

УДК 541.145:546.221.1

Н.А. ЗАКАРИНА, Л.Д. ВОЛКОВА, О.К. КИМ, Л.В. КОМАШКО, В.П. ГРИГОРЬЕВА

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА НА TiO₂ – СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Синтезирована серия TiO₂ – содержащих катализаторов и испытана их активность в фоторазложении сероводорода под действием солнечного и ультрафиолетового облучения. Определены физико – химические свойства образцов. Показано, что активность образцов выше под действием УФ – облучения.

Известно, что фотокаталит обладает большими потенциальными возможностями для осуществления реакций в смежных областях фотохимии и катализа. Привлечение полупроводниковых катализаторов для фотокаталитического разложения сероводорода на водород и серу является актуальной задачей в области охраны окружающей среды и водородной энергетики.

В литературе широко описаны свойства TiO₂ – содержащих катализаторов по фотокаталитическому разложению различных красителей [1–2]. Разложение сероводорода в фотокаталитическом и катализитическом процессах, в основном, осуществляется на сульфидных полупроводниковых катализаторах [3–4].

Ранее было показана высокая фотокаталитическая активность природных материалов в процессе разложения H₂S [5]. Использование природных материалов в качестве композитной составляющей полупроводниковой катализитической системы является экономически целесообразным вследствие их доступности и низкой стоимости. В представленной работе исследованы катализитические свойства TiO₂ – содержащих катализаторов, приготовленных с использованием Al₂O₃, природного и пилларированного титаном монтмориллонита в реакции фотокаталитического разложения сероводорода под действием солнечного и УФ – облучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При солнечном облучении опыты проводили в проточных условиях с использованием концентратора солнечной энергии (КСЭ) подробное описание которого дано в [6]. Солнечный свет собирался в фокальное пятно размером 2 см² и направлялся на кварцевый реактор с катализатором, через который пропускали сероводород с объёмной скоростью от 17 ч⁻¹ до 300 ч⁻¹.

При УФ – облучении процесс фотокаталитического разложения сероводорода изучали в кварцевом реакторе объемом 2,5 см³ при объемных скоростях подачи 40–550 ч⁻¹ и фотооблучении ртутной кварцевой лампой мощностью 100 Вт, по методике, описанной в [7]. Через 40 минут испытаний кварцевую лампу отключали. Температура в реакторе не превышала 80°C.

Для изучения фотокаталитического разложения сероводорода была разработана и испытана серия TiO₂ – содержащих катализаторов на различных носителях с варьированием концентрации Ti от 1 до 5 % масс.

Серию КАТ 1 готовили тщательным механическим смешением TiO₂ (анатаз) с Al₂O₃ и монтмориллонитом в натриевой форме (NaMM) в качестве связующего; серию КАТ 2 – пилларированием NaMM гидроксихлоридом титана по методике [8]. Серию КАТ 3 – тщательным механическим смешением TiO₂ (анатаз) с монтмориллонитом (NaMM).

Предварительно катализаторы подвергали осернению при 500°C. Согласно данным литературы [9], из всех оксидов титана лишь анатаз способен частично сульфидироваться с образованием (μ_2 – S) – специй.

Физико – химические характеристики образцов были определены методами БЭТ, РФА (ДРОН – 4*0,7 с CuK_α – излучением) и электронной микроскопии (ЭМ). Электронномикроскопические измерения проводили на приборе ЭМ – 125 К методом одноступенчатых угольных реплик с экстракцией при использовании микродифракции и методом съёмки на просвет (сuspensionные препараты). Увеличение микроскопа – до 120000.

Сероводород получали разложением сульфида натрия 7% соляной кислотой. Конверсию сероводорода определяли по весу осадка CdS при

Таблица 1. Удельная поверхность $S_{уд}$ TiO_2 – содержащих контактов от содержания TiO_2 для различных способов приготовления

% Содержание TiO_2	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$		
	KAT 1	KAT 2	KAT 3
0	110	44,4	44,4
1	83,6	98,8	45,5
3	82,6	112,6	47,6
5	74,5	151,5	48,3

пропускании отходящего газа через раствор $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Отсутствие осадка свидетельствует о 100% превращении сероводорода [10]. Выделявшийся водород собирали в газовую бюретку и определяли хроматографическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данными РФА найдено, что образующийся при пилларировании NaMM столбчатый TiO_2 – является анатазом. Идентификация проведена по рефлексам образцов 3,51; 1,89; 1,69; 1,49. Рефлексы чистого анатаза: 3,51; 2,43; 2,67; 2,33; 1,89; 1,69; 1,66; 1,49.

В таблице 1 приведены величины удельных поверхностей синтезированных катализаторов при использовании различных способов приготовления.

