

ХИМИЯ НЕФТИ И ОРГАНИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ

УДК 03. 222; 03. 440

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СИСТЕМЫ TiO_2/CuO В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ CO

Э.А. Караханов, С.В. Кардашев, Л.Л. Мешков, С.Н. Нестеренко

(кафедра химии нефти и органического катализа)

В работе приведены результаты исследований фотокаталитической активности системы TiO_2/CuO в реакции окисления CO. Установлено, что модифицирование двуокиси титана оксидом меди (в количестве 1 мас.%) приводит к резкому повышению ее каталитической активности. При содержании CuO около 5 мас.% активность катализатора достигает максимума. Облучение образцов катализатора светом УФ-диапазона оказывает на систему активирующее воздействие: активность возрастает на 20 – 30 %. Предполагается, что этот эффект связан с наличием у допированного TiO_2 полупроводниковых свойств. Приводится возможный механизм происходящих фото-химических процессов.

Очистка газовых выбросов автотранспорта и промышленных предприятий от углеводородов, оксидов азота и монооксида углерода является актуальной проблемой современной экологии. Стремительный рост парка транспортных средств в последние годы привел к тому, что продукты сгорания автомобильных топлив стали одним из наиболее существенных источников загрязнения атмосферы в большинстве стран мира.

Самым токсичным компонентом газовых выбросов автомобилей является монооксид углерода. В большинстве крупных городов на долю автотранспорта приходится 85 – 97% всех выбросов CO, а концентрация последнего в отработанных газах может достигать (без системы каталитического дожигания) 7 об. %.

На сегодняшний день наиболее приемлемым вариантом решения данной проблемы является гетерогенно-каталитический “дожиг” вредных выбросов. Выпускаемые промышленностью нейтрализаторы на основе металлов платиновой группы достаточно эффективны, но чрезвычайно дороги, к тому же запас этих металлов ограничен. Поэтому задача создания катализаторов нейтрализации газовых выбросов, не содержащих драгоценных металлов [1], является очень важной.

До сравнительно недавнего времени двуокись титана рассматривали исключительно как инертный материал, обладающий большой удельной поверхностью. Однако в последние годы все большее внимание исследователей стали привлекать уникальные сочетания структурных особенностей двуокиси титана, существующей в виде двух устойчивых модификаций (рутила и анатаза),

с наличием у нее полупроводниковых свойств. В настоящее время TiO_2 применяется в химической промышленности как активный структурный компонент различных каталитических систем, используемых в таких важных процессах как окисление, изомеризация, дегидрирование и др.

Экспериментальная часть

В настоящей работе в качестве исходного вещества для приготовления катализаторов использован тетрабутоксид титана (ТБТ). Синтез образцов осуществляли по следующей методике. К раствору ТБТ в *n*-бутаноле при интенсивном перемешивании по каплям добавляли смесь воды и *n*-бутанола. Соотношение реагентов при этом было следующим: $[H_2O]/[Ti^{4+}] = 0.4$, $[Ti^{4+}]/[n-BuOH] = 1.5$. Образовавшийся объемный белый осадок промывали водой для удаления избытка спирта и затем пептизировали азотной кислотой при соотношении $[H^+]/[Ti^{4+}] = 0.4$. Полученный золь нагревали на водяной бане для удаления основной массы воды, после чего сушили при 80° в течение 24 ч. Введение оксида меди осуществляли путем осаждения с ацетатом меди (II). Затем образцы прокаливали при температуре 400° в течение 5 ч.

В качестве основных методов исследования структуры полученных образцов были использованы рентгенофазовый анализ (РФА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Фазовый состав свежеприготовленных и термически обработанных образцов определяли методом РФА на установке “ДРОН-3” с ис-

пользованием излучения Cu-K_α . Размер кристаллитов рассчитывали по уширению рефлексов рентгеновской дифракции. Средний размер частиц составлял 10 нм. Рентгенограммы свежеприготовленных образцов ТБТ свидетельствуют о наличии в них высокой доли аморфной составляющей.

Активность катализаторов в окислении CO исследовали на проточной лабораторной установке в интервале температур $30 - 160^\circ$, в качестве окислителя использовали кислород воздуха. Объемная доля CO в газе-реагенте составляла $1.5 - 5\%$, а скорость подачи газа $- 9600 \text{ ч}^{-1}$. В качестве источника излучения УФ-диапазона использовали лампу "ПРК-7". Реактор специальной конструкции для каталитических испытаний был изготовлен из материала, прозрачного в данной области светового диапазона. Конверсию CO определяли методом газодсорбционной хроматографии.

Результаты и их обсуждение

В данной работе исследовали различные каталитические системы на основе TiO_2 в реакции окисления монооксида углерода. Чистая двуокись титана независимо от способов ее получения проявляет заметную каталитическую активность в процессе окисления CO только при температуре выше 200° .

