

ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ОКСИДА МЕДИ (II) **ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

Синтезирована агрегативно устойчивая композиция на основе гидрозоля CuO, пригодная для формирования нанесенных слоев CuO на поверхности различных носителей. Определены условия проведения основных стадий золь-гель процесса, позволяющего получать слои CuO на поверхности микрофильтрационных керамических мембран. Показано, что полученные мембраны проявляют каталитическую активность в реакции жидкофазного окисления фенола, проводимой в мягких условиях.

Введение

В последнее время большой интерес исследователей вызывает мембранный катализ. Среди основных типов каталитических мембранных реакторов (КМР), в которых мембрана может обладать или не обладать каталитической активностью, выделяют «экстрактор» (мембрана используется для селективного отвода продуктов реакции [1, 2]) и «диспергатор» или «распределитель» (мембрана используется для контролируемого подвода какого-либо реагента к слою катализатора [3]). Еще одной разновидностью КМР являются мембранные контакторы [4-7], в этом случае реагенты поступают с разных сторон мембраны (чаще всего это жидкая и газовая фазы), а реакция протекает на ее поверхности (каталитически активная твердая фаза).

Существует несколько основных вариантов конструкционного исполнения мембранных реакторов (рис. 1). Различают реакторы с каталитически активными и каталитически инертными мембранами. На наш взгляд наиболее интересным представляется вариант нанесения тонкого каталитически активного слоя на инертную подложку, что позволит достичь экономической выгоды как за

О.В. Яровая*,
кандидат химических наук, доцент кафедры коллоидной химии, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

А.Г. Калмыков,
аспирант факультета естественных наук, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева



счет снижения количества используемого катализатора, так и за счет упрощения конструкции реактора.

Одним из перспективных направлений применения мембранных контакторов является каталитическая очистка сточных вод с использованием жидкофазной реакции окисления органических соединений. Для проведения каталитических процессов традиционно применяются реакторы, рассчитанные на работу при высоких давлениях и температурах. В частности, значения температур часто достигают 150-300 °С, а используемые давления могут составлять до 20 МПа [8, 9]. Использование же мембранных контакторов позволяет проводить окисление органических соединений в мягких условиях (температура от 20 до 100 °С), применять в качестве окислителя кислород воздуха при отсутствии напорного корпуса (воздух пода-

* Адрес для корреспонденции: Y_O_V@yahoo.com

ется внутрь трубчатой керамической мембраны). Немаловажное значение имеет тот факт, что конструкционные особенности контактора создают возможность проводить очистку воды от органических загрязнений непосредственно в водоёмах. Это открывает перспективы для решения проблемы загрязнения водоемов, связанной с разлитием больших объемов органических веществ и попаданием их в мировой бассейн вследствие аварий.

В настоящей работе в качестве каталитически активного компонента использован оксид меди (II). Это обусловлено тем, что кислородсодержащие соединения меди и композиции на их основе являются распространенными катализаторами различных реакций окисления [10]. По сравнению с наиболее часто используемыми и эффективными катализаторами, которыми являются металлы платиновой группы, катализаторы на основе кислородсодержащих соединений меди имеют гораздо меньшую себестоимость.

Для получения каталитически активных мембран был применен золь-гель метод, основанный на формировании слоев катализатора на поверхности керамической инертной подложки при использовании агрегативно устойчивых водных дисперсий наночастиц (гидрозолей) каталитически активного компонента.

Цель данной работы заключалась в разработке основных стадий золь-гель процесса получения каталитически активных керамических мембран с нанесёнными слоями оксида меди (II).

М.С. Анисимова,
выпускница
факультета
технологий
неорганических
и функциональных
материалов, ФГБОУ
ВПО Российский
химико-
технологический
университет
им. Д.И. Менделеева

В.В. Назаров,
доктор химических
наук, профессор,
заведующий кафедры
коллоидной химии,
ФГБОУ ВПО
Российский химико-
технологический
университет
им. Д.И. Менделеева

Материалы и методы исследования

Синтез гидрозоля CuO осуществлялся по методике, описанной в работе [11]. В качестве стабилизирующего агента использовалась гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ) марки НАТРОСОЛ 250 ННХ Pharm R 1736. Для получения стабилизированных гидрозолей необходимое количество ГЭЦ добавляли в ранее приготовленные гидрозоли CuO. ГЭЦ вводили в виде 1 мас. % водного раствора при интенсивном перемешивании.

Концентрацию дисперсной фазы гидрозолей в пересчёте на [CuO] устанавливали термogravиметрическим методом, прокаливая сухой остаток при 600 °С. Электрофоретическую подвижность измеряли методом макроэлектрофореза с подвижной границей [12]; в качестве контактной жидкости использовали дисперсионную среду, полученную ультрафильтрацией гидрозоля. Измерения эффективной вязкости растворов ГЭЦ и стабилизированных гидрозолей проводили с помощью ротационного вискозиметра «Реотест-2». Диапазон скоростей деформации составлял 3-1312 с⁻¹ [13]. Размеры и форма частиц стабилизированных гидрозолей определялись на основании анализа микрофотографий частиц, которые были получены на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912AB OMEGA фирмы «Carl Zeiss» в ЦКП МГУ «Просвечивающая электронная микроскопия».

В качестве подложек для нанесения слоев на основе CuO использовали пористые трубчатые керамические мембраны с микрофильтрационным слоем (ТУ 5754-001-02066492-01) [14]. Слои наносили на внешнюю поверхность пористой подложки методом погружения. Время погружения варьировали от 10 до 300 с, извлечение подложки из гидрозолей и композиций проводили со скоростью 5 см/с. Нанесенные слои высушивали при 20 °С, после чего мембраны подвергали термообработке по заданным режимам, которые выбирали на основании данных термического анализа ксерогелей, полученных сушкой нестабилизированных и стабилизированных гидрозолей при 20 °С. Режим термообработки для мембран с нанесенными слоями, полученными при использовании нестабилизированных гидрозолей, включал в себя нагрев со скоростью 1 °С/мин, выдержку в течение 1 ч при температурах 80 °С и 340 °С, дальнейший подъем температуры со скоростью 5 °С/мин до 750 °С и выдержку 2 ч при этой температуре, медленное охлаждение (1 °С/мин) готовой мембраны до температуры 25 °С. Режим термообра-



Рис. 1. Различные варианты конструкции мембранных реакторов.

ботки мембран с нанесенными слоями, полученными при использовании композиций на основе стабилизированных гидрозолей, включал в себя нагрев со скоростью 1 °С/мин, выдержку в течение 1 ч при температурах 80 °С, 250 °С и 380 °С, последующий подъем температуры со скоростью 5 °С/мин до 750 °С и выдержку при этой температуре в течение 2 ч, затем медленное охлаждение мембраны до комнатной температуры.

Образцы мембран с селективным слоем исследовали с помощью сканирующего микроскопа «JOEL jsm-6480LV» с комбинированной системой рентгеноспектрального микроанализа в Лаборатории локальных методов исследования веществ МГУ. Размер сквозных пор определяли методом пузырька [15]. Распределение пор по размерам получали методом ртутной порометрии на приборе «Поромер ПА-3М» конструкции Плаченова, Ленинградский политехнический институт. Диапазон рабочего давления составлял от 10^{-3} мм. рт. ст. до 1000 атм.

Определение фазового состава слоя проводили с помощью дифрактометра «Rigaku D/

Ключевые слова:

оксид меди (II), гидрозоль, стабилизация, золь-гель метод, композиционные мембраны, каталитическое окисление, медь (II)

МАХ 2500» (Япония) с CuK α -излучением. Идентификацию фаз, входящих в состав исследуемых объектов, проводили в соответствии с данными картотеки JCPDS.

Каталитические свойства полученных мембран исследовали в реакции жидкофазного окисления фенола. Испытания проводили в реакторе, схематичное изображение которого представлено на *рис. 2*. Водный раствор фенола помещали в реактор 1 и погружали в него исследуемый образец мембраны 2. Воздух подавался внутрь загерметизированного с торца исследуемого образца 2 из баллона 3. Расход воздуха, подаваемого в реактор, регулировали с помощью регулировочных вентилей 4, 5, а измеряли газовым ротаметром 6 марки РМ-0,04ГУЗ. Отбор проб жидкости проводили через патрубок 8 каждые 15-20 мин. Нагрев реакционной смеси проводили до 98 °С. Для поддержания постоянного объема реакционной смеси использовали обратный холодильник 9, охлаждаемый водопроводной водой.

Концентрацию фенола определяли спектрофотометрическим методом, основанным на получении окрашенного комплекса фенола с 4-аминоантипирином в присутствии калия железосинеродистого [16]. Оптическую плотность образцов измеряли на приборе марки «SPECORD UV-VIS M400» в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя, равной 10 мм. Во всех экспериментах исходная концентрация фенола составляла 0,1 г/л, объем реакционной смеси 1000 мл, время проведения катализа от 120 до 240 мин, рабочая температура 98 °С. Расход воздуха составлял $1,8 \cdot 10^{-6}$ м³/с, подачу начинали после стабилизации температурного режима в реакторе (примерно через 60 мин после начала нагрева).

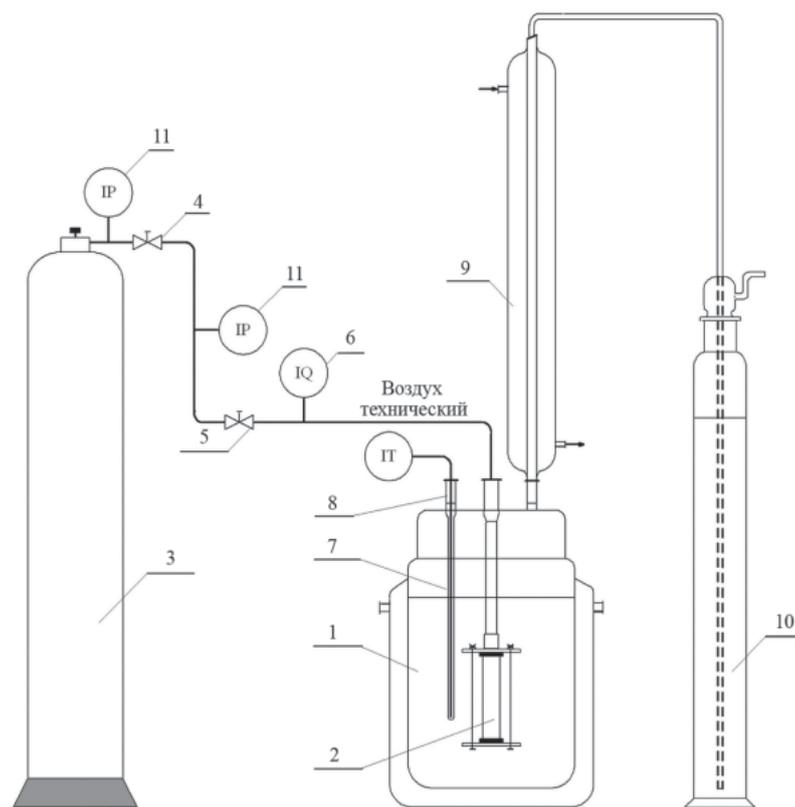


Рис. 2. Принципиальная схема лабораторной установки каталитического окисления фенола в водном растворе: 1 – реактор; 2 – мембрана; 3 – баллон с воздухом; 4, 5 – регулировочные вентили; 6 – ротаметр для измерения расхода воздуха; 8 – патрубок для отбора проб; 9 – обратный холодильник; 10 – склянка Дрекселя; 11, 12 – приборы измерения давления в баллоне и на линии подачи воздуха в реактор, соответственно.

