



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 478 413** (13) **C1**

(51) МПК  
*B01D 21/06* (2006.01)  
*B01J 21/08* (2006.01)  
*B01J 21/18* (2006.01)  
*B01J 23/38* (2006.01)  
*B01D 53/86* (2006.01)  
*C02F 1/30* (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2011132438/05**, **01.08.2011**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**01.08.2011**

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **01.08.2011**

(45) Опубликовано: **10.04.2013** Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2375112 C1**, **10.12.2009**. **RU 2409419 C2**, **20.01.2011**. **RU 2153924 C2**, **10.08.2000**. **JP 11010136 A**, **19.01.1999**. **JP 8257410 A**, **08.10.1996**. **CN 201056503 Y**, **07.05.2008**. **CN 101637719 A**, **03.02.2010**. **US 7704913 B2**, **27.04.2010**.

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 ФОТОКАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ И ВОЗДУХА

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано для фотокаталитической и адсорбционной очистки газовых и водных сред, загрязненных органическими и неорганическими веществами. Композитный фотокатализатор состоит из адсорбента, диоксида кремния и фотокатализатора, при этом каждая гранула представляет собой трехслойную частицу, состоящую из внутреннего слоя - частицы активированного угля или оксида алюминия, или цеолита, промежуточного слоя - диоксида

кремния и наружного слоя - диоксида титана анатазной модификации. В качестве наружного слоя композитный фотокатализатор 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. Технический результат заключается в эффективной адсорбции как полярных, так и неполярных загрязняющих веществ и высокой скорости их разложения до конечных продуктов. 1 з.п. ф-лы, 3 ил., 2 табл., 9 пр.

RU 2 478 413 C1

RU 2 478 413 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*B01D 21/06* (2006.01)*B01J 21/08* (2006.01)*B01J 21/18* (2006.01)*B01J 23/38* (2006.01)*B01D 53/86* (2006.01)*C02F 1/30* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2011132438/05, 01.08.2011**(24) Effective date for property rights:  
**01.08.2011**

Priority:

(22) Date of filing: **01.08.2011**(45) Date of publication: **10.04.2013 Bull. 10**

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 PHOTOCATALYST FOR WATER OR AIR TREATMENT**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used for photocatalytic and adsorption treatment of gaseous and aqueous media contaminated with organic and inorganic substances. The composite photocatalyst consists of an adsorbent, silicon dioxide and a photocatalyst, each granule being a three-layer particle consisting of an inner layer - activated carbon or aluminium oxide or zeolite particles, an intermediate layer - silicon dioxide and an outer

layer - titanium dioxide with an anatase modification. The outer layer of the composite photocatalyst is titanium dioxide with additives of noble metals such as silver, gold, platinum or palladium or mixtures thereof, in an amount of not more than 5% of the mass of titanium dioxide.

EFFECT: efficient adsorption of both polar and nonpolar contaminants and high rate of decomposition thereof to end products.

3 dwg, 2 tbl, 9 ex

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.

Фотокаталитические технологии очистки воды и воздуха в последние годы заняли прочную нишу среди других способов очистки, среди которых самым популярным является адсорбционная очистка, но известны также различные другие окислительные технологии, такие как каталитическое сжигание, процессы Фентона и фото-Фентона, озонирование и плазменная очистка.

Фотокаталитическое окисление основано на том, что под действием квантов света с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны полупроводникового фотокатализатора, происходит образование электрон-дырочных пар в объеме фотокатализатора. Образовавшиеся электрон и дырка могут мигрировать к поверхности и принять участие в окислительно-восстановительных процессах с адсорбированными соединениями. Самым известным полупроводниковым фотокатализатором является диоксид титана, который недорог и практически нетоксичен. Окислительный потенциал дырки на поверхности  $\text{TiO}_2$  составляет  $\sim +3\text{В}$  относительно нормального водородного электрода и это значит, что с его помощью можно окислить до  $\text{CO}_2$  и воды практически любые органические соединения.