Нами было установлено, что модифицирование двуокиси титана оксидом меди в количестве $1 \text{ мас.}\%$, приводит к резкому повышению ее каталитической активности (рис. 1, кривая 1). При содержании CuO около $5 \text{ мас.}\%$ активность катализатора достигает максимума (кривая 4). Дальнейшее увеличение содержания оксида меди в структуре катализатора ведет к плавному сниже-

нию его "дожигающей" активности (кривые 3 и 2). Известно, что структуры типа рутила и анатаза, обладавая свойствами полупроводника, проявляют высокую фоточувствительность [2]. Было установлено, что облучение сказывается и на их каталитических свойствах.

В качестве объектов исследования использовали образцы катализаторов, содержащие $1, 5, 7, 10 \text{ мас.}\%$ CuO . Облучение образца катализатора УФ-светом во всех случаях приводило к значительному (на $20 - 30\%$) повышению активности каталитических систем (рис.2). Как и в отсутствие УФ-фактора максимальная дожигающая способность наблюдается для системы, содержащей $5 \text{ мас.}\%$ CuO (рис. 3). Как видно из представленных данных, увеличение и уменьшение содержания CuO сопровождается снижением активности катализатора.

Таким образом, анализируя представленные данные, можно заключить, что исследованные системы обладают высокой фотокаталитической активностью.

Фотофизический механизм действия допированного TiO_2 в настоящее время изучен не до конца. В целом его реакционная способность, по-видимому, является комплексной функцией концентрации добавки, ее типа и распределения, концентрации донорных электронов, энергетического уровня ионов добавки в решетке диоксида титана, d -электронной конфигурации и интенсивности излучения. Имеющиеся в литературе данные позволяют сделать вывод о том, что преимущественное влияние ионов переходных металлов заключается в ингибировании процесса рекомбинации электрон - дырка, в значительной степени снижающего фотокаталитическую активность TiO_2 [3]. Эффективно действующая концентрация переходного металла-допанта обычно не очень

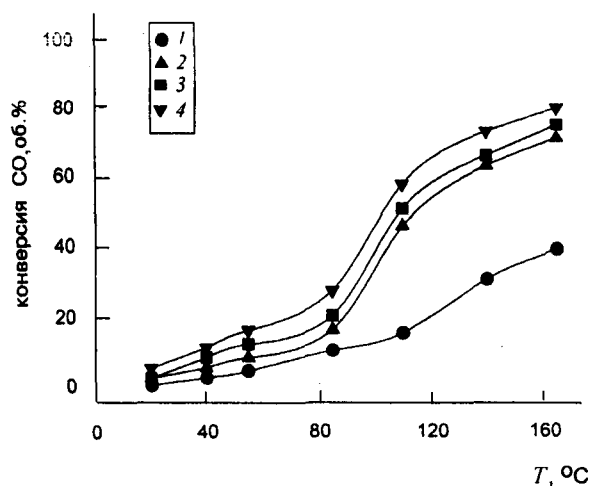


Рис. 1. Активность (без облучения) в реакции окисления CO образцов катализатора: 1 - $\text{TiO}_2 + 1\% \text{ CuO}$, 2 - $\text{TiO}_2 + 10\% \text{ CuO}$, 3 - $\text{TiO}_2 + 7\% \text{ CuO}$, 4 - $\text{TiO}_2 + 5\% \text{ CuO}$

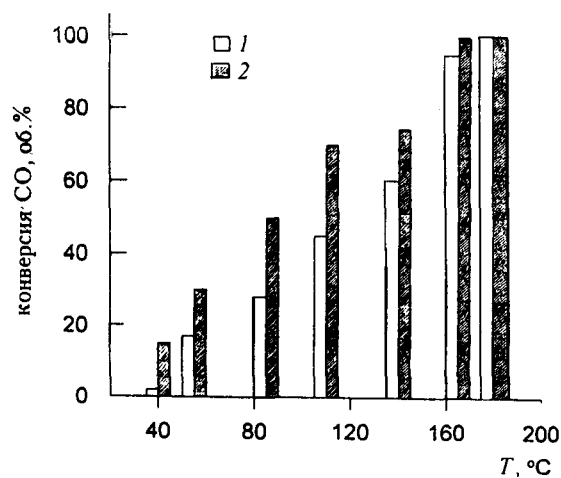


Рис. 2. Сравнительная активность образцов катализаторов в реакции окисления CO : 1 - без УФ-облучения, 2 - с УФ-облучением

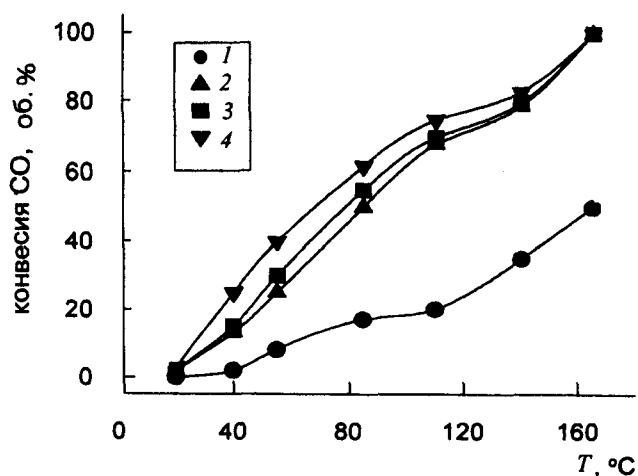


Рис. 3. Активность (под воздействием УФ) в реакции окисления СО образцов катализатора: 1 - TiO₂ + 1% CuO, 2 - TiO₂ + 10% CuO, 3 - TiO₂ + 7% CuO, 4 - TiO₂ + 5% CuO

велика, и большие концентрации снижают активность катализатора [4]. Принципы выбора допантов и оптимизация их концентрации еще не достаточно разработаны, поэтому полученные результаты представляют определенный интерес не только с практической, но и с теоретической точки зрения.

На наш взгляд, суть происходящих процессов упрощенно можно представить схемой, приведенной на рис. 4. На первой стадии происходит обратимая адсорбция кислорода и монооксида углерода из газовой смеси (А). Затем под воздействием квантов света коротковолнового диапазона происходит образование электронно-дырочной пары в валентной зоне и в зоне проводимости, что сопровождается изменением поверхностной концентрации активных центров CO⁻ (Б) на границе раздела фаз (катализатор – адсорбированный газ). Изменение электронного состояния границы инициирует окислительно-восстановительную реакцию между поверхностью катализатора и адсорбированными газами:



На следующем этапе происходит разряжение частицы CO₂⁻ с рекуперацией электрона в (ВЗ) и десорбция электронейтральной молекулы двуокиси углерода (В).

В пользу вышеописанного механизма говорит и тот факт, что он реализуется преимущественно при низких температурах (40 – 120°). При повышении температуры начинает быстро возрастать вклад теплового фактора, что ведет к выравниванию каталитической активности образцов с использованием облучения и без него.

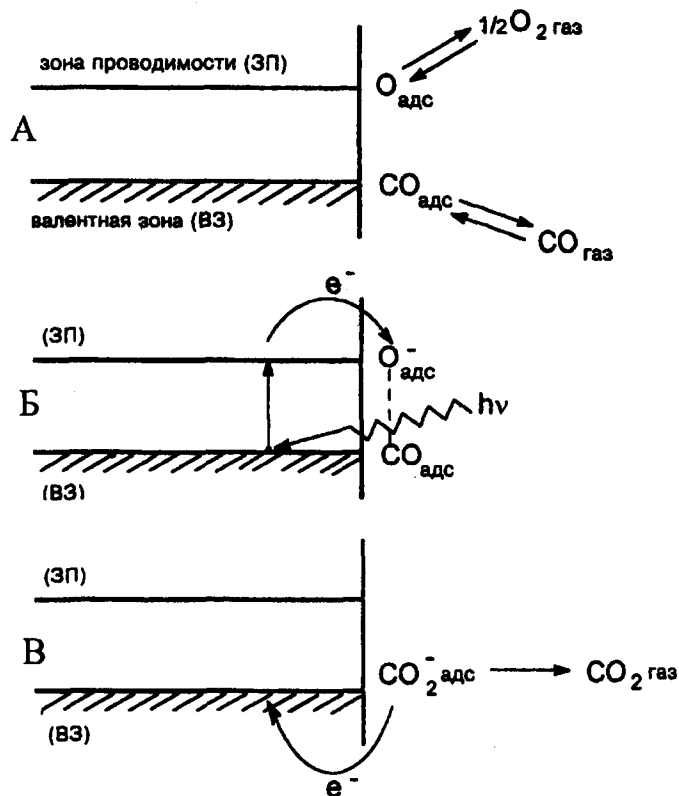


Рис. 4. Предполагаемый механизм фотокаталитической активности системы TiO₂/CuO в реакции окисления СО

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Караханов Э.А., Асланов Л.А., Кардашев С.В., Трунов В.А. // Вестн. моск. ун-та. Сер.2, Химия. 1997. 38. С. 407.
2. Kokusen H., Matsuhara S., Nishino Y., Hasegawa S., Kubono K. // Catalysis Today. 1996. 28. P. 191.
3. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahneman D.W. // Chem. Rev. 1995. 95. P. 66.
4. Linsebigler A.L., Lu G., Yates I.T. // Chem. Rev. 1995. 95. P. 735.

Поступила в редакцию 22. 12. 97