Результаты и их обсуждение

Для получения каталитически активного слоя CuO на внешней поверхности трубчатых керамических мембран использовался метод погружения, который заключается в погружении мембраны (подложки) на фиксированное время в композицию с ее последующим извлечением с определенной скоростью. После извлечения мембраны на ее поверхности формируется влажный слой из композиции, содержащей наночастицы. При сушке влажного слоя происходит удаление растворителя и формирование слоя из твердых частиц. Дальнейшая термообработка приводит к спеканию частиц, что позволяет получить прочный нанесенный слой с определенной пористой

Таблица 1

Основные коллоидно-химические свойства гидрозолей оксида меди (II)

Свойство	Нестабили- зированный гидрозоль	Стабилизи- рованный гидрозоль
Концентрация гидрозоля, мас. % по CuO	0,182	0,146
pH дисперсионной среды свежеприготовленных гидрозолей	6,6-6,9	6,6-6,9
Интервал pH сохранения агрегатив- ной устойчивости гидрозолей	6,60-7,35	6,5-9,0
Эффективная вязкость гидрозолей, мПа·с, (при скорости деформации 729 с ⁻¹)	1	7-8
Средний гидродинамический ради- ус частиц дисперсной фазы, нм	80-90	90-100
Электрокинетический потенциал частиц дисперсной фазы, мВ	+ (35-38)	+(30-35)
Порог быстрой коагуляции в присутствии нитрата натрия	28 ммоль/л	>1,5 моль/л
Порог быстрой коагуляции в присутствии сульфата натрия	0,04 ммоль/л	>0,6 моль/л

структурой. Характеристики пористой структуры зависят от свойств композиции (состава композиции, размера частиц, концентрации дисперсной фазы, агрегативной устойчивости системы) и от параметров нанесения, сушки и термообработки.

Гидрозоли CuO получали пептизацией кислородсодержащих соединений меди в присутствии азотной кислоты. Подробно методика синтеза изложена в работе [11]. Синтезированные гидрозоли представляли собой темно-коричневые опалесцирующие жидкости с концентрацией дисперсной фазы 0,15–0,18 мас. % в пересчете на [CuO]. Основные коллоидно-химические свойства гидрозолей приведены в *табл. 1*.

В качестве подложки использовали трубчатые керамические микрофильтрационные мембраны со средним размером пор 1-3 мкм. Согласно данным ртутной порометрии, метода пузырька и электронной микроскопии, в подложках также присутствуют дефекты размером до 10 мкм. Микрофотография внешней поверхности такой подложки приведена на *рис. 3*.

Предварительными экспериментами было показано, что нанесение слоев методом погружения из исходных гидрозолей неэффективно, так как за одно нанесение не удается получить слой, полностью закрывающий поверхность. Это объясняется влиянием

двух факторов: незначительной концентрацией дисперсной фазы и малой толщиной влажного слоя, формирующегося на поверхности подложки после ее извлечения из гидрозоля. Малая толщина, в свою очередь, обусловлена низкой вязкостью гидрозоля CuO (*табл. 1*). Кроме того, в процессе нанесения композиции жидкость заполняет поры за счет капиллярных сил, что приводит к инфильтрации частиц гидрозоля в верхний слой подложки на глубину до 100 мкм (*рис. 4*).

Была сделана попытка увеличить концентрацию дисперсной фазы гидрозоля методами упаривания и ультрафильтрации. Проведенные эксперименты показали, что агрегативная устойчивость гидрозолей CuO недостаточна для существенного повышения их концентрации. Для повышения агрегативной устойчивости в золь вводили стабилизатор, в качестве которого была использована ГЭЦ. Этот полимер успешно используется не только в качестве стабилизатора водных дисперсий, но и в качестве добавки в композиции при получении ультрафильтрационных мембран [1].

Для определения минимальной концентрации ГЭЦ, достаточной для стабилизации гидрозоля CuO, были приготовлены гидрозоли с содержанием ГЭЦ от 0,05 до 0,50 мас.%. Концентрация стабилизированных гидрозолей составляла 0,09 мас. % в пересчете на [CuO], величина pH равнялась 6,8. Проведенные эксперименты показали, что для стабилизации гидрозолей необходимо введение не менее 0,15 мас. % ГЭЦ, при этом равновесие в приготовленных системах

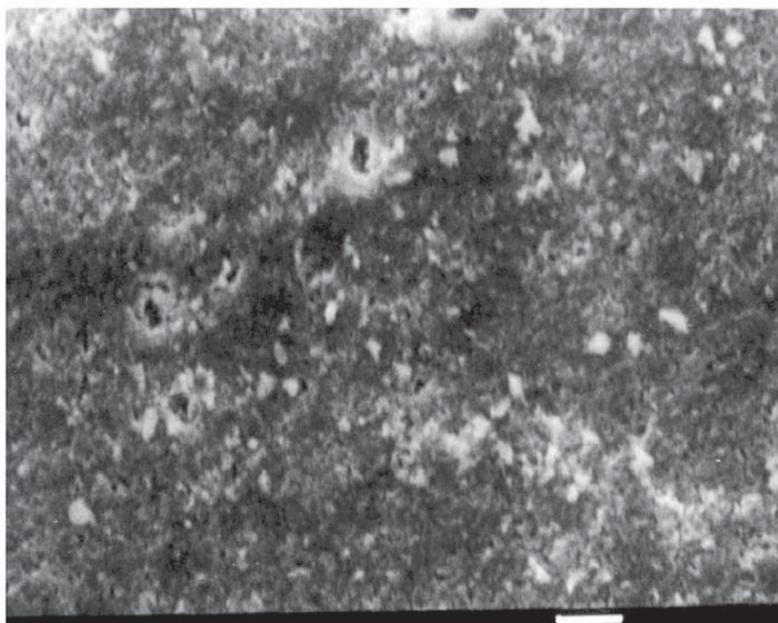


Рис. 3. Микрофотография поверхности подложки, маркер 10 мкм.