Преимущества фотокаталитического способа очистки хорошо известны: 1) возможность окислить практически любые органические вещества и также ряд неорганических, таких как  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_x$  и др.; 2) метод работает при комнатной температуре и атмосферном давлении; 3) можно окислять даже небольшие концентрации загрязнителей, очистка от которых другими методами является экономически невыгодной; 4) для реализации метода фотокаталитической очистки не нужны дополнительные реагенты, т.к. окислителем является кислород воздуха.

Однако для фотокаталитического способа очистки воздуха 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 образования промежуточных продуктов при окислении больших концентраций загрязнителей. Поэтому разработка новых фотокаталитических систем, которые преодолевали бы указанные недостатки, была предметом ряда исследований.

В работе (Yiming Xu, Wei Zheng, Weiping Liu, Enhanced photocatalytic activity of supported  $\text{TiO}_2$ : dispersing effect of  $\text{SiO}_2$ , J. Photochem. Photobiol. A., 122 (1999) 57-60) наносили диоксид титана золь-гель методом на порошок силикагеля ( $\text{SiO}_2$ ) 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  $\text{TiO}_2$  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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> за счет рекомбинации фотогенерированных электронов и дырок на проводящей угольной подложке; 2) уголь поглощает часть ультрафиолетового света и уменьшает долю света, доступного частицам нанесенного TiO<sub>2</sub>; 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>, погруженной в раствор соли благородного металла, электронным пучком. Было показано, что скорость окисления метилового оранжевого под видимым светом в присутствии TiO<sub>2</sub> с нанесенными металлами из ряда - серебро, платина, палладий - существенно больше, чем на чистом TiO<sub>2</sub>. Такие материалы проявляют низкую каталитическую активность в области малых концентраций загрязнителей из-за слабых адсорбционных свойств диоксида титана.

Наиболее близким к данному изобретению является фотокатализатор-адсорбент (RU 2375112, B01J 21/06, C02F 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.

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<sub>2</sub>, 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<sub>2</sub> 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.

Настоящее изобретение ставит своей задачей создание подобного материала.

Задача решается предлагаемым композитным фотокатализатором, состоящим из адсорбента, диоксида кремния и фотокатализатора, каждая гранула такого композитного фотокатализатора представляет собой структурно-организованную трехслойную частицу, состоящую из внутреннего слоя - частиц 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. Толщина наружного слоя диоксида титана анатазной модификации не менее 0,5 мкм.

В качестве фотокатализатора наружного слоя композит может содержать 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.

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

Принцип работы такого композитного фотокатализатора, состоящего из трехслойных гранул, заключается в следующем: молекулы органических загрязнителей контактируют с гранулой 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 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.

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 композитный фотокатализатор можно использовать для очистки смесей различных веществ. Например, смесь паров ацетона и толуола при контакте с гранулой предлагаемого композитного фотокатализатора будет взаимодействовать 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 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 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 композитного фотокатализатора 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 композитный фотокатализатор, структура гранул которого представлена тремя слоями: адсорбентом, диоксидом кремния и фотокатализатором, позволяет одновременно решить все поставленные задачи, а именно: 1) эффективен одновременно по отношению к полярным и неполярным молекулярным загрязнителям; 2) исключает воздействие электропроводящих свойств сорбента на рекомбинацию фотогенерированных электрон-дырочных пар; 3) обеспечивает полное поглощение падающего света именно частицами

фотокатализатора, а не адсорбента; 4) проявляет фотокаталитическую активность под видимым светом.

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами.

В примерах 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  $\text{SiO}_2$  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 прокаливания псевдобемита  $\text{AlOOH}$  (ОАО «Ангарский завод катализаторов») при температуре  $550^\circ\text{C}$  в течение 4 часов. В качестве цеолита использовали цеолит ZSM-5 (ОАО «Новосибирский завод химконцентратов»)  $S=825 \text{ м}^2/\text{г}$ . В качестве предшественника  $\text{SiO}_2$  используют тетраэтилортосиликат ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , ТЭОС) производства Sigma Aldrich (>98%). В качестве источника  $\text{TiO}_2$  используют сульфат титанила  $\text{TiOSO}_4$  (РЕАХИМ, ХЧ), из которого готовят водный раствор концентрации 8 мас. %.

Процедура приготовления гранул композитного фотокатализатора представлена на Фиг.1.

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  $\text{SiO}_2$  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  $100^\circ\text{C}$ . 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 композитного фотокатализатора добавляли водорастворимую соль или кислоту, содержащую благородный металл, перемешивали в течение 1 ч для адсорбции соли на поверхности  $\text{TiO}_2$ , добавляли в раствор 1 мл метанола и проводили облучение раствора УФ-светом для фотовосстановления металла. После облучения водную суспензию промывали дистиллированной водой, центрифугировали и высушивали при температуре  $120^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

Для сравнительных примеров готовят чистый диоксид титана согласно второй части методики, представленной на Фиг.1 (начиная с добавления водного раствора  $\text{TiOSO}_4$ ), при этом в раствор не добавляют гранулы адсорбента. Также для сравнительных примеров  $\text{TiO}_2$  наносят только на АУ или только на силикагель, т.е. делали двухслойные гранулы с верхним слоем - фотокатализатором. Для этого используют только вторую часть синтеза, представленного на Фиг.1 (начиная с добавления водного раствора  $\text{TiOSO}_4$ ).

Примеры 1-3 приведены для сравнения.

Пример 1 (сравнительный).

Готовят чистый диоксид титана. Образец помечают как ДТ.

Пример 2 (сравнительный).

Готовят двухслойные гранулы путем нанесения диоксида титана на силикагель. Образец помечают как ДТ/СГ.

Пример 3 (сравнительный).

Готовят двухслойные гранулы путем нанесения диоксида титана на активированный уголь. Образец помечают как ДТ/АУ.

Примеры 4-9 иллюстрируют сущность изобретения.

Пример 4.

Готовят образец композитного фотокатализатора путем последовательного нанесения на активированный уголь вначале  $\text{SiO}_2$ , а затем  $\text{TiO}_2$ . Образец помечают как ДТ/СГ/АУ.

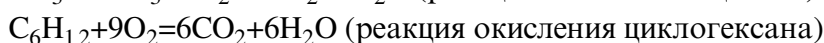
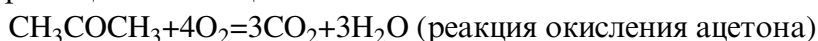
Пример 5.

Готовят образец композитного фотокатализатора путем последовательного нанесения на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  вначале  $\text{SiO}_2$ , а затем  $\text{TiO}_2$ . Образец помечают как ДТ/СГ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Пример 6.

Готовят образец композитного фотокатализатора путем последовательного нанесения на цеолит ZSM-5 вначале  $\text{SiO}_2$ , а затем  $\text{TiO}_2$ . Образец помечают как ДТ/СГ/ZSM-5.

Испытания активности и адсорбционной способности синтезированных фотокатализаторов-адсорбентов проводят в реакции фотокаталитического окисления паров ацетона или циклогексана:



В статический реактор объемом  $450 \text{ см}^3$  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  $\text{CO}_2$ . Горизонтальной пунктирной линией обозначен уровень концентрации  $\Delta\text{CO}_2(\text{теор.})$ , соответствующий полному окислению циклогексана, т.е. 100% конверсии, а величиной  $\Delta\text{CO}_2$  - концентрация, достигаемая за 2 часа облучения. Величина начальной адсорбции паров субстрата, до включения освещения, обозначена как  $\Delta A_0$ . 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 композитного фотокатализатора, являются:

$$-\frac{\Delta A_0}{A_0} \cdot 100\% -$$

доля первоначально адсорбированного субстрата;

$$-\frac{\Delta\text{CO}_2}{\Delta\text{CO}_2(\text{теор.})} \cdot 100\% -$$

доля окисленного субстрата за 2 ч;

-  $k_{\text{СК}}$  - константа скорости 1-го порядка убыли концентрации субстрата.

Результаты испытаний катализаторов, полученных согласно примерам 1-6, в



реакции фотокаталитического окисления паров ацетона представлены в таблице 1.

Таблица 1.

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

Из представленных в таблице 1 данных (столбец 2) видно, что композитные фотокатализаторы ДТ/СГ/АУ, ДТ/СГ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ДТ/СГ/ZSM-5 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 SiO<sub>2</sub> 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 ацетона в CO<sub>2</sub>. Некоторое уменьшение конверсии паров ацетона до CO<sub>2</sub> композитным фотокатализатором ДТ/СГ/ZSM-5 (99%) объясняется тем, что сорбционная емкость цеолита велика, и он медленнее десорбирует накопленный ацетон для его окисления на верхнем слое фотокатализатора.

Результаты испытаний катализаторов, полученных согласно примерам 1-6, в реакции фотокаталитического окисления паров циклогексана представлены в таблице 2.

Таблица 2.

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

Из представленных в таблице 2 данных (столбец 2) видно, что композитные фотокатализаторы ДТ/СГ/АУ, ДТ/СГ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ДТ/СГ/ZSM-5 обладает наибольшей сорбционной емкостью по отношению к циклогексану, хотя для угольного образца ДТ/СГ/АУ 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 SiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>. Однако наибольший эффект достигается за счет использования композитного фотокатализатора ДТ/СГ/АУ.

Из таблицы 1 и таблицы 2 видно, что чистый TiO<sub>2</sub> (образец ДТ) 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 образца наносят 1 мас.% от массы  $TiO_2$  золота. Образец помечают как Au/ДТ/СГ/АУ.

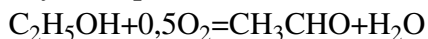
Пример 8.

Аналогичен примеру 4 с тем исключением, что на поверхность образца наносят 1 мас.% от массы  $TiO_2$  платины. Образец помечают как Pt/ДТ/СГ/АУ.

Пример 9.

Аналогичен примеру 4 с тем исключением, что на поверхность образца 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.

Испытания активности композитных фотокатализаторов ДТ/СГ/АУ, Au/ДТ/СГ/АУ, Pt/ДТ/СГ/АУ и Ag-Au/ДТ/СГ/АУ проводили па примере фотокаталитического окисления паров этилового спирта. В этом случае основным продуктом реакции является ацетальдегид, образующийся по реакции:



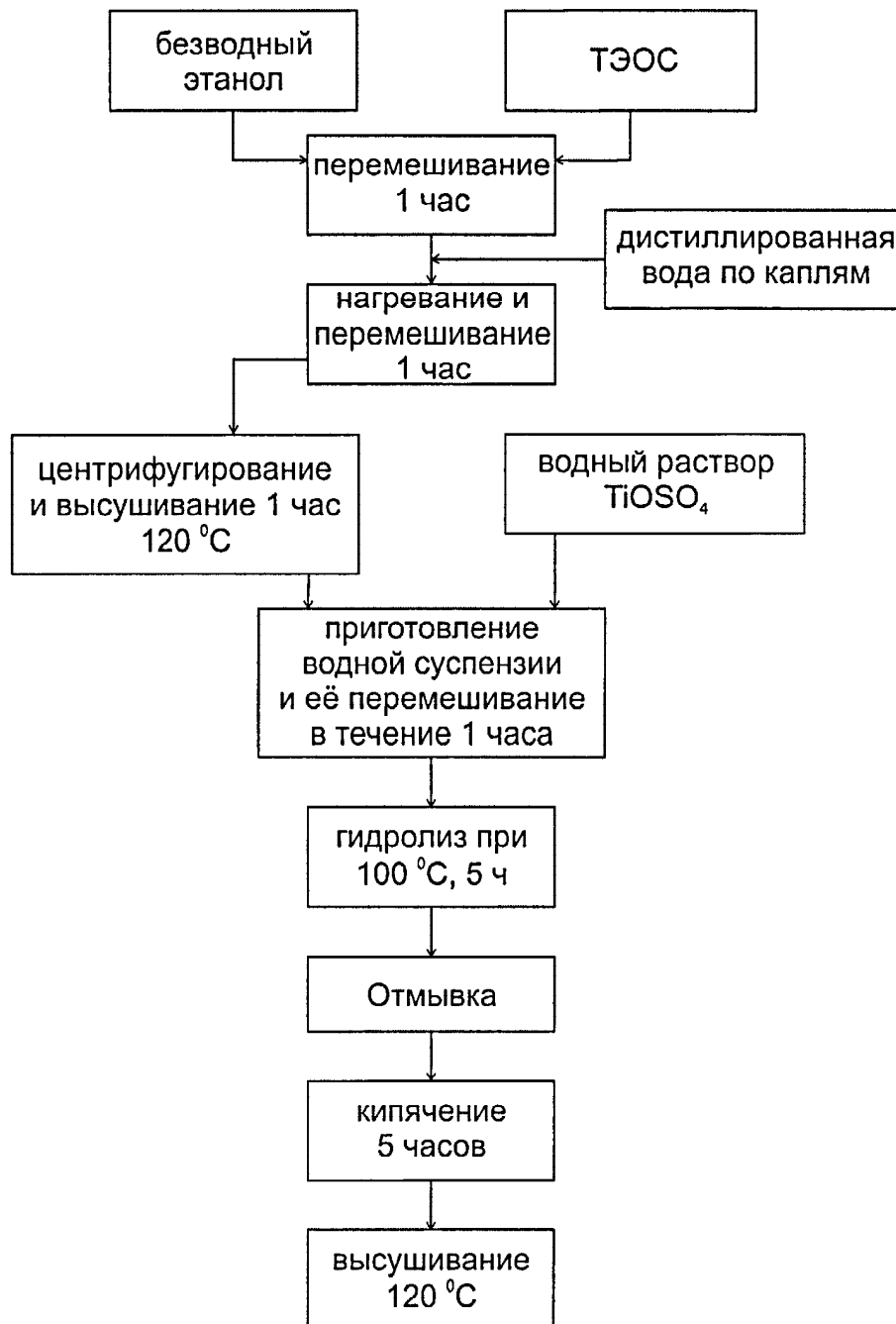
Кинетические кривые накопления ацетальдегида представлены на Фиг.3. Видно, что образец ДТ/СГ/АУ не проявляет активность под видимым светом, в то время как для остальных образцов наблюдается образование ацетальдегида, являющегося в этом случае основным продуктом реакции.

Таким образом, нанесение на поверхность композитного фотокатализатора благородных металлов позволяет с их помощью проводить фотокаталитические реакции под действием видимого света.

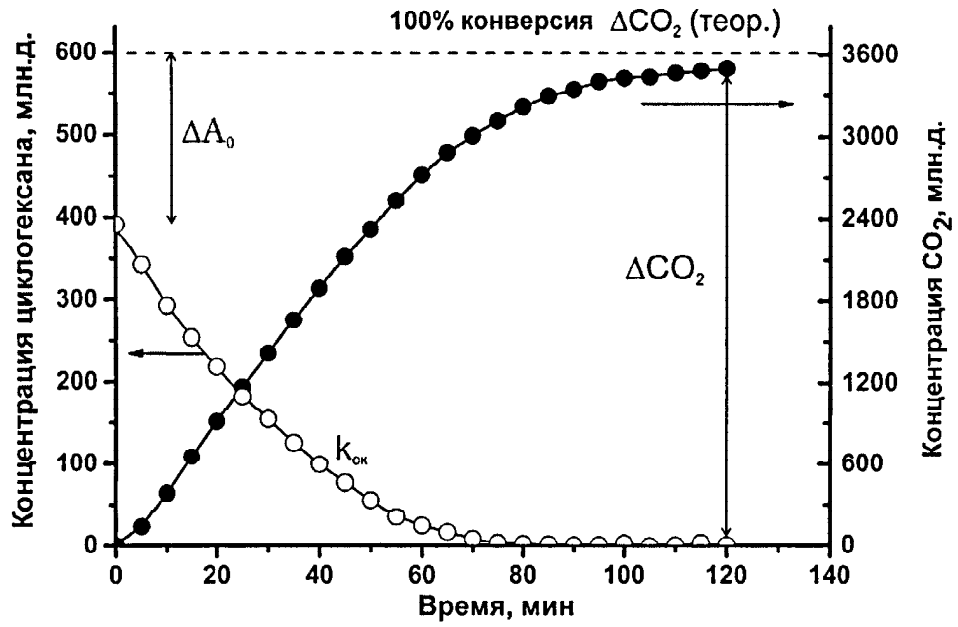
#### Формула изобретения

1. Композитный фотокатализатор для фотокаталитической и адсорбционной очистки газовых и водных сред, состоящий из адсорбента, диоксида кремния и фотокатализатора, отличающийся тем, что каждая гранула такого композитного фотокатализатора представляет собой трехслойную частицу, состоящую из внутреннего слоя - частицы активированного угля, или оксида алюминия, или цеолита, промежуточного слоя - диоксида кремния и наружного слоя - диоксида титана анатазной модификации.

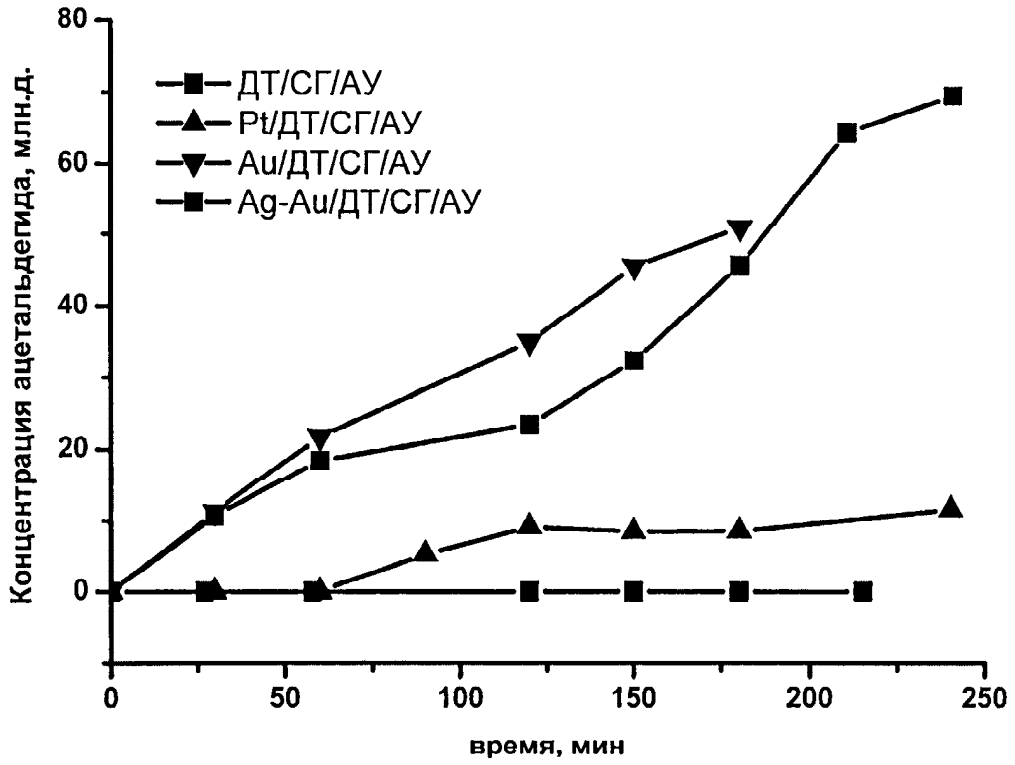
2. Композитный фотокатализатор по п.1, отличающийся тем, что в качестве наружного слоя он содержит диоксид титана с добавками благородных металлов, таких как серебро, золото, платина или палладий или их смеси в количестве не более 5% от массы диоксида титана.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3