Как видно из приведенных данных, механическое смешение TiO_2 (анатаз) с Al_2O_3 и NaMM (КАТ 1) приводит к уменьшению $S_{уд}$ тем большему, чем больше TiO_2 в образце. Первый базальный рефлекс механической смеси TiO_2 (анатаз) + NaMM составляет 9,6 Å.

Наибольшее увеличение поверхности происходит при пилларировании NaMM. $S_{уд}$ растет от 44,4 $\text{м}^2/\text{г}$ у непилларированной глины до 151,5 $\text{м}^2/\text{г}$ у образца с 5 % масс. TiO_2 . Для пилларированного титаном ММ первый базальный рефлекс составляет 11,6 Å, т.е. при пилларировании натриевой формы монтмориллонита гидроксихлоридом титана идет частичное раздвижение слоев ММ. В случае образцов серии КАТ 3 удельная поверхность растёт незначительно с ростом содержания TiO_2 в катализаторе.

Величину удельной поверхности образцов серии КАТ 1 определяет оксид алюминия, а образцов КАТ 2 – 3 природный неактивированный монтмориллонит. В случае КАТ 2 мы имеем дело с пилларированным гидроксихлоридом титана монтмориллонитом, удельная поверхность которого растет с концентрацией TiO_2 .

Согласно данным электронной микроскопии, на всех образцах фиксируются крупные (1000–1500 Å) частицы анатаза – TiO_2 (JSPDS, 21–1273). Полупрозрачные частицы, величиной на порядок меньше чем анатаз, входят в состав этих агрегатов и могут быть расшифрованы как продукты взаимодействия TiO_2 с H_2S . Степень взаимодействия TiO_2 с H_2S определяется методом приготовления и составом композитного катализатора. При обработке сероводородом при 500°C образцов, полученных механическим смешением TiO_2 (анатаз) с NaMM (КАТ 3), данными микрорадиографии были идентифицированы сульфиды состава $\text{Ti}_{0,77}\text{S}$ с размером 100 – 150 Å. На пилларированном титаном NaMM обнаружены рефлексы Ti_5S_8 . Размер этих сульфидов 200 – 300 Å. Максимальным разнообразием отличаются рефлексы, полученные на КАТ 1: TiS ; Ti_2S ; Ti_5S_8 ; $\text{Ti}_{0,77}\text{S}$. В отличие от КАТ 2 и КАТ 3 эта серия катализаторов получена путем смешения TiO_2 , NaMM с Al_2O_3 . В серии КАТ 1 не обнаружены сульфиды алюминия, что согласуется с данными работы [8], в которой показано, что при температурах до 500° и небольших парциальных давлениях сероводорода и водорода (до 30 бар) на Al_2O_3 в отличие от TiO_2 сульфиды не образуются. Появление SH – групп на $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ возможно лишь при полном удалении H_2O из реакционной зоны. На $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ в этих условиях фиксируется большое разнообразие OH – групп на поверхности, которые, вероятно, и облегчают сульфидирование TiO_2 .

Рассмотрим влияние поверхностных структур на каталитические свойства образцов. В таблице 2 представлены данные по фотокатализической активности синтезированных катализаторов в разложении сероводорода.

При небольших объёмных скоростях (25 ч^{-1}) на всех катализаторах независимо от способа приготовления в течение 120 минут происходит полное разложение сероводорода. С повышением объемной скорости подачи H_2S до 130 ч^{-1} на-

Таблица 2. Активность образцов КАТ 1 – КАТ 3 в реакции фотокаталитического разложения сероводорода при солнечном облучении при 80°C

W, ч ⁻¹	τ^{**} , мин	Конверсия								
		КАТ 1			КАТ 2			КАТ 3		
		1*	3*	5*	1*	3*	5*	1*	3*	5*
17	120	100	100	100	100	100	100	100	100	100
25	120	100	100	100	100	100	100	100	100	100
130	20	93,2	93,4	93,9	93,2	93,3	96	93,4	93,6	96,5
300	5	93	94	94	93,1	93,9	93	93	93,9	94

Примечания: * – процентное содержание TiO_2 , ** – время, при котором происходит снижение активности от 100% конверсии

блудается резкое падение конверсии до 93 %, и проскок сероводорода происходит уже через 20 минут.

Несколько иначе ведут себя образцы катализаторов при УФ – облучении. В таблице 3 представлены результаты фотокаталитической активности образцов при УФ – облучении.

Как видно из таблицы 3, сероводород полностью разлагается в интервале объёмных скоростей 40 – 150 ч⁻¹. С ростом объёмной скорости до 300 ч⁻¹ и более конверсия сероводорода падает до 95 – 99%. Если сравнить данные таблиц 2 и 3, то можно видеть, что при УФ – облучении падение активности наблюдается при W, более чем в 2 раза превышающей скорость подачи H_2S при солнечном облучении. Конверсия при этом составляет 95 – 100 %. Время стабильной работы катализатора с полным разложением H_2S составляет 80 минут. Со степенью превращения 91 – 96 % катализаторы работают и при скорости 500 ч⁻¹.