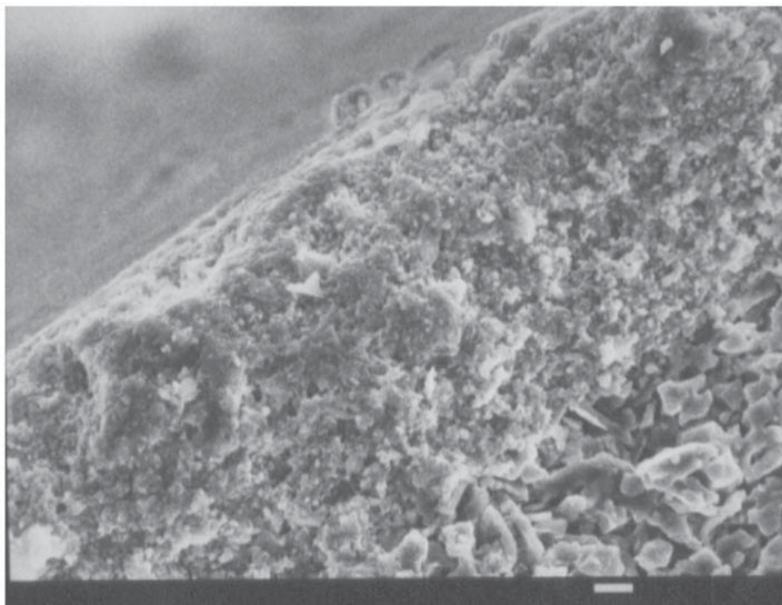


Рис. 4. Микрофотография поперечного среза мембраны с инфильтрованными частицами оксида меди (II), маркер 10 мкм.

наступает через 3 сут. Вероятно, это связано с тем, что адсорбционный слой образуется из макромолекул и для формирования его равновесной структуры требуется достаточно длительное время. Для дальнейших исследований была выбрана концентрация стабилизатора 0,2 мас. % ГЭЦ.

Определение влияния величины pH на агрегативную устойчивость композиций (золей с добавкой полимера) проводили турбидиметрическим методом. После введения ГЭЦ (концентрация 0,2 мас. %) гидрозоль выдерживали в течение 85 ч для того, чтобы прошла стабилизация частиц дисперсной фазы. Суммарная концентрация гидрозоля составляла 0,09 мас. %, величину pH регулировали добавками растворов HNO_3 , NaOH и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Проведенные эксперименты показали, что интервал pH, в котором стабилизированный гидрозоль сохраняет свою агрегативную устойчивость, составляет от 6,50 до 9,00. При уменьшении величины pH ниже 6,5 единиц наблюдается растворение частиц CuO . В области величин pH больше 9 единиц остаточные ионы меди, которые находятся в дисперсионной среде, гидролизуются с образованием нерастворимого соединения $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Следует упомянуть о том, что несмотря на образование частиц новой фазы в интервале pH от 9,0 до 9,5 в системе не наблюдается фазового расслоения в течение нескольких недель. При повышении величины pH выше 9,5 гидрозоль теряет свою агрегативную устойчивость.

Таким образом, в отличие от нестабилизированного гидрозоля, который агрегативно

устойчив при величинах pH 6,6–6,9, интервал pH для стабилизированного гидрозоля существенно шире, и составляет 5,5–9,5 единиц.

Методом макроэлектрофореза также была проведена оценка электрокинетического потенциала частиц дисперсной фазы стабилизированных гидрозолей. Проведенные измерения показали, что частицы дисперсной фазы заряжены положительно, значения электрокинетического потенциала незначительно отличаются от значений ζ -потенциала частиц нестабилизированного гидрозоля и составляют 30–35 мВ (табл. 1).

Для сравнения агрегативной устойчивости стабилизированных и нестабилизированных гидрозолей была предпринята попытка определить пороги быстрой коагуляции стабилизированных гидрозолей в присутствии различных электролитов. Для определения порогов быстрой коагуляции использовались растворы электролитов различных концентраций, содержащие 0,2 мас. % ГЭЦ. Но определить пороги быстрой коагуляции не удалось, так как стабилизированные гидрозоли обладают высокой агрегативной устойчивостью в присутствии исследованных электролитов. В частности, при концентрации 1,5 моль/л нитрата натрия и 0,6 моль/л сульфата натрия композиции сохраняли свою агрегативную устойчивость в течение нескольких месяцев. При повышении концентрации нитрата натрия до 2,0 моль/л, а сульфата натрия до 1,0 моль/л образование осадка в стабилизированных гидрозолях наблюдалось только через 2–3 недели.

Адсорбция макромолекул ГЭЦ на поверхности частиц золей препятствует их электролитной коагуляции (стерическая стабилизация), о чем свидетельствует расширение интервала pH, в котором гидрозоли сохраняют свою агрегативную устойчивость, и отсутствие быстрой коагуляции даже при высоких концентрациях электролитов типа 1:1 и 1:2 (табл. 1).

Одними из важнейших характеристик стабилизированных гидрозолей и композиций на их основе являются их реологические свойства. Для их определения были приготовлены гидрозоли с концентрацией ГЭЦ от 0,05 до 0,50 мас. %, при этом концентрация гидрозолей в пересчете на $[\text{CuO}]$ составляла 0,09 мас. %. Результаты измерений приведены на рис. 5 в форме зависимости эффективной вязкости золей от величины напряжения сдвига. Как видно из этого рисунка, стабилизированные гидрозоли являются неньютоновскими жидкостями с легко разрушающейся при воздействии нагрузок структурой. При этом эффективная вязкость

