



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2011132436/05, 01.08.2011**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.08.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **01.08.2011**(45) Опубликовано: **27.10.2012** Бюл. № 30(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2375112 C1, 10.12.2009. RU 2151632 C1, 27.06.2000. RU 2243033 C1, 27.12.2004. US 6264881 B1, 24.07.2001. CN 101757889 A, 30.06.2010.**

Адрес для переписки:

**630090, г.Новосибирск, пр. Академика
Лаврентьева, 5, Институт катализа им. Г.К.
Борескова, патентный отдел, Т.Д. Юдиной**

(72) Автор(ы):

**Козлов Денис Владимирович (RU),
Селищев Дмитрий Сергеевич (RU),
Колинько Павел Анатольевич (RU),
Козлова Екатерина Александровна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Учреждение Российской Академии наук
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения РАН (RU)****(54) КОМПОЗИТНЫЙ АДсорбЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к составу структурно-организованного материала на основе тканого неорганического материала. На поверхность неорганического материала нанесен композитный фотокаталитически активный материал на основе адсорбента большой удельной поверхности с нанесенным промежуточным изолирующим слоем диоксида кремния и наружным активным слоем фотокатализатора, применяемого

преимущественно для фотокаталитической и адсорбционной очистки газовых и водных сред, загрязненных органическими и неорганическими веществами, представляющими опасность для жизнедеятельности живых организмов и человека, в частности. Изобретение позволяет одинаково эффективно адсорбировать органические и неорганические вещества и с высокой скоростью разлагать их до конечных продуктов. 3 з.п. ф-лы, 3 ил., 2 табл.

RU 2 4 6 5 0 4 6 C 1

RU 2 4 6 5 0 4 6 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2011132436/05, 01.08.2011**(24) Effective date for property rights:
01.08.2011

Priority:

(22) Date of filing: **01.08.2011**(45) Date of publication: **27.10.2012 Bull. 30**

Mail address:

**630090, g.Novosibirsk, pr. Akademika Lavrent'eva,
5, Institut kataliza im. G.K. Boreskova,
patentnyj otdel, T.D. Judinoj**

(72) Inventor(s):

**Kozlov Denis Vladimirovich (RU),
Selishchev Dmitrij Sergeevich (RU),
Kolin'ko Pavel Anatol'evich (RU),
Kozlova Ekaterina Aleksandrovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Uchrezhdenie Rossijskoj Akademii nauk Institut
kataliza im. G.K. Boreskova Sibirskogo
otdelenija RAN (RU)**

(54) **COMPOSITE ADSORPTION-CATALYTIC MATERIAL FOR PHOTOCATALYTIC OXIDATION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to composition of structure-organised material based on woven inorganic material. The surface of inorganic material is coated with a composite photocatalytically active material based on a large specific surface area adsorbent with deposition of an intermediate insulating layer of silicon dioxide and an outer

active layer of a photocatalyst, used primarily for photocatalytic and adsorption purification of gaseous and aqueous media contaminated with organic and inorganic substances, which are hazardous for living organisms and humans in particular.

EFFECT: invention provides equally efficient adsorption of organic and inorganic substances and fast decomposition of said substances to end products.

4 cl, 3 dwg, 2 tbl

Изобретение относится к составу композитного фотокаталитически активного материала, применяемого преимущественно для фотокаталитической и адсорбционной очистки газовых и водных сред, загрязненных органическими и неорганическими веществами, представляющими опасность для жизнедеятельности живых организмов и человека, в частности.

В настоящее время остро стоит проблема очистки воды от различных загрязнений. В качестве метода очистки широкое распространение получил фотокатализ на полупроводниках. В ряде работ проводилось сравнение фотокаталитического окисления полупроводниковым катализатором - диоксидом титана - с очисткой добавлением окисляющих реагентов, таких как перекись водорода и персульфат натрия. Реакции с окисляющими реагентами идут быстрее, чем с диоксидом титана. Но для полного окисления требуется многократный избыток реагента (в случае реактива Фентона - 80-кратный). Кроме того, после завершения реакции требуется очищение раствора от оставшегося реагента. При фотокаталитическом способе очистки в большинстве случаев используется диоксид титана. Диоксид титана - дешевый и нетоксичный катализатор. Кроме того, при использовании фотокатализа на диоксиде титана возможно фотокаталитическое восстановление ионов тяжелых металлов, находящихся в воде, до степени окисления 0 с последующим осаждением. Также диоксид титана под действием света способен уничтожать болезнетворные бактерии. Однако для фотокаталитического способа очистки известны и ряд недостатков, таких как:

- 1) сравнительно небольшая скорость очистки;
- 2) необходимость использования источников ультрафиолетового света в случае, когда фотокатализатором является диоксид титана;
- 3) низкая адсорбционная способность большинства простых фотокатализаторов;
- 4) возможность дезактивации большим количеством субстрата за счет блокировки поверхности фотокатализатора.

Серьезной проблемой также является необходимость отделения фотокатализатора от очищаемой среды (воды или воздуха) после окончания реакции. Для этого могут быть использованы различные фильтрующие устройства, что является энергозатратной процедурой. Именно поэтому в настоящее время все большее значение приобретает фотокаталитическое окисление вредных органических веществ на нанесенном диоксиде титана, поскольку в этом случае фотокатализатор не нужно будет отделять от очищаемой среды. Однако такой носитель фотокатализатора должен быть инертным, чтобы не подвергаться деструкции под действие ультрафиолетового света и диоксида титана. Также носитель должен быть легко проницаемым для очищаемой среды (воды или воздуха) и обладать хорошей адгезией по отношению к фотокатализатору.