По активности в реакции низкотемпературного разложения сероводорода исследованные образцы катализаторов можно расположить в последовательность КАТ 2 > КАТ 1 ≈ КАТ 3. Повышенная активность катализатора на осно-

ве пилларированной диоксихлоридом титана монтомориллонитовой глины возможно связана с ростом величины удельной поверхности катализатора при пилларировании.

Можно отметить, что во всех сериях опытов, имея 100% баланс по сере, нам не удалось свести его по водороду. Здесь могут быть несколько причин: – адсорбция водорода на поверхности катализаторов; – использование методики сбора водорода в газовую бюретку, заполненную водой, где может идти его растворение; – потери водорода в газовой линии. Пристального внимания заслуживает и точка зрения, изложенная в работе [4] на механизм разложения H_2S на твердых сульфидных на Al_2O_3 катализаторах. Согласно предложенному механизму каталитическое разложение сероводорода протекает в две стадии. На первой стадии из двух молекул H_2S на соседних двух ионах металла образуется поверхностный интермедиат $|2M - (\mu - S_2 + 2H_{ad})|$ с выделением молекул водорода в газовую фазу. Это безактивационная стадия. Вторая стадия – разложение интермедиата с выделением второй молекулы H_2 и серы протекает медленно и требует энергетических затрат (нагрев до 80°C). В связи со сказанным выше для решения вопроса о ме-

Таблица 3. Активность образцов КАТ 1 – КАТ 3 в реакции фотокаталитического разложения сероводорода при УФ – облучении

W, ч ⁻¹	τ^{**} , мин	Конверсия								
		КАТ 1			КАТ 2			КАТ 3		
		1*	3*	5*	1*	3*	5*	1*	3*	5*
40	200	100	100	100	100	100	100	100	100	100
150	120	100	100	100	100	100	100	100	100	100
300	80	95	96	96	100	96	96	99	98	95
550	40	91	92	94	94	97	94	92	92	92

Примечания: * – процентное содержание TiO_2 , ** – суммарное время испытаний циклами по 40 минут.

ханизме разложения сероводорода нам требуется методическая доработка стадии фиксирования выделяющегося водорода.

Что касается практического использования результатов представленного исследования, то следует отметить, что доступность природного монтмориллонита и высокая активность TiO_2 – содержащих форм в фотокатализитическом разложении H_2S делают этот катализатор наиболее предпочтительным в процессе промышленной гидродесульфуризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hiroshi Yoneyama, Shigeo Haga // J. Phys. Chem. 1989, Vol. 93, № 12. P. 4833 – 4837
2. Chihiro Ooka, Hisao Yoshida, Kenzi Suzuki, Tadashi Hattori // Chemistry Letters. 2003, Vol. 32, № 10. P. 896–897
3. Alfassi Z., Bahnemann D., Henglein A. Photochemistry of colloidal metal sulfides. Photoelectron emission from CdS and CdS-ZnS co-colloids. // J. Phys. Chem. 1982, Vol. 86, № 24. P. 4656-4659
4. Старцев А.Н., Захаров И.И., Ворошина О.В., Пашинцева А.В., Пармон В.Н. // Ж.Физ. химия.2004. т 399. 2. С. 217–220.

5. Султанбаева А.Б. Фоторазложение сероводорода: автореф. ... канд. Хим наук.: 02.00.15. Алматы.: ИОКЭ, 2002. 30 с.

6. Султанбаева А.Б., Уалиханова А.У., Закарина Н.А.// Известия МН-АН РК. Сер.хим.1998, №4. с.73-78

7. Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Ким О.К., Комашко Л.В., Бродский А.Р., Яскевич В.А. // Известия НТО «Кахак». Алматы, 2007. С. 29–33.

8. Авдеев М. В., Игрий Е. Н., Маравин Т.Б. // Нефтехимия. 2000.т 40. 6. с. 430 – 437

9. Arrouvel C., Toulhoat H., Breysse M. // J. Catalysis. 2004. V 226. P. 260–272.

10. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.

Резюме

Анатаз құрамды катализаторлар сериясы синтезделінді және олардың күн және ультракүлгін сәулелерінің әсерінен күкіртсүтектін фотоядырауындағы белсенділігі зерттелді. Үлгілердің физика-химиялық қасиеттері анықталды. Үлгілердің белсенділігі УК-сәулесінің әсерінен жогары болатындығы анықталды.

Институт органического катализа и
электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК,
г. Алматы
Поступила 29.10.2007 г.