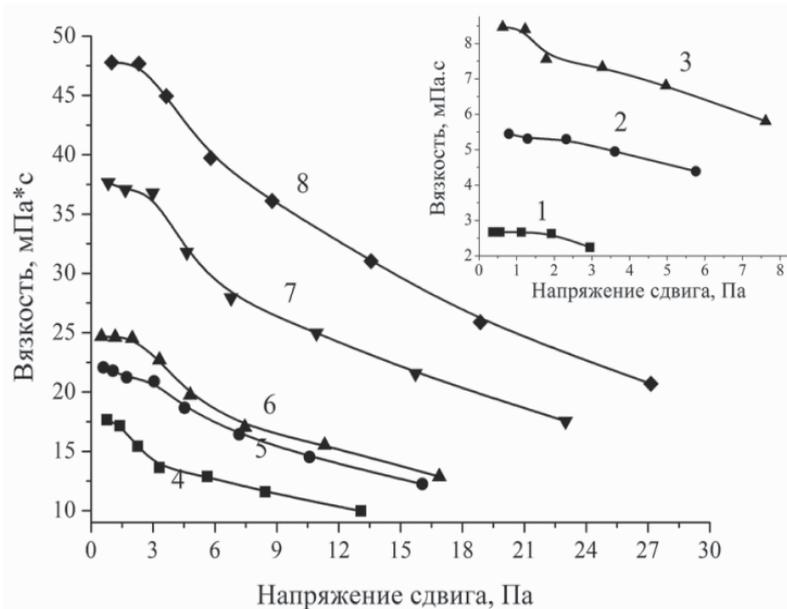


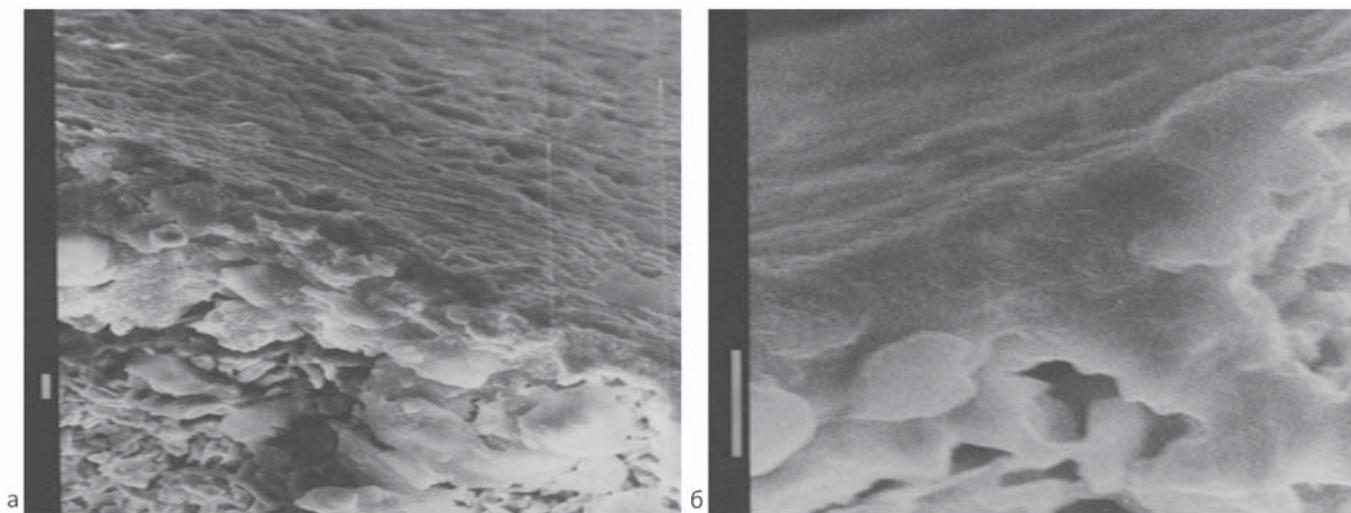
Рис. 5. Зависимости эффективной вязкости стабилизированных гидрозолей от напряжения сдвига. $[\text{CuO}] = 0,09$ мас. %, $\text{pH} = 6,8$. СГЭЦ = (1) – 0,05 мас. %; (2) – 0,15 мас. %; (3) – 0,20 мас. %; (4) – 0,30 мас. %; (5) – 0,35 мас. %; (6) – 0,40 мас. %; (7) – 0,45 мас. %; (8) – 0,50 мас. %.

исследованных гидрозолей лежит в диапазоне от 2 до 47 мПа·с (при скорости деформации 3 с^{-1}) в зависимости от содержания ГЭЦ. Приготовленные композиции с концентрацией ГЭЦ от 0,2 до 0,5 мас. % были использованы для нанесения слоев на поверхность микрофильтрационных мембран методом погружения. Полученные результаты показали, что с повышением вязкости толщина нанесенного влажного слоя повышается, однако получить слой, полностью закрывающий поверхность подложки после однократного нанесения, не удалось. Вероятно, это связано с тем, что концентрация частиц дисперсной фазы в стабилизированном гидрозоле недостаточна.

Получить бездефектные слои удалось, проводя не менее трех последовательных нанесений при использовании стабилизированных гидрозолей с концентрацией ГЭЦ 0,4 мас. % (рис. 6 а). Как видно из представленных микрофотографий, после трехкратного нанесения композиции толщина слоя после прокалки составляет 9–12 мкм. Однако, при этом поверхность слоя довольно неоднородная, а толщина слоя неравномерная. Толщина слоя, полученного после четырехкратного нанесения (рис. 6 б) составляет 10–15 мкм. При этом нанесение четвертого слоя позволяет получить мембраны с более однородной поверхностью и равномерной толщиной слоя CuO .

Следует отметить, что гидрозоли, стабилизированные 0,2 мас. % ГЭЦ, сохраняют свою агрегативную устойчивость в течение нескольких месяцев (до полугода и больше). Для повышения концентрации этих золей они были подвергнуты выпариванию, которое проводили при атмосферном давлении и температуре 80–90 °С. Было установлено, что при длительной выдержке в этих условиях стабилизированные гидрозоли не теряют своей агрегативной устойчивости. Из исходного объема стабилизированного гидрозоля удаляли до 50 % об. воды. Для снижения концентрации полимера в сконцентрированном золе по мере упаривания воды в него добавляли нестабилизированный гидрозоль. Концентрирование стабилизированных гидрозолей позволило получить композицию с концентрацией оксида меди 0,46 мас. %. Для определения концентрации ГЭЦ в конечной композиции были измерены реологические

Рис. 6. Микрофотографии поперечного среза мембран после трёхкратного (а) и четырёхкратного (б) нанесения композиций с концентрацией ГЭЦ 0,4 мас. %, маркер 10 мкм.



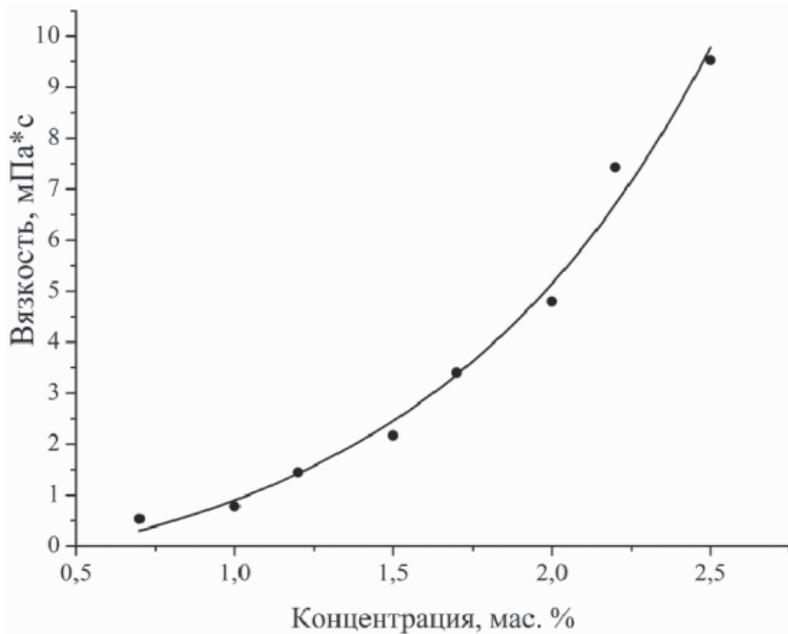


Рис. 7. Зависимость вязкости от концентрации водных растворов ГЭЦ при скорости деформации $437,4 \text{ с}^{-1}$.

кривые для водных растворов ГЭЦ в диапазоне от 0,2 до 3,0 мас. %, которые были использованы в качестве калибровочных (в рассматриваемых условиях вклад частиц дисперсной фазы в вязкость композиции пренебрежимо мал). На *рис. 7* представлена зависимость эффективной вязкости водных растворов от концентрации ГЭЦ при скорости деформации $437,4 \text{ с}^{-1}$. Сравнение с вязкостью концентрированного золя, измеренной в аналогичных условиях, показало, что он содержит порядка 1 мас. % ГЭЦ.

С целью изучения влияния времени контакта подложки с концентрированной композицией (0,46 мас. % в пересчёте на $[\text{CuO}]$) на характеристики нанесенного слоя были приготовлены образцы при различном времени контакта (от 10 до 300 с), и определена масса нанесенного слоя CuO на каждой из полученных мембран (*рис. 8*). Как видно из этого рисунка, масса нанесенного слоя возрастает при увеличении времени контакта примерно до 75 с, а затем практически не изменяется. В дальнейшем, нанесенные слои получали при времени контакта, равном 90 с, которого достаточно для получения воспроизводимых результатов.

Исследования полученных образцов показали, что в этом случае однократного нанесения достаточно для того, чтобы получить слой, полностью закрывающий внешнюю поверхность исходной подложки (*рис. 9 а, б*). Микрофотографии мембран после двукратного нанесения представлены на *рис. 9 в, г*. Некоторые свойства полученных мембран приведены в табл. 2. Из полученных данных

следует, что повторное нанесение той же композиции только повышает толщину нанесенного слоя и закрывает крупные дефекты, но существенно не влияет на размер пор нанесённого слоя.

Для испытаний на каталитическую активность были подготовлены образцы мембран, полученные двумя, тремя и четырьмя последовательными нанесениями концентрированной композиции. По данным ртутной порометрии удельная поверхность слоя CuO , полученного четырехкратным нанесением, составляет 6,5-6,6 м²/г.

Каталитические свойства полученных мембран исследовались в отношении реакции жидкофазного окисления фенола. Следует отметить, что в данной работе подбор оптимальных условий проведения реакции не осуществлялся, была проведена только оценка каталитической активности полученных мембран.

Проведенные эксперименты показали, что подложки без нанесенного слоя CuO не обладают каталитической активностью в данных условиях. При использовании мембран с нанесенным слоем CuO концентрация фенола в реакционной смеси снижалась. На *рис. 10* в качестве примера приведена зависимость конверсии фенола от времени проведения реакции при использовании мембраны с четырьмя нанесёнными слоями CuO . До момента подачи воздуха в реактор конверсия фенола не превышает 2–3 %, в дальнейшем конверсия увеличивается и через два часа каталитического окисления в исследуемых условиях достигает 30 %. Очевидно, что в этих условиях повышение степени конверсии возможно за счет увеличения соотно-

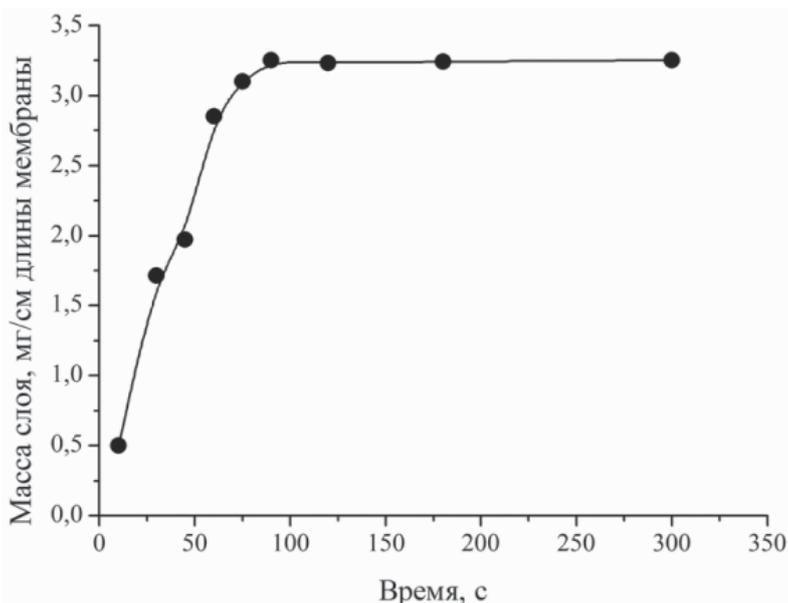


Рис. 8. Зависимость массы нанесенного слоя CuO от времени контакта подложки с концентрированной композицией.

Таблица 2

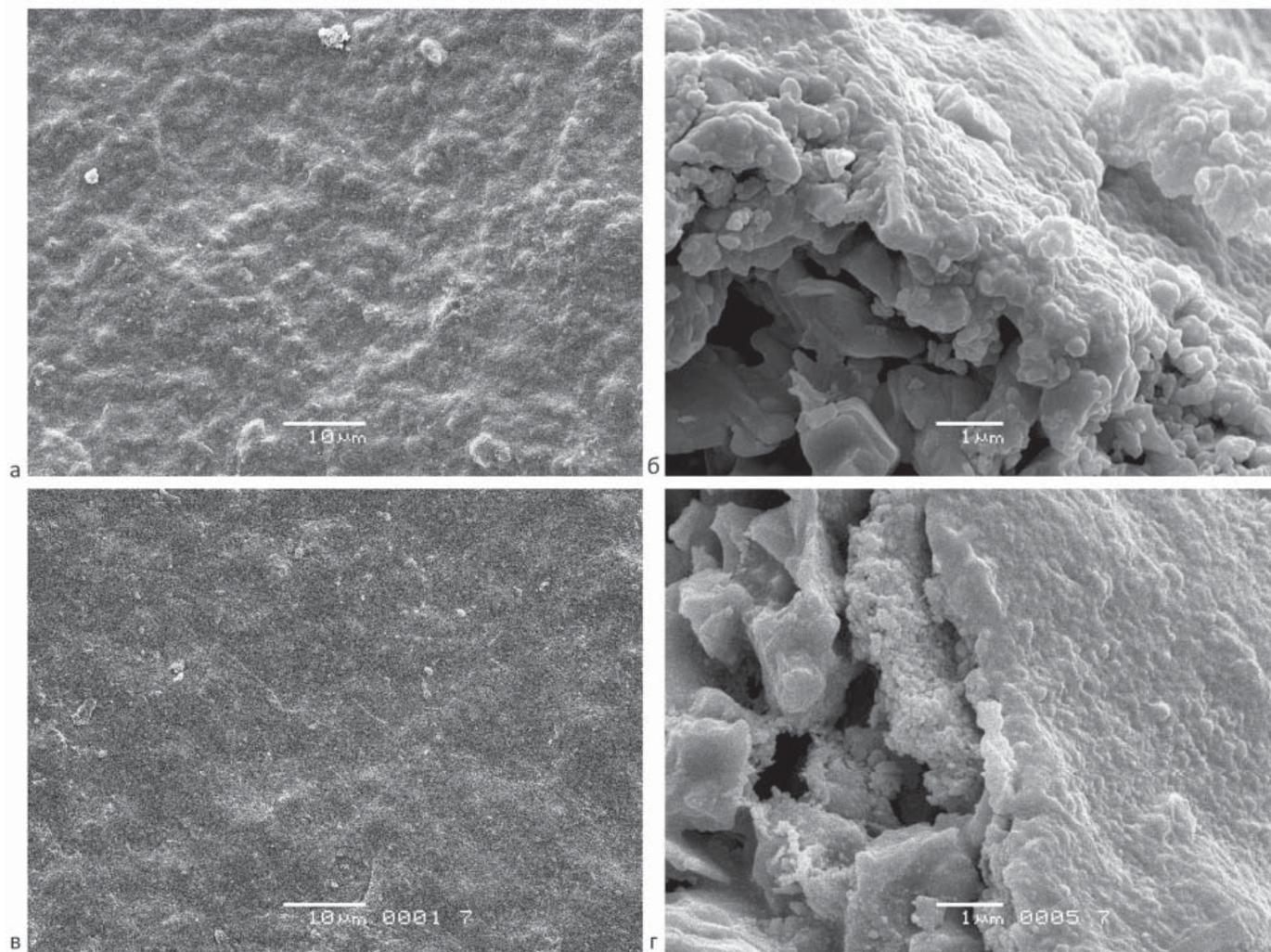
Характеристики мембран с 1 и 2 слоями CuO, нанесённым из концентрированной композиции (0,46 мас. % по [CuO])

Характеристика	Мембрана с 1 слоем CuO	Мембрана с 2 слоями CuO
Максимальный размер сквозных пор, мкм	1,05	0,95
Наивероятнейший размер сквозных пор, мкм	<0,5	<0,4
Толщина слоя, мкм	0,45	0,90

шения между рабочей поверхностью мембраны и объемом обрабатываемого раствора.

Таким образом, в результате исследований были определены условия проведения основных стадий золь-гель процесса получения бездефектных нанесенных слоёв на основе CuO на поверхности пористых керамических подложек. Установлено, что полученные мембраны являются каталитически

Рис. 9. Микрофотографии мембран со слоями после однократного (а – поверхность, б – поперечный срез) и двукратного нанесения (в – поверхность, г – поперечный срез).



активными в реакции жидкофазного окисления фенола, проводимой в мягких условиях. Работа выполнена при финансовой поддержке аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы 2009-2011» (проект РНП 2.1.1/9317).

Литература

1. Burggraaf A.G. Fundamentals of inorganic membrane science and technology / A.G. Burggraaf, L. Cot. Amsterdam: Elsevier, 1996. 690 p.
2. Van Dyk L. Comparison of microporous MFI and dense Pd membrane performances in an extractor-type CMR / L. van Dyk, S. Miachon, L. Lorenzen, M. Torres, K. Fiety, J.-A. Dalmon // Catalysis Today. 2003. № 82. P. 167–177.
3. Schäfer R. Comparison of different catalysts in the membrane-supported dehydrogenation of propane / R. Schäfer, M. Noacka, P. Kölsch, M. Stöhr, J. Caro // Catalysis Today. 2003. № 82. P. 15–23.
4. Miachon S. Comparison of a contactor catalytic membrane reactor with a conventional reactor: example of wet air oxidation / S. Miachon, V. Perez, G. Crehan, E. Torp, H. Ræder,

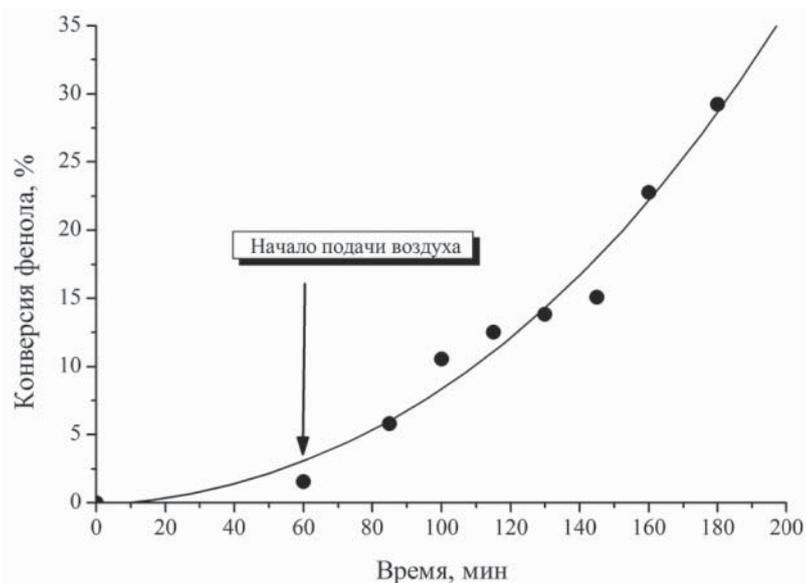


Рис. 10. Конверсия фенола на мембране с четырьмя нанесёнными слоями CuO в зависимости от времени проведения процесса каталитического окисления.

R. Bredesen, J.-A. Dalmon // *Catalysis Today*. 2003. № 82. P. 75–81.

5. Dalmon J.-A. Oxidation in catalytic membrane reactors / J.-A. Dalmon, A. Cruz-López, D. Farrusseng, N. Guilhaume, E. Iojoiu, J.-C. Jalibert, S. Miachon, C. Mirodatos, A. Pantazidis, M. Rebeilleau-Dassonneville, Y. Schuurman, A. C. van Veen // *Applied Catalysis A: General*. 2007. № 325. P. 198–204.

6. Vospernika M. Performance of catalytic membrane reactor in multiphase reactions / M. Vospernika, A. Pintar, G. Berčič, J. Levec, J. Walmsley, H. Raeder, E.E. Iojoiu, S. Miachon, J.-A. Dalmon // *Chemical Engineering Science*. 2004. № 59. P. 5363–5372.

7. Iojoiu E. E. Catalytic membrane structure influence on the pressure effects in an interfacial contactor catalytic membrane reactor

applied to wet air oxidation / E.E. Iojoiu, J.C. Walmsley, H. Raeder, S. Miachon, J.-A. Dalmon // *Catalysis Today*. 2005. № 104. P. 329–335.

8. Saravanan P. Growth kinetics of an indigenous mixed microbial consortium during phenol degradation in a batch reactor / P. Saravanan, K. Pakshirajan, P. Saha // *Bioresource Technology*. 2008. № 99. P. 205–209.

9. Vidya Shetty K. Biological phenol removal using immobilized cells in a pulsed plate bioreactor: Effect of dilution rate and influent phenol concentration / K. Vidya Shetty, R. Ramanjaneyulu, G. Srinikethan // *Journal of Hazardous Materials*. 2007. № 149. P. 452–459.

10. Ertl G. Handbook of Heterogeneous Catalysis: in 8 Vol. / Edited by G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp. 2nd Ed. New York City: Wiley, 2008. 4270 p.

11. Яровая О.В. Синтез гидрозолей оксида меди (II) // О.В. Яровая, К.И. Киенская, В.В. Назаров // *Коллоидный журнал*. 2011. Т. 73. № 2. С. 279–285.

12. Назаров В.В. Практикум и задачник по коллоидной химии. Под ред. В.В. Назарова, А.С. Гродского / М: ИКЦ «Академкнига», 2007. 372 с.

13. Ким В.Е. Практикум по технологии косметических средств. Коллоидная химия поверхностно-активных веществ и полимеров. Под ред. Е.В. Кима, А.С. Гродского / М: Топ-Книга, 2003. 144 с.

14. Официальный сайт фирмы НПК Генос, режим доступа: <http://www.genos.ru>, свободный.

15. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М: «Мир», 1999. 513 с.

16. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater/ 14th Edition, Method 510 through 510 C. 1975. P. 574–581.

O.V. Yarovaya, A.G. Kalmykov, M.S. Anisimova, V.V. Nazarov

PREPARATION OF CATALYTICALLY ACTIVE MEMBRANES BASED ON COPPER OXIDE (II) SOL-GEL METHOD

Aggregate stable composition based on hydrosol CuO has been synthesized, it is suitable for the formation of CuO layers deposited on the surface of various media. The conditions of the main stages of the sol-gel process, which allows to obtain

layers of CuO on the surface of ceramic microfiltration membranes are determined. The membranes are shown to exhibit catalytic activity in liquid-phase reaction of phenol oxidation, which is carried out under mild conditions.

Key words: copper oxide (II), hydrosol, stabilized, sol-gel method, composite membranes, catalytic oxidation