{C}$  в продуктах окисления в следовых количествах наблюдается оксид углерода(II). Максимальная конверсия пара-ксилола на катализаторе  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  достигается при  $350^\circ\text{C}$  и составляет 100%.

Анализ литературных данных (табл. 3) показал следующее: несмотря на то, что максимальная конверсия в присутствии образцов  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  наблюдается при более высокой температуре по сравнению с катализаторами, содержащими благородные металлы, их себестоимость ниже в результате использования недорогих доступных реагентов. Материал  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  характеризуется каталитической активностью, соизмеримой с таковой для уже известных в настоящее время катализаторов, содержащих d-металлы (Cr, Co, Ni, Mn) (табл. 3), максимальная конверсия ЛОС 90–100% на которых достигается в диапазоне температур  $280\text{--}480^\circ\text{C}$ . Преимуществом предложенного нами способа получения является возможность создавать материалы  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  любой требуемой формы. Таким образом, образцы  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  могут быть рекомендованы в качестве катализаторов в реакторах проточного типа для процессов окисления ЛОС, с перспективой применения их в виде сменных каталитических картриджей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы был получен новый блочный каталитически активный композиционный материал  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$ , представляющий собой матрицу диоксида кремния с распределенными в

Таблица 3. Активность катализаторов окисления ЛОС

Катализатор	ЛОС	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	$T$ , °C	Конверсия, %	Литература
Pt/CeO <sub>2</sub>	Толуол	94.0	300	100	[23]
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	орто-ксилол	290.0	165	100	[24]
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Толуол	74.0	280	90	[25]
Pd/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		65.3	210	90	
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Толуол	—	200–270	97	[26]
MnO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			300–480	97	
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	орто-ксилол	82.0	285	90	[27]
NiO/SiO <sub>2</sub>	Толуол	302.6	300	100	[28]

Прочерк означает отсутствие данных.

ней сферическими оксидными композитами  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Согласно результатам растровой электронной микроскопии, оксидные сферические композиты имеют диаметр 330–400 мкм. Композиционный материал  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  характеризуется значением площади удельной поверхности 212.2 м<sup>2</sup>/г, что в 20 раз превышает этот показатель для сферических композитов, не закрепленных в матрице оксида кремния. Результаты рентгенофазового и микрорентгено-спектрального анализа показали, что сферические композиты  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  представляют собой смесь двух оксидов: оксида хрома(III) и оксида титана(IV). На основании данных 3D-микротомографии установлено, что образец  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  имеет пустоты, связанные между собой каналами, а сферические оксидные композиты  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$ , находящиеся в ячейках кремний оксидной матрицы, характеризуются полостью структурой. Согласно результатам каталитических исследований, полученный композиционный материал  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  может быть использован в качестве катализатора глубокого окисления органических веществ. Конверсия *пара*-ксилола на катализаторе  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(840)$  достигает 100% при 350°C.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы работы выражают особую благодарность научной группе НИ ТГУ под руководством д. т. н., профессора Владимира Ивановича Сырямкина за получение результатов по методу 3D-микротомографии.

### ФИНИНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания № 10.2281.2017/ПЧ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Porsin A.V., Kulikov A.V., Dalyuk I.K., Rogozhnikov V.N., Kochergin V.I. // Chem. Eng. J. 2015. № 15. P. 00226.
2. Zauresh T., Zheksenbaeva S.A., Tungatarova T.S., Baizhumanova E.Sh. // Chem. Eng. Transact. 2015. V. 15. P. 1213.
3. Goodman E.D., Dai Sh., Yang An.-Ch., Wrasman C., Gallo A., Russell S., Adam B., Hoffman S., Jaramillo Th.F., Graham G.W., Pan X., Cargnello M. // ACS Catal. 2017. V. 7. P. 4272.
4. Lokhande S., Doggali P., Rayalu S., Devotta S., Labhsetwar N. // Atmospheric Pollution Res. 2015. V. 5. P. 589.
5. Tidahy H.L., Siffert S., Wyrwalski F., Lamonier J.-F., Aboukais A. // Catal. Today. 2007. V. 119. P. 317.
6. Barbato P.S., Colussi S., Benedetto A.D., Landi G., Lisi L., Llorca J., Trovarelli A. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 24. P. 13039.
7. Baidya T., Murayama T., Bera P., Safonova O.V., Steiger P., Katiyar N.K., Biswas K., Haruta M. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 15256.
8. Albert J.J., Johna F., Ronald M., Arorab A., Sharmab H., Hamilton A., Wessleya J.J. // IJCSE. 2017. V. 5. P. 19.
9. Yim S.D., Nam I.-S. // J. Catal. 2004. V. 221. P. 601.
10. Yim S.D., Chang K.-H., Koh D.J., Nam I.-S., Kim Y.G. // Catal. Today. 2000. V. 63. P. 215.
11. Padilla A.M., Corella J., Toledo J.M. // Appl. Catal. B: Env. 1999. V. 22. P. 107.
12. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 304 с.
13. Бернер М.К., Зарко В.Е., Талавар М.Б. // Физика горения и взрыва. 2013. Т. 49. № 6. С. 3.
14. Лопатин С.А., Цырульников П.Г., Котолевич Ю.С., Микенин П.Е., Писарев Д.А., Загоруйко А.Н. // Катализ в промышленности. 2015. № 3. С. 67.
15. Канцеров М.П., Орлик С.Н., Швеиц А.В. // Катализ в промышленности. 2014. № 1. С. 9.
16. Пат. 2608125 РФ, 2017.
17. Shamsutdinova A.N., Brichkov A.S., Paukshtis E.A., Larina T.V., Cherepanova S.V., Glazneva T.S., Kozik V.V. // Catal. Commun. 2017. V. 89. P. 1.
18. Пат. № 2505800 РФ, 2014.
19. Игнатенкова В.В., Беспалов А.В., Грунский В.Н. // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т. XXIV. № 2. С. 13.
20. Fukumoto S., Nakanishi K., Kanamori K. // New J. Chem. 2015. V. 39. P. 6761.
21. Trogadas P., Nigra M.M., Coppens M.-O. // New J. Chem. 2016. V. 40. P. 4016.
22. Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. М.: Мир, 1969. 452 с.
23. Amereh M., Haghghi M., Estifae P. // Arabian J. Chem. 2018. V. 11. P. 81.
24. Huang Sh., Zhang Ch., He H. // Catal. Today. 2008. V. 139. P. 15.
25. Wu Zh., Deng J., Xie Sh., Yang H., Zhao X., Zhang K., Lin H., Dai H., Guo G. // Micropor. Mesopor. Mater. 2016. V. 224. P. 311.
26. Нестеренко С.С., Овчинникова Е.В., Чумаченко В.А. // Катализ и охрана окружающей среды. 2014. № 4. С. 45.
27. Wang Y., Zhang Ch., Liu F., He H. // Appl. Catal. B: Env. 2013. V. 142. P. 72.
28. Jeong M.-G., Park E.J., Jeong B., Kim D.H., Kim Y.D. // Chem. Eng. J. 2014. V. 237. P. 62.