

ДОСЛІДЖЕННЯ КАТАЛІТИЧНОЇ АКТИВНОСТІ ВУГІЛЛЯ КАУ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ СІРКОВОДНЮ. ВПЛИВ СТАНУ ПОВЕРХНІ

Досліджено вплив якісного та кількісного складу поверхневих кисневмісних груп активованого вугілля КАУ в реакції окиснення сірководню. Показано, що на поверхні КАУ каталітична реакція окиснення H_2S за участю кисню функціональних основних центрів вуглецевої поверхні проходить вже при кімнатній температурі. Проведення реакції при підвищеній температурі веде до регенерації активних центрів за рахунок кисню газової фази, що збільшує кількість прореагованого сірководню.

У зв'язку зі впровадженням жорстких вимог щодо вмісту сполук сірки у викидних газах промислових та переробних підприємств пошук високоефективних каталітичних систем для видалення сірководню при його низьких концентраціях є надзвичайно актуальним.

Для вилучення сірководню при його низьких концентраціях у газових сумішах використовують адсорбційні та каталітичні методи. Останні мають перевагу, оскільки забезпечують нейтралізацію більшої кількості цієї шкідливої речовини. Як каталізатори використовують оксиди деяких перехідних металів та активоване вугілля. В обох випадках спостерігається дезактивація каталізатора, що зумовлює необхідність його періодичної регенерації. Порівняно з іншими каталітичними системами, що використовуються при окисненні сірководню, активоване вугілля легше регенерується. Існуюча можливість зміни хімії поверхні вуглецевих матеріалів в досить широких межах [1] та модифікації його каталітичних властивостей привертає увагу до цього матеріалу.

Разом із тим, слід зазначити, що вплив складу та стану поверхні вуглецевих матеріалів на ефективність перетворення сірководню на сьогодні недостатньо вивчено.

Нами було досліджено вплив умов попередньої обробки вугілля КАУ на стан його поверхні та каталітичну активність у реакції окиснення сірководню.

Експериментальна частина

Як вихідний матеріал було використано активоване вугілля КАУ, виготовлене з карбонізату шкаралупи волоського горіху (КАУвих). Вихідне вугілля було попередньо оброблено у 25 % розчині азотної кислоти (КАУок). Модифікацію стану поверхні було реалізовано шляхом прогріву КАУок за різних температур. Обробку проводили в атмосфері аргону протягом 2 годин при температурах 600 °С (КАУ600), 800 °С (КАУ800) та 1000 °С (КАУ1000).

Склад поверхні одержаних зразків досліджено на рентгенофотоелектронному спектрометрі VG Scientific ESCA-3 з використанням $Al\ K\alpha_{1,2}$ випромінювання (1486.6 eV). Енергії зв'язку співвідносили зі стандартним піком C_{1s} електронів вуглецевої поверхні при 284,8 eV.

Для аналізу природи та кількості груп, що містять кисень, використовували метод Бьома [2].

Реакцію окиснення сірководню (1 об. % H_2S у повітрі) проводили при температурах 20 і 180 °С в

проточному реакторі (Pyrex glass). В реактор завантажували 1 см³ (~0,5 г) каталізатора. Швидкість потоку реакційної суміші становила 50 мл/хв.

Результати та їх обговорення

Результати каталітичних експериментів наведено на рис. 1. Кількість поглинутого сірководню зростає зі збільшенням температури попередньої обробки зразків як при 20 °С, так і при 180 °С.

Особливо помітно збільшення активності каталізаторів при обох досліджуваних температурах реакції починаючи зі зразка КАУ800. Найактивнішим за умов експерименту виявився КАУ1000, який поглинув 15,7% (20 °С) та 201 % (180 °С) H₂S від маси зразка, що у 5 і 2,5 разу більше порівняно із КАУвих.

Для пояснення цих фактів було використано дані, одержані при вивченні стану поверхні каталізаторів. У зв'язку з тим що сірководень є досить кислим газом, кількісний і якісний склад поверхневих кисневмісних груп досить суттєво впливає на процес його окиснення [3,4].

Результати, одержані методом титрування за Бьомом, наведено у табл. 1. Як можна побачити, найбільша кількість груп, що містять кисень, визначена на зразку КАУок, що корелює з найнижчим значенням рН його поверхні. Порівняно зі зразком КАУвих після окиснення зразка значно збільшилась кількість як кислих, так і основних груп.

Після температурної обробки в атмосфері аргону кількість поверхневих груп зменшується. Особливо різко зменшується кількість найбільш кислих (карбоксильних та лактонних) груп. Спостерігається також зміна співвідношення кислих і основних груп на поверхні каталізаторів, що пояснюється вищою термічною стійкістю останніх. Відомо, що найбільш кислі групи (карбоксильні й лактонні) видаляються з поверхні вугілля у вигляді СО₂ в температурному інтервалі 180-650 °С, тоді як менш кислі (фенольні й карбонільні) та основні десорбуються у вигляді СО або СО + СО₂ в температурному інтервалі 550-1050 °С [5]. Цей процес супроводжується збільшенням рН поверхні.

Зіставлення одержаних результатів з даними по каталітичній активності показує, що різке зменшення кількості кислих поверхневих груп з ростом температури прожарювання зразків супро-

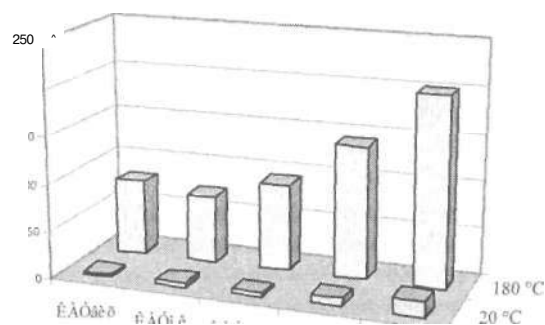


Рис 1. Поглинання сірководню на вугіллі КАУ

джується збільшенням кількості поглинутого сірководню. Тож можна припустити, що ці групи мають негативний вплив на реакцію окиснення сірководню.

Високе значення рН поверхні зразка КАУ 1000 пояснити на основі даних титрування досить важко, оскільки основні групи цим методом не ідентифікуються, а загальна кількість функціональних груп на поверхні є надзвичайно малою.

Додаткову інформацію про стан вуглецевої поверхні було одержано за допомогою методу РФЕС.

При аналізі C1s спектру зразків КАУ в області піків кисневмісних груп спостерігаються незначні зміни їх відносних площ залежно від температури термічної обробки. Однак, враховуючи досить малу площу цих піків щодо основного піку графітзованого вуглецю, ці зміни визначити досить важко. Тому детальніше досліджували спектр O1s електронів, який має вищу роздільну здатність.

Розклад на компоненти спектру O1s електронів дає змогу виділити три піки з визначеними енергіями зв'язку. Перший з них з енергією зв'язку (E₃) O1s електронів 530,8-531,8 eV (пік O_{1,1}) відповідає кисню C=O груп (C=O та COOR). Другий пік з E₃ O1s електронів 532,9-533,4 eV (пік O_{2,1}) належить до кисню C-O груп (C-OH та COOR). Останній пік з найбільшим значенням E₃ O1s електронів 535,2-536,2 eV (пік O_{3,1}) характеризує наявність хемосорбованого кисню або води [6]. Останній пік (O_{3,1}) в деяких працях також відносять до кисню, який є частиною ароматичної системи вуглецю [7].

Відносна площа піків цих форм кисню на поверхні вугілля КАУ, що характеризує їх кількість, залежить від попередньої обробки зразків

Таблиця 1. Дані титрування за методом Бьома

Зразок	рН	Поверхневі групи, мекв/г				
		кислі	основні	карбоксильні	лактонні	фенольні
КАУвих	5,737	1,4	0,325	0,066	0,384	0,95
КАУок	3,805	2,3	1,2	0,51	1,34	0,45
КАУ600	6,670	0,9	1,0	0,214	0,336	0,35
КАУ800	7,836	0,3	0,6	0,008	0,192	0,1
КАУ1000	8,920	не визн.	не визн.	не визн.	не визн.	не визн.

Таблиця 2. Відносні площі піків O1s електронів на вугіллі КАУ за даними РФЕС

Зразок	Площі O1s піків, %			O/C
	O ₁	O ₂	O ₃	
КАУвих	26,7	58,2	15,1	0,1
КАУок	44,0	49,3	6,7	0,19
КАУ600	38,6	50,6	10,8	0,07
КАУ 1000	25,2	54,5	20,3	0,02

(табл. 2). Збільшення відносної площі піку O_{1,1} і зменшення піків O_{2,1} і O_{3,1} на зразку КАУок порівняно із КАУвих вказує на переважне утворення C=O типу кисню в процесі окиснення вугілля азотною кислотою.

Зі збільшенням температури обробки зразків відносні площі піків O_{2,1} і O_{3,1} зростають, тоді як піку O_{1,1} зменшується. Найбільш помітніші зміни в інтенсивності піку O_{3,1} можна пояснити тим, що при високих температурах може відбуватися включення кисню до ароматичної системи вуглецю [7, 8]. При цьому можливе утворення піранових, а також багатоядерних оксонієвих структур. З утворенням при високій температурі саме таких основних центрів може бути пов'язане високе значення рН, що спостерігається для зразка КАУ 1000.

Аналіз спектрів РФЕС зразків КАУвих після проведення на них реакції знешкодження сірководню показав, що, незалежно від температури реакції, сірка на поверхні вугілля присутня лише в одному енергетичному стані - S⁰ (E3 S 2p електронів дорівнює 164.3-164.6 еВ). Це свідчить про те, що вже при кімнатній температурі на поверхні вугілля КАУ проходить каталітична реакція окиснення сірководню.

Встановлено, що в спектрах O1s електронів відбуваються зміни відносних площ піків залежно від температури проведення реакції окиснення сірководню (табл. 3).

Це дає можливість зробити висновок, що при кімнатній температурі в реакції окиснення сірководню беруть участь поверхневі активні кисневі центри. Перетворення сірководню при кімнатній температурі веде до зменшення відносної інтенсивності піків O_{2,1} і O_{3,1} а інтенсивність піку O_{1,1} відповідно збільшується. Такі зміни показують, що процес окиснення відбувається за рахунок участі в ньому двох перших форм кисню,

Таблиця 3. Відносна площа піків O1s електронів для зразків КАУвих після проведення на них реакції окиснення сірководню

Зразок	Площа O1s піків, %		
	O ₁	O ₂	O ₃
КАУвих	38,9	44,4	16,7
КАУвих (20 °C)	56,3	37,2	6,5
КАУвих (180 °C)	39,6	41,6	18,8

в той час як C=O тип кисню в реакції практично не задіяний. Швидка втрата активності каталізаторів при цій температурі може бути пов'язана з тим, що при низькій температурі не відбувається відновлення кисню на поверхні й активні центри поступово деактивуються.

Після проведення реакції при 180 °C співвідношення піків кисню на поверхні відпрацьованого каталізатора практично аналогічне значенням для вихідного зразка. Це свідчить про те, що при цій температурі відбувається регенерація активних центрів за рахунок кисню газової фази. Деактивація каталізатора, що спостерігається після окиснення деякої кількості сірководню, може бути пов'язана з блокуванням активної поверхні елементарною сіркою, яка утворюється в результаті реакції. При цьому фактором, що лімітує активність каталізатора, є об'єм його порового простору.

Висновки

Показано, що на поверхні вугілля КАУ каталітична реакція окиснення H₂S за участю кисню функціональних основних центрів вуглецевої поверхні проходить уже при кімнатній температурі. Неможливість протікання процесу регенерації кисню поверхні при кімнатній температурі зумовлює дезактивацію каталізаторів.

Підвищення температури реакції до 180 °C веде до регенерації активних центрів за рахунок кисню газової фази, що, відповідно, збільшує кількість перетвореного сірководню. Встановлено, що за обох температур процесу єдиним продуктом є елементарна сірка. Блокування поверхні цією сіркою веде до дезактивації каталізатора при підвищених температурах реакції, і швидкість цього процесу пов'язана з поруватою структурою вуглецевого каталізатора.

1. Bagreev A., Bandoz T. J. H₂S adsorption/oxidation on unmodified activated carbons: importance of prehumidification // Carbon, - 2001. - Vol. 39. - P. 2303-2311.
2. Boehm H. P. Advances in Catalysis, - 1966, - Vol. 16. - N. Y.: Academic Press. - P. 179-274.
3. Bandoz T. J. Removal of SO₂ over ethylene tar pitch and cellulose based activated carbon fibers // Carbon, - 1999, - Vol. 37. - P. 483-491.
4. Abib /", Bagreev A., Bandoz T. J. J. Effect of pH and surface chemistry on the mechanism of H₂S removal by activated carbons // Colloid Interface Sci., - 1999, - Vol. 216. - P. 360

5. Papiez K., Dentzer J., Li S., Donnet J. B. Surface groups on nitric acid oxidized carbon black samples determined by chemical and thermodesorption analyses // Carbon, - 1991, - Vol. 29, - P. 69.
6. Schlögl R. Carbons // Handbook of Heterogeneous Catalysis I ed. by G. Ertl, - 1997, - Vol. 1. - VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim. - P. 138-191.
7. Darmstadt H., Roy C. and Kaliaguine S. ESCA characterization of commercial carbon blacks from vacuum pyrolysis of used tires // Carbon, - 1994, - Vol. 32, - №. 8, - P. 1399-1406.
8. Papirer E., Li S. and Donnet J.-B. Contribution to the study of basic surface groups on carbons // Carbon, - 1987, - Vol. 25. - №. 2. - P. 243-247.

D. Brazhnyk, Yu. Zaitsev, I. Bacherikova, V. Zazhigalov

**THE STUDY OF ACTIVATED CARBON KAU CATALYTIC ACTIVITY
IN HYDROGEN SULPHIDE OXIDATION. INFLUENCE OF SURFACE
CHEMISTRY**

The influence of the qualitative and quantitative amount of surface oxygen-containing group on activated carbon KAU in hydrogen sulphide oxidation has been investigated. It is shown, that on KAU surface the hydrogen sulphide oxidation reaction at participation of oxygen of the surface functional basic centres proceeds already at room temperature. Realization of reaction at the increased temperature conducts to regeneration of the active centres due to oxygen of gas phase that increases amount of the reacted hydrogen sulphide.