В качестве носителей могут использоваться различные материалы, например, пористое стекло, пенокерамика, а также различные полимерные носители. У каждого из этих материалов есть свои достоинства и недостатки: пенокерамика легкая и не подвергается воздействию ультрафиолета, но очень хрупкая и дорогая; пористое стекло инертно, но оно тяжелое и хрупкое; полимерные материалы легкие и дешевые, однако разлагаются под действием света.

Таким образом, существует проблема создания материала, который, с одной стороны, будет активным фотокатализатором, лишенным четырех перечисленных выше недостатков. С другой стороны, он будет удобен в использовании, и его не надо будет отделять от реакционной среды, так как он будет закреплен на инертном

воздухопроницаемом носителе. В этом направлении проводился ряд исследований.

В работе (Yiming Xu, Wei Zheng, Weiping Liu, Enhanced photocatalytic activity of supported TiO₂: dispersing effect of SiO₂, J. Photochem. Photobiol. A., 122 (1999) 57-60) наносили диоксид титана золь-гель методом на порошок силикагеля (SiO₂) и исследовали активность полученного материала в реакции фотокаталитического окисления ацетофенона в воде. Было показано, что скорость окисления ацетофенона под действием УФ-света с использованием диоксида титана, нанесенного на силикагель выше, чем с использованием чистого диоксида титана. Данный материал имеет ряд недостатков: 1) он не работает под видимым светом; 2) он проявляет повышенную активность только по отношению к полярным соединениям, так как силикагель сам является полярным адсорбентом.

В работе (Zhang X., Zhou M., Lei L., Preparation of photocatalytic TiO₂ coatings of nanosized particles on activated carbon by AP-MOCVD, Carbon, 43(8), (2005), 1700-1707) наносили диоксид титана методом химической адсорбции паров предшественника из газовой фазы на активированный уголь и исследовали фотокаталитическое окисление фенола в водной суспензии. Было показано, что скорость убыли концентрации фенола с использованием композитного фотокатализатора выше, чем на чистом диоксиде титана. Однако, как было показано позднее, в работе (Rowan Leary, Aidan Westwood, Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis, Carbon, 49, (2011) 741-772) это достигалось за счет увеличения адсорбции фенола, а не ускорения фотокаталитического окисления. И в целом, использование активированного угля в качестве подложки имеет недостатки: 1) уменьшение фотокаталитической активности нанесенного TiO₂ за счет рекомбинации фотогенерированных электронов и дырок на проводящей угольной подложке; 2) уголь поглощает часть ультрафиолетового света и уменьшает долю света, доступного частицам нанесенного TiO₂; 3) уголь эффективно сорбирует только неполярные и слабополярные молекулы, а значит, такой композитный материал будет неэффективным по отношению к полярным соединениям - спиртам, альдегидам, кетонам; 4) этот материал не работает под видимым светом.

Известно, что нанесение благородных металлов на диоксид титана придает ему способность проводить окислительные процессы под видимым светом. Например, в работе (Xing-Gang Hou, Jun Ma, An-Dong Liu, De-Jun Li, Mei-Dong Huang, Xiang-Yun Deng, Visible light active TiO₂ films prepared by electron beam deposition of noble metals, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 268 (2010) 550-554) приготавливали фотокатализатор методом облучения пленки TiO₂, погруженной в раствор соли благородного металла, электронным пучком. Было показано, что скорость окисления метилового оранжевого под видимым светом в присутствии TiO₂ с нанесенными металлами из ряда - серебро, платина, палладий - существенно больше, чем на чистом TiO₂. Такие материалы проявляют низкую каталитическую активность в области малых концентраций загрязнителей из-за слабых адсорбционных свойств диоксида титана.

Общим недостатком перечисленных выше материалов является также то, что предлагаемые материалы представляют собой порошки, которые после использования будет необходимо отделять от реакционной среды.

Наиболее близким к данному изобретению является фотокатализатор-адсорбент (RU 2375112, B01J 21/06, CO2F 1/30, B01D 53/86, 10.12.2009), в первом варианте состоящий из неорганического полотна, пропитанного составом, содержащим связующее, адсорбент и фотокаталитически активный диоксид титана. Во

втором варианте - это фотокатализатор-адсорбент, состоящий из неорганического полотна, пропитанного составом, содержащим связующее и адсорбент, а фотокатализатор нанесен поверх. Указанный фотокатализатор-адсорбент способен эффективно удалять примеси из воды и воздуха как за счет физической адсорбции, так и за счет фотокаталитического окисления, и способен удалять малые концентрации органических загрязнителей. Кроме того, в указанном материале фотокатализатор закреплен на носителе, а значит не перемешивается с реакционной средой.

В первом варианте к недостаткам изобретения относится то, что при смешении фотокатализатора на основе диоксида титана со связующим и адсорбентом происходит частичное блокирование поверхности фотокатализатора связующим. В результате ухудшается транспорт реагентов к поверхности фотокатализатора и фотокаталитическая активность материала в целом падает. Кроме того, в случае, когда в состав адсорбента входит активированный уголь, он частично поглощает свет, а также за счет проводящих свойств усиливает электрон-дырочную рекомбинацию на частицах фотокатализатора. Это также приводит к уменьшению фотокаталитической активности материала. В случае, если в состав адсорбента входит только SiO_2 материал становится малоэффективным по отношению к неполярным загрязнителям.

Во втором варианте к недостаткам изобретения относится то, что в случае, когда в состав адсорбента входит активированный уголь, он частично поглощает свет, а также за счет проводящих свойств усиливает электрон-дырочную рекомбинацию на частицах фотокатализатора. Это также приводит к уменьшению фотокаталитической активности материала. В случае, если в состав адсорбента входит только SiO_2 материал становится малоэффективным по отношению к неполярным загрязнителям.

Из приведенных примеров видно, что, несмотря на множество методов и составов для приготовления фотокаталитически активных материалов с адсорбционными свойствами, не удается добиться того, чтобы создаваемый материал удовлетворял одновременно нескольким требованиям, а именно: 1) был эффективен одновременно по отношению к полярным и неполярным молекулярным загрязнителям; 2) обеспечивал хороший контакт фотокатализатора с адсорбентом и при этом исключал воздействие электропроводящих свойств сорбента, как, например, в случае активированного угля, на рекомбинацию фотогенерированных электрон-дырочных пар; 3) обеспечивал полное поглощение падающего света именно частицами фотокатализатора, а не адсорбента; 4) проявлял фотокаталитическую активность под видимым светом; 5) был зафиксирован на поверхности носителя и не перемешивался с реакционной средой.

Настоящее изобретение ставит своей задачей - создание подобного материала.

Задача решается предлагаемым адсорбционно-каталитическим материалом, состоящим из неорганического полотна на тканой или нетканой основе, пропитанного составом, содержащим неорганическое связующее с нанесенным структурно-организованным композитным фоточувствительным материалом, состоящим из гранул, каждая из которых представляет собой трехслойную структуру, состоящую из внутреннего слоя - частицы адсорбента, промежуточного слоя - диоксида кремния и наружного слоя - фотокатализатора.

В качестве внутреннего слоя - частицы адсорбента могут содержать частицы активированного угля или оксида алюминия, или цеолита.

В качестве фотокатализатора наружного слоя используют диоксид титана анатазной модификации.

В качестве фотокатализатора наружного слоя может использоваться диоксид титана с добавками благородных металлов, таких как серебро, золото, платина или палладий или их смеси в количестве не более 5% от массы диоксида титана.

5 Таким образом, структурно-организованный композитный фоточувствительный материал состоит из гранул, включающих в себя адсорбент, диоксид кремния и фотокатализатор. Гранула структурно-организованного композитного фоточувствительного материала устроена следующим образом: внутренний слой гранулы состоит из адсорбента, которым является, преимущественно, 10 активированный уголь, но может быть также цеолит или оксид алюминия. Промежуточный слой состоит из диоксида кремния, и наружный слой из фотокатализатора.

15 Принцип работы такого адсорбционно-каталитического материала, состоящего из неорганического полотна на тканой или нетканой основе, пропитанного составом, содержащим неорганическое связующее с нанесенным структурно-организованным композитным фоточувствительным материалом, состоящим из трехслойных гранул, заключается в следующем: гранулы удерживаются в очищаемой среде за счет сил адгезии между гранулами и поверхностью неорганического полотна, пропитанного 20 неорганическим связующим. Молекулы органических загрязнителей контактируют с гранулами и адсорбируются во всех трех слоях. Но поскольку адсорбционные свойства адсорбента и диоксида кремния лучше, чем фотокатализатора, то преимущественно адсорбированные молекулы размещаются на них. Таким образом, даже при высокой концентрации молекул загрязнителя они в первую очередь 25 размещаются на двух внутренних слоях, а поверхность фотокатализатора остается относительно свободной. Следовательно, не происходит дезактивации фотокатализатора, и он сохраняет свою высокую активность даже при больших концентрациях загрязнителей.

30 Ввиду того, что внутренний и промежуточный слои гранулы композитного фотокатализатора состоят из разных веществ, например внутренний из активированного угля, а промежуточный - из диоксида кремния, то такая гранула будет одинаково хорошо проявлять адсорбционные свойства как по отношению к полярным, так и по отношению к неполярным молекулам. Это значит, что такой 35 адсорбционно-каталитический материал можно использовать для очистки смесей различных веществ. Например, смесь паров ацетона и толуола при контакте с гранулами, нанесенными на носитель из тканого или нетканого неорганического материала, пропитанного неорганическим связующим, будет взаимодействовать 40 таким образом, что молекулы толуола будут преимущественно адсорбироваться на внутреннем слое активированного угля, а молекулы ацетона - на промежуточном слое диоксида кремния. В результате, поверхность наружного слоя - фотокатализатора оказывается лишь частично заполнена молекулами окисляемых веществ и сохраняется ее высокая фотокаталитическая активность. Кроме того, в процессе работы верхнего 45 слоя - фотокатализатора по мере расходования молекул ацетона и толуола на его поверхности эти вещества будут дополнительно переходить на внешнюю поверхность из внутренних слоев активированного угля и диоксида кремния. Таким образом, будет происходить постепенная очистка внутренних слоев адсорбента и диоксида кремния 50 от адсорбированных веществ, и, в конечном итоге, произойдет полное окисление всех веществ, первоначально адсорбированных на разных слоях композитного фотокатализатора, и он опять будет готов к работе.

Необходимо отметить также, что в процессе работы фотокатализатора под

действием ультрафиолетового излучения в его объеме и на поверхности образуются электроны и дырки, называемые вместе носителями заряда. В случае, если бы фотокатализатор был нанесен непосредственно на активированный уголь, эти носители заряда могли бы переходить на поверхность активированного угля и взаимодействовать друг с другом - т.е. гибнуть. Этот процесс является нежелательным, так как приводит к лишним расходам света, а значит и электроэнергии, для окисления того же количества загрязнителя. Однако в предлагаемом случае трехслойного строения гранулы структурно-организованного композитного фоточувствительного материала в промежуточном слое предлагается использовать диоксид кремния, который является изолятором, а следовательно, будет препятствовать гальваническому контакту фотокатализатора и, например, активированного угля. В этом случае нежелательная рекомбинация носителей заряда, будет предотвращена.

В качестве фотокатализатора используемого в верхнем слое можно использовать диоксид титана анатазной модификации, поскольку он известен как недорогой, практичный и самый эффективный фотокатализатор.

Диоксид титана анатазной модификации не работает под видимым светом, поэтому для придания ему возможности проводить окислительные процессы под воздействием видимого света целесообразно нанести на его поверхность благородные металлы из ряда - серебро, золото, платина или палладий или их смесь в количестве, не превышающем 5% от массы диоксида титана, потому что при большем весовом содержании металла его частицы полностью закрывают поверхность фотокатализатора.

Таким образом, предлагаемый адсорбционно-каталитический материал, состоящий из неорганического полотна, неорганического связующего и нанесенного структурно-организованного композитного фоточувствительного материала, структура гранул которого представлена тремя слоями: адсорбентом, диоксидом кремния и фотокатализатором, позволяет одновременно решить все поставленные задачи, а именно: 1) фиксирование гранул фотокатализатора в реакционной среде; 2) эффективен одновременно по отношению к полярным и неполярным молекулярным загрязнителям; 3) исключает воздействие электропроводящих свойств сорбента на рекомбинацию фотогенерированных электрон-дырочных пар; 4) обеспечивает полное поглощение падающего света именно частицами фотокатализатора, а не адсорбента; 5) проявляет фотокаталитическую активность под видимым светом.

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами.

В примерах в качестве неорганического полотна используют сетку из стекловолокна с числом нитей в утке 22 на 10 см и числом нитей в основе 26 на 10 см, отожженную на воздухе в муфельной печи при температуре 400°C в течение 2 ч. Размер сетки 3×3 см. В качестве неорганического связующего используют алюмофосфатную связку. В качестве активированного угля (АУ) используют уголь марки ОУ-А с удельной площадью поверхности $S=825 \text{ м}^2/\text{г}$ (ООО «Сорбент»). В качестве SiO_2 используют силикагель Sigma Aldrich (тип-Н, размер 10-40 мкм). В качестве оксида алюминия используют $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S=315 \text{ м}^2/\text{г}$), полученную путем прокаливании псевдобемита AlOOH (ОАО «Ангарский завод катализаторов») при температуре 550°C в течение 4 ч. В качестве цеолита использовали цеолит ZSM-5 (ОАО «Новосибирский завод химконцентратов») $S=825 \text{ м}^2/\text{г}$. В качестве предшественника SiO_2 используют тетраэтилортосиликат ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, ТЭОС) производства Sigma Aldrich (>98%). В качестве источника TiO_2 используют сульфат титанила TiOSO_4 (РЕАХИМ,

ХЧ), из которого готовят водный раствор концентрации 8 мас. %.

Основой адсорбционно-каталитического материала во всех примерах являлась сетка из стекловолокна размером 3×3 см, пропитанная алюмофосфатной связкой и высушенная при температуре 100°C в течение 12 ч. Далее на такую подложку наносят водную суспензию, содержащую гранулы нанесенного структурно-организованного композитного фоточувствительного материала и высушивают при 120°C в течение 2 ч. Количество нанесенных гранул во всех примерах составляет 0,1 г.

Процедура приготовления гранул структурно-организованного композитного фоточувствительного материала, в которой в качестве основы взят активированный уголь (АУ) представлена на Фиг.1. Но вместо АУ может также использоваться Al_2O_3 или цеолит.

Сущность метода приготовления заключается в том, что в начале в безводном этиловом спирте перемешивают гранулы АУ и ТЭОС, который адсорбируется на поверхности АУ. Затем в раствор по каплям добавляют дистиллированную воду, в результате чего происходит реакция гидролиза и образования золя, а затем геля SiO_2 на поверхности АУ. Полученные двухслойные гранулы отделяют от раствора центрифугированием и сушат. На втором этапе эти гранулы перемешивают с водным раствором сульфата титанила, ожидают адсорбции на поверхности, а затем проводят его гидролиз путем нагревания до температуры 100°C. Далее следует кипячение для увеличения кристалличности образцов, отмывка и высушивание.

Для нанесения благородного металла на поверхность наружного слоя диоксида титана (фотокатализатора) в водную суспензию с гранулами структурно-организованного композитного фоточувствительного материала добавляли водорастворимую соль или кислоту, содержащую благородный металл, перемешивали в течение 1 ч для адсорбции соли на поверхности TiO_2 , добавляли в раствор 1 мл метанола и проводили облучение раствора УФ-светом для фотовосстановления металла. После облучения водную суспензию промывают дистиллированной водой, центрифугируют и высушивают при температуре 120°C в течение 1 ч.

Для сравнительных примеров готовят чистый диоксид титана согласно второй части методики, представленной на Фиг.1 (начиная с добавления водного раствора $TiOSO_4$), при этом в раствор не добавляют гранулы адсорбента. Также для сравнительных примеров TiO_2 наносят только на АУ или только на силикагель, т.е. делают двухслойные гранулы с верхним слоем - фотокатализатором. Для этого используют только вторую часть синтеза, представленного на Фиг.1 (начиная с добавления водного раствора $TiOSO_4$).

Примеры 1-3 приведены для сравнения.

Пример 1 (сравнительный).

Готовят адсорбционно-каталитический материал (АКМ) с нанесенным чистым диоксидом титана. Образец помечают как ДТ/АКМ.

Пример 2 (сравнительный).

Готовят адсорбционно-каталитический материал с нанесенными двухслойными гранулами, полученными путем нанесения диоксида титана на силикагель. Образец помечают как ДТ/СГ/АКМ.

Пример 3 (сравнительный).

Готовят адсорбционно-каталитический материал с нанесенными двухслойными гранулами, полученными путем нанесения диоксида титана на активированный уголь. Образец помечают как ДТ/АУ/АКМ.

Примеры 4-9 иллюстрируют сущность изобретения.

Пример 4.

Готовят адсорбционно-каталитический материал с нанесенными гранулами структурно-организованного композитного фоточувствительного материала, которые готовят путем последовательного нанесения на активированный уголь вначале SiO_2 , а затем TiO_2 . Образец помечают как ДТ/СГ/АУ/АКМ.

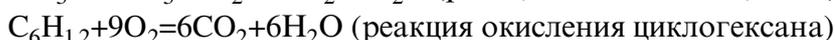
Пример 5.

Готовят адсорбционно-каталитический материал с нанесенными гранулами структурно-организованного композитного фоточувствительного материала, которые готовят путем последовательного нанесения на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ вначале SiO_2 , а затем TiO_2 . Образец помечают как ДТ/СГ/ Al_2O_3 /АКМ.

Пример 6.

Готовят адсорбционно-каталитический материал с нанесенными гранулами структурно-организованного композитного фоточувствительного материала, которые готовят путем последовательного нанесения на цеолит ZSM-5 вначале SiO_2 , а затем TiO_2 . Образец помечают как ДТ/СГ/ZSM-5/АКМ.

Испытания активности и адсорбционной способности синтезированных образцов адсорбционно-каталитического материала проводят в реакции фотокаталитического окисления паров ацетона или циклогексана:



В статический реактор объемом 450 см^3 помещают исследуемый образец, напускают пары ацетона или циклогексана. Затем начинают облучение образца. В случае, когда исследуют фотокаталитическое облучение под УФ-светом, используют полный свет ртутной лампы ДРШ-1000, для исследования кинетики фотокаталитического окисления под видимым светом используют отсекающий фильтр, который пропускает только свет с длиной волны $\lambda > 420 \text{ нм}$. С помощью газового хроматографа следят за изменением концентрации паров ацетона или циклогексана и углекислого газа. По форме кривых определяют эффективность образца.

На Фиг.2 представлена типичная кинетическая кривая убыли концентрации паров реагента и накопления углекислого газа в ходе фотокаталитической реакции на примере окисления циклогексана.

Белыми кружками показана кинетическая кривая убыли концентрации паров циклогексана, а черными - накопления CO_2 . Горизонтальной пунктирной линией обозначен уровень концентрации $\Delta\text{CO}_2(\text{теор.})$, соответствующий полному окислению циклогексана, т.е. 100% конверсии, а величиной ΔCO_2 - концентрация, достигаемая за 2 часа облучения. Величина начальной адсорбции паров субстрата, до включения освещения, обозначена как ΔA_0 . Концентрация паров субстрата, в предположении что весь субстрат находится в газообразном виде и адсорбция отсутствует, равняется A_0 . Константа скорости первого порядка убыли субстрата обозначена как ($k_{\text{СК}}$).

Важными характеристиками, определяющими эффективность адсорбционно-каталитического материала являются:

$$- \frac{\Delta A_0}{A_0} * 100\% \text{ , доля первоначально адсорбированного субстрата;}$$

$$- \frac{\Delta\text{CO}_2}{\Delta\text{CO}_2(\text{теор.})} * 100\% \text{ , доля окисленного субстрата за 2 ч;}$$

- k_{CK} - константа скорости 1-го порядка убыли концентрации субстрата.

Результаты испытаний образцов адсорбционно-каталитического материала, полученных согласно примерам 1-6, в реакции фотокаталитического окисления паров ацетона представлены в таблице 1.

5

Наименование образца	$\frac{\Delta A_0}{A_0} * 100\%$	$\frac{\Delta CO_2}{\Delta CO_2(\text{теор.})} * 100\%$	$k_{CK}, 10^{-2}, \text{мин}^{-1}$
ДТ/АКМ	8	100	11,9
ДТ/СГ/АКМ	35	95	8,0
ДТ/АУ/АКМ	14	90	6,1
ДТ/СГ/АУ/АКМ	39	100	12,7
ДТ/СГ/Al ₂ O ₃ /АКМ	34	100	12,0
ДТ/СГ/ZSM-5/АКМ	40	99	12,1

10

15

Из представленных в таблице 1 данных (столбец 2) видно, что образцы адсорбционно-каталитического материала ДТ/СГ/АУ/АКМ, ДТ/СГ/Al₂O₃/АКМ и ДТ/СГ/ZSM-5/АКМ обладают наибольшей сорбционной емкостью по отношению к ацетону и константа скорости удаления паров ацетона из газовой фазы также велика (столбец 4) за счет того, что промежуточный слой SiO₂ в гранулах структурно-организованного композитного фоточувствительного материала выполняет роль изолятора и, таким образом, повышает эффективность работы верхнего слоя фотокатализатора. Также видно (столбец 3), что на этих образцах достигается практически полное превращение паров ацетона в CO₂. Некоторое уменьшение конверсии паров ацетона до CO₂ адсорбционно-каталитическим материалом ДТ/СГ/ZSM-5/АКМ (99%) объясняется тем, что сорбционная емкость цеолита велика, и он медленнее десорбирует накопленный ацетон для его окисления на верхнем слое фотокатализатора.

20

25

30

Результаты испытаний образцов адсорбционно-каталитического материала, полученных согласно примерам 1-6, в реакции фотокаталитического окисления паров циклогексана представлены в таблице 2.

35

Наименование образца	$\frac{\Delta A_0}{A_0} * 100\%$	$\frac{\Delta CO_2}{\Delta CO_2(\text{теор.})} * 100\%$	$k_{CK}, 10^{-2}, \text{мин}^{-1}$
ДТ/АКМ	12	97	5,4
ДТ/СГ/АКМ	23	95	3,1
ДТ/АУ/АКМ	33	96	3,0
ДТ/СГ/АУ/АКМ	35	97	5,5
ДТ/СГ/Al ₂ O ₃ /АКМ	32	96	5,4
ДТ/СГ/ZSM-5/АКМ	30	96	5,4

40

45

Из представленных в таблице 2 данных (столбец 2) видно, что образцы адсорбционно-каталитического материала ДТ/СГ/АУ/АКМ, ДТ/СГ/Al₂O₃/АКМ и ДТ/СГ/ZSM-5/АКМ обладают наибольшей сорбционной емкостью по отношению к циклогексану, хотя для угольного образца ДТ/СГ/АУ/АКМ эта емкость максимальна ввиду наилучшей адсорбции неполярного циклогексана на поверхности АУ. Константа скорости удаления паров циклогексана из газовой фазы также максимальна (столбец 4) за счет того, что промежуточный слой SiO₂ в гранулах структурно-организованного композитного фоточувствительного материала

50

выполняет слой изолятора и, таким образом, повышает эффективность работы верхнего слоя фотокатализатора. Также видно (столбец 3), что на этих образцах достигается практически полное превращение паров циклогексана в CO_2 . Однако наибольший эффект достигается за счет использования адсорбционно-каталитического материала ДТ/СГ/АУ/АКМ.

Из таблицы 1 и таблицы 2 видно, что адсорбционно-каталитический материал с нанесенным чистым TiO_2 (образец ДТ/АКМ) также обладает высокой скоростью удаления паров органических веществ, однако его сорбционная емкость существенно ниже. В то же время, предлагаемые композитные фотокатализатор позволяют одинаково эффективно адсорбировать органические и неорганические вещества и с высокой скоростью разлагать их до конечных продуктов.

Пример 7.

Аналогичен примеру 4 с тем исключением, что на поверхность гранул структурно-организованного композитного фоточувствительного материала наносят 1 мас.% от массы TiO_2 золота. Образец помечают как Au/ДТ/СГ/АУ/АКМ.

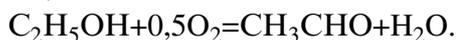
Пример 8.

Аналогичен примеру 4 с тем исключением, что на поверхность гранул структурно-организованного композитного фоточувствительного материала наносят 1 мас.% от массы TiO_2 платины. Образец помечают как Pt/ДТ/СГ/АУ/АКМ.

Пример 9.

Аналогичен примеру 4 с тем исключением, что на поверхность гранул структурно-организованного композитного фоточувствительного материала последовательно наносят 0,5 мас.% от массы TiO_2 серебра и 0,5 мас.% от массы TiO_2 золота. Образец помечают как Ag-Au/ДТ/СГ/АУ/АКМ.

Испытания активности образцов адсорбционно-каталитического материала ДТ/СГ/АУ/АКМ, Au/ДТ/СГ/АУ/АКМ, Pt/ДТ/СГ/АУ/АКМ и Ag-Au/ДТ/СГ/АУ/АКМ проводили на примере фотокаталитического окисления паров этилового спирта. В этом случае основным продуктом реакции является ацетальдегид, образующийся по реакции:



Кинетические кривые накопления ацетальдегида представлены на Фиг.3. Видно, что образец ДТ/СГ/АУ/АКМ не проявляет активность под видимым светом, в то время как для остальных образцов наблюдается образование ацетальдегида, являющегося в этом случае основным продуктом реакции.

Таким образом, нанесение на поверхность адсорбционно-каталитического материала гранул структурно-организованного композитного фоточувствительного материала, содержащего благородные металлы, позволяет с их помощью проводить фотокаталитические реакции под действием видимого света.

Формула изобретения

1. Композитный адсорбционно-каталитический материал для процессов фотокаталитического окисления, состоящий из неорганического полотна на тканой или нетканой основе, пропитанного составом, содержащим неорганическое связующее, отличающийся тем, что на этот материал нанесен структурно-организованный композитный фоточувствительный материал, состоящий из гранул, каждая из которых представляет собой трехслойную структуру, состоящую из внутреннего слоя - частицы адсорбента, промежуточного слоя - диоксида кремния и наружного слоя - фотокатализатора.

2. Композитный адсорбционно-каталитический материал по п.1, отличающийся тем, что в качестве внутреннего слоя структурно-организованного композитного фоточувствительного материала он может содержать частицы активированного угля или оксида алюминия, или цеолита.

5 3. Композитный адсорбционно-каталитический материал по п.1, отличающийся тем, что в качестве фотокатализатора наружного слоя структурно-организованного композитного фоточувствительного материала он содержит диоксид титана анатазной модификации.

10 4. Композитный адсорбционно-каталитический материал по п.1, отличающийся тем, что в качестве фотокатализатора наружного слоя структурно-организованного композитного фоточувствительного материала он содержит диоксид титана с добавками благородных металлов, таких как серебро, золото, платина или палладий или их смеси в количестве не более 5% от массы диоксида титана.

15

20

25

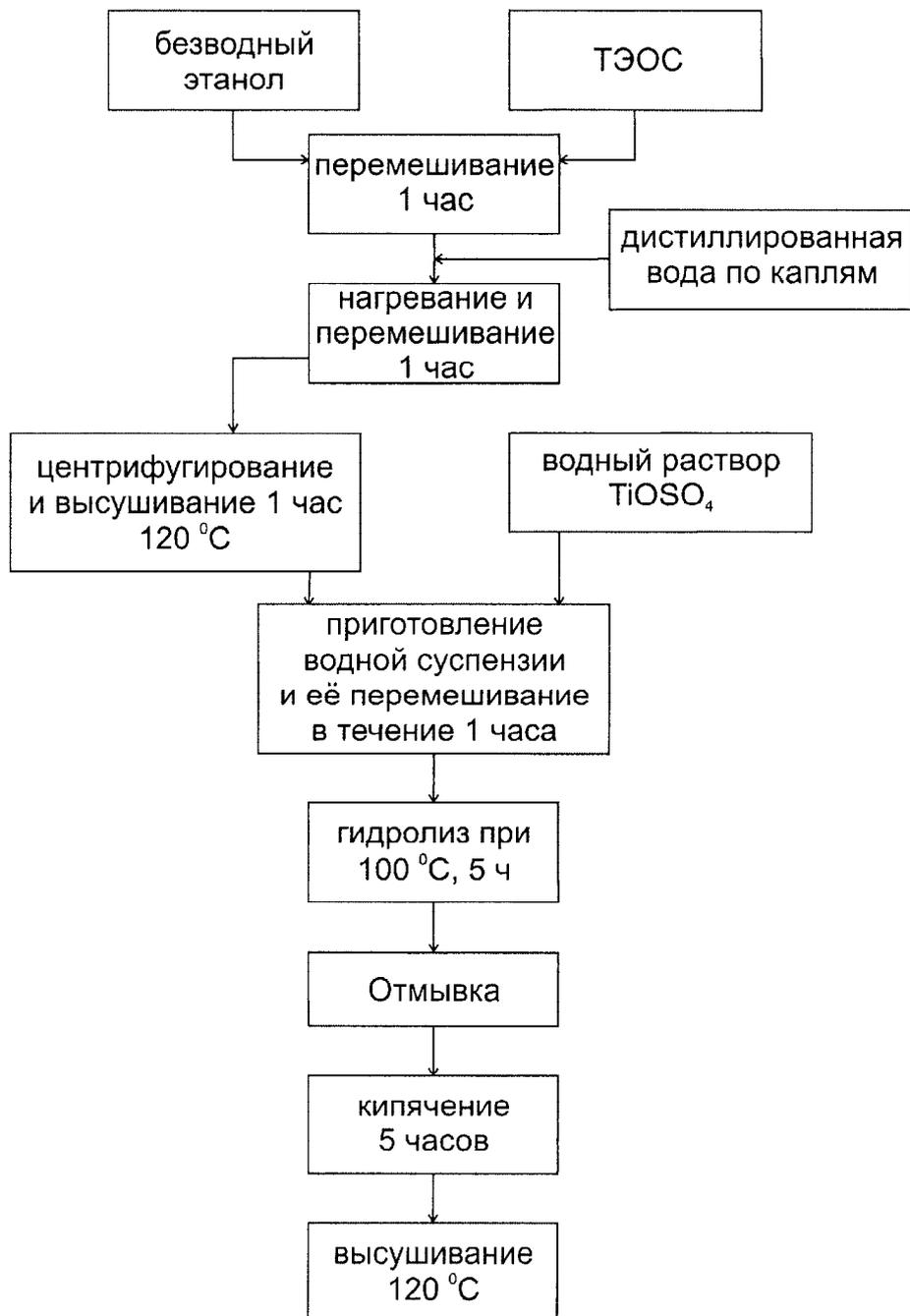
30

35

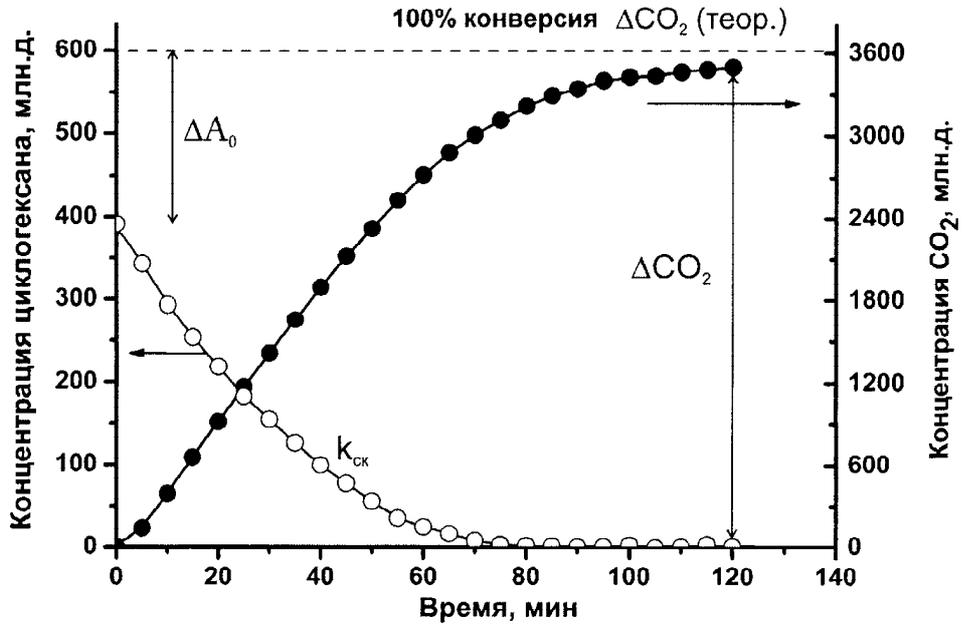
40

45

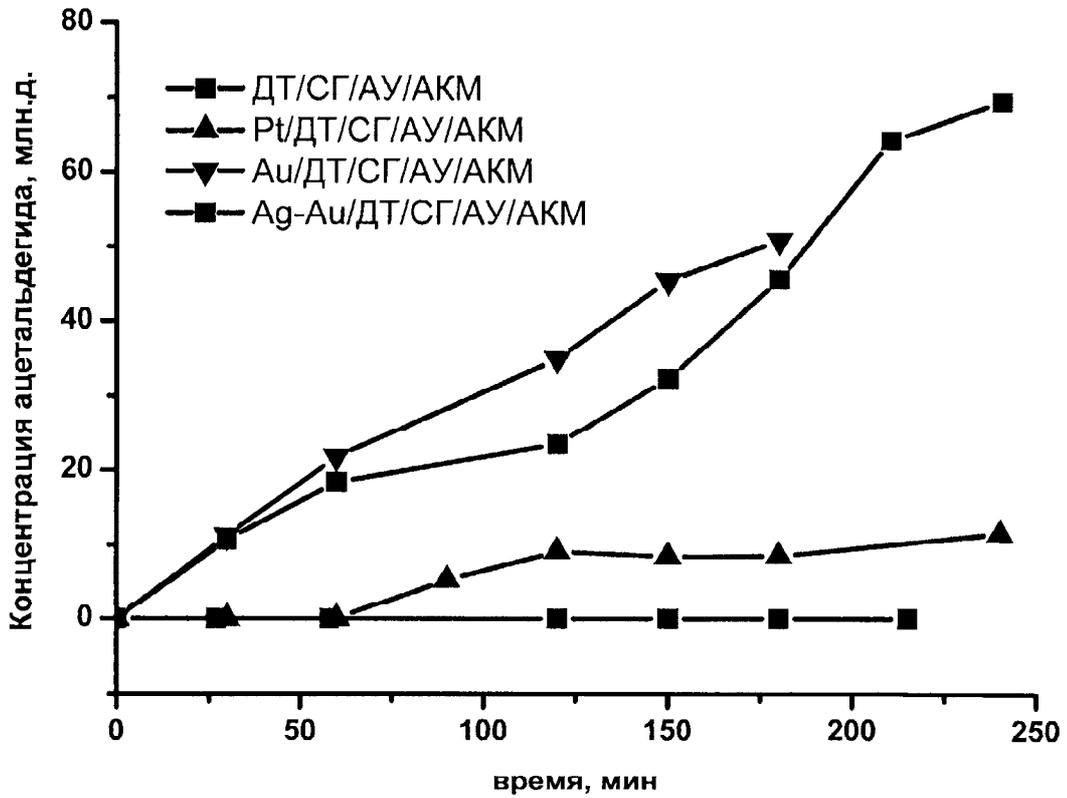
50



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3