

УДК 541.1+641.128

DOI: 10.15372/KhUR20190102

## Синтез нанотрубок диоксида титана и их использование в фотокаталитических процессах очистки нефтепродуктов от сернистых соединений

Н. С. КОБОТАЕВА, Т. С. СКОРОХОДОВА

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,  
Томск (Россия)**E-mail: nat@ipc.tsc.ru*

### Аннотация

Подобраны оптимальные условия и проведен синтез нанотрубок диоксида титана с использованием получаемых в промышленности рутильных пигментов. Исследованы их физико-химические свойства и каталитическая активность. Показано, что окисление сернистых соединений дизельной фракции в присутствии фотокатализаторов на основе нанотрубок диоксида титана позволяет эффективно и просто произвести очистку нефтепродукта.

**Ключевые слова:** фотокатализ, нанотрубки диоксида титана, синтез, окисление сернистых соединений, дизельная фракция

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большое внимание уделяется процессам фотокатализа для очистки воды и воздуха от токсичных химических соединений [1]. В качестве катализаторов используют оксиды и сульфиды полупроводниковых материалов, оксиды с нанесенными металлами, дисперсии с нанесенными оксидами [2, 3]. В силу своей относительной дешевизны, нетоксичности и эффективности одним из широко применяемых материалов в процессах фотокатализа является диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ). Его каталитическая активность связана с относительно большим временем жизни фотогенерированных носителей заряда (около 250 нс) [4]. Основными ограничениями практического применения  $\text{TiO}_2$  в фотохимических процессах является низкая квантовая эффективность процесса из-за слабого разделения фотогенерированных носителей заряда и необходимость использования излучения только УФ-диапазона, вследствие большой ширины запрещенной зоны  $\text{TiO}_2$  (3.2, 3.3, 3.0 эВ) [5–8].

Данное свойство делает малоэффективным применение солнечного излучения, в спектре которого на УФ-часть приходится примерно 7 %, в то время как на видимый диапазон – 45 % [9].

Диоксид титана – широкозонный полупроводник, который существует в природе в виде нескольких кристаллических модификаций (анатаз, рутил и брукит). В большинстве работ по фотокатализу исследуется рутил и анатаз. При УФ-облучении диоксида титана абсорбция фотона с энергией больше, чем ширина запрещенной зоны (ШЗЗ), приводит к образованию пары “электрон-дырка”. Если свободные заряды не рекомбинируют, то они могут мигрировать по поверхности, где электроны захватываются атомами титана, а дырки – поверхностными группами  $\text{OH}^-$ . Захваченные дырки, взаимодействуя с  $\text{OH}^-$ -группами, дают радикал  $\text{OH}^\cdot$ , а электроны взаимодействуют с  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , образуя активные радикалы, такие как  $\text{O}_2^\cdot$ ,  $\text{HOO}^\cdot$  и  $\text{HO}^\cdot$ . Именно эти свободные радикалы способны окислять связи C–H, что приводит к разрушению органических молекул.

Процессы фотокаталитического окисления протекают преимущественно на поверхности диоксида титана, поэтому использование для этих целей наночастиц  $\text{TiO}_2$ , обладающих большой удельной поверхностью, представляется наиболее логичным подходом [10].

Для уменьшения потерь и предотвращения возможных рекомбинационных процессов, возникающих при переходе с одной частицы на другую, предложено использовать наноструктуры на основе  $\text{TiO}_2$  с одномерным (1D) транспортом электронов. К таким структурам можно отнести нанотрубки [11–13], наностержни [14], нанонити [15]. Благодаря особенностям строения они обладают повышенными электронотранспортными свойствами, что способствует быстрому процессу переноса электронов и медленному процессу рекомбинации. В работе [16] сообщается, что в нанотрубках (НТ)  $\text{TiO}_2$  рекомбинационные процессы протекают в 10 раз медленнее, чем в наночастицах.

С каждым годом растут темпы добычи высокосернистых нефтей. В связи с этим возрастает актуальность применения фотокаталитических процессов для окисления серосодержащих соединений нефти и ее фракций, т. к. их повышенное содержание приводит к коррозии оборудования, отравлению катализаторов процессов переработки, ухудшению качества готовой продукции и обострению экологической обстановки [17].

Известно немало способов извлечения серосодержащих соединений из нефтей и нефтепродуктов: экстракция, адсорбция, окисление, гидроочистка и др. Наиболее весомыми недостатками перечисленных процессов являются дорогостоящие реагенты, большие отработанные объемы и значительные энергетические затраты. Фотокаталитические способы очистки лишены указанных недостатков и позволяют достичь достаточно высокой степени очистки нефтяных фракций от серосодержащих соединений. Так, в работе [18] рассмотрен процесс десульфуризации дизельного топлива с использованием фотоокисления на нанодисперсном диоксиде титана и показано, что степень удаления общей серы составляет 61.9 %. Применение катализатора  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) [19] позволяет удалить 46.6 % серы из дизельного топлива.

Цель работы – получение одномерных частиц диоксида титана (нанотрубок) из промышленно используемого титанового пигмента (рутильного пигмента), исследование физико-химических свойств полученных соединений и рассмотрение возможности применения рутильных пигментов и нанотрубок  $\text{TiO}_2$  в процессах фотокатализа при очистке дизельной фракции от серосодержащих соединений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали два титановых пигмента: с содержанием рутильной фазы 98.5 % ( $\text{TiO}_2$ -1) и с содержанием фаз рутила 95.0 %, анатаза 4.5 % и 0.5 %  $\text{CaCO}_3$  ( $\text{TiO}_2$ -2). Исследовали дизельное топливо, выкипающее в пределах 180–360 °С, с общим содержанием серы 0.22 %.

Для определения физико-химических свойств рутильных пигментов и синтезированных на их основе НТ использовали рентгенофазовый анализ (РФА), просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения (ПЭМ ВР), ИК- и КР-спектроскопию.

РФА проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 (Япония) с медным  $\text{CuK}\alpha$  излучением по схеме Брегга-Бретано с шагом 0.03 и временем экспозиции в точке 6 с, в угловом диапазоне 10–80°. Расчет рентгеноаморфной доли производили при помощи стандартного программного обеспечения, поставляемого с прибором. ИК-спектры регистрировались на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 5700, сопряженном с Raman модулем. Размер и форму частиц наноматериала определяли по микрофотографиям, полученным с помощью электронного микроскопа JEM-100 CX II JEOL.

Процессы каталитического фотоокисления серосодержащих органических соединений дизельной фракции проводили в присутствии диоксида титана. Смесь облучали с помощью светодиодной УФ-лампы мощностью 10 Вт (Китай). Длину волны излучения варьировали от 370 до 400 нм. Окисленные серосодержащие соединения извлекали однократной экстракцией ацетонитрилом при объемном соотношении дизельная фракция/ацетонитрил 1 : 2. Содержание серы в исходной и очищенной дизельных фракциях определяли методом сжигания в лампе по ГОСТ 19121-73.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлен КР-спектр образца рутильного пигмента  $\text{TiO}_2$ -1.

Полученный спектр характерен для структуры рутил. Он имеет 4 колебательные моды, охарактеризованные в работе [20]. Для образца  $\text{TiO}_2$ -1 зафиксированы полосы высокой интенсивности при 227, 441, 609  $\text{cm}^{-1}$  и полоса низкой интенсивности на частоте 147  $\text{cm}^{-1}$ .

КР-спектр образца  $\text{TiO}_2$ -2 идентичен спектру образца  $\text{TiO}_2$ -1, кроме дополнительной полосы в области частот 1065  $\text{cm}^{-1}$ , относящейся к симметричным валентным колебаниям связи O–C–O в карбонате кальция, а более высокая интенсивность полосы на частоте 145  $\text{cm}^{-1}$  может указывать на присутствие фазы анатаза.

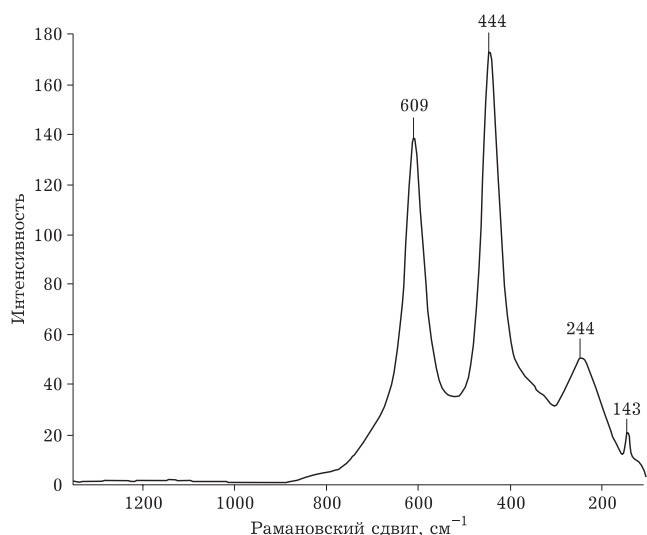


Рис. 1. КР-спектр рутильного пигмента TiO<sub>2</sub>-1.

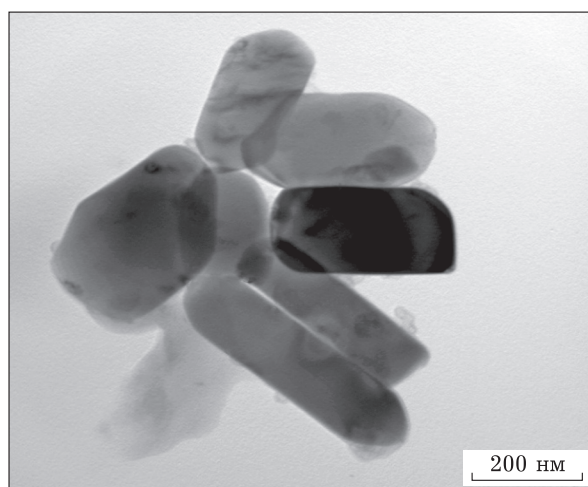


Рис. 2. Микрофотография рутильного пигмента TiO<sub>2</sub>-1.

На дифрактограммах видно, что образец TiO<sub>2</sub>-1 содержит только рутильную фазу (кристалличность 75.7 %), а образец TiO<sub>2</sub>-2 (кристалличность 78.2 %) содержит три фазы: рутил, анатаз и кальцит (в соотношении 88 : 10 : 2 % соответственно).

Согласно микрофотографии образца рутильного пигмента (рис. 2), на примере TiO<sub>2</sub>-1, кристаллы имеют форму параллелепипеда с размерами в пределах 250–300 нм на 400–500 нм.

Для получения нанотрубок использовали метод, предложенный Tomoko Kasuga с соавторами [21, 22]. По указанному методу диоксид титана подвергают гидротермальной обработке в концентрированном растворе щелочи (NaOH). Данные по влиянию температуры, концентрации щелочи и времени реакции на процесс формирования нанотрубок представлены в табл. 1.

После окончания реакции полученный продукт промывали 0.1 М раствором азотной кислоты (HNO<sub>3</sub>) и дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Согласно имеющимся в литературе сведениям [23], нанотрубки TiO<sub>2</sub> можно охарактеризовать, используя методы РФА, КР-спектроскопию и просвечивающую электронную микроскопию. На рентгенограммах должны присутствовать три размытых пика малой интенсивности в области малых углов 2θ (10.535; 24.608; 28.299), по данным КР-спектроскопии – пик в области 270 см<sup>-1</sup>. Полученные нами результаты подтверждают имеющиеся в литературе сведения.

На рис. 3 представлен КР-спектр образца НТ диоксида титана, полученного в синтезе № 7. Достаточно интенсивный пик на частоте 276 см<sup>-1</sup> характеризует образование нанотрубок диоксида титана.

На рентгенограммах образцов, полученных в синтезах № 4, 5, 7, присутствуют рефлексы малой интенсивности с максимумами в области углов 2θ 10.594; 25.185; 28.415, относящиеся к НТ TiO<sub>2</sub>, что показано на рис. 4 на примере образца, полученного в синтезе № 7.

ТАБЛИЦА 1

Условия получения НТ TiO<sub>2</sub>

Номер синтеза	Исходное вещество	t, °С	T, ч	C <sub>NaOH</sub> , г/л	РФА, 2θ	ν, см <sup>-1</sup> (КР-спектр)	ПЭМ ВР d, нм
1	TiO <sub>2</sub> -1	190	16	12.5	Кр. фаза отсутствует	607 : 445; 249 сл.; 200	Агрегаты округлой формы 80–100
2	TiO <sub>2</sub> -1	190	6	12.5	Кр. фаза отсутствует	607 : 445; 249 сл.; 200	Агрегаты округлой формы 80–100
3	TiO <sub>2</sub> -1	160	16	10	Кр. фаза отсутствует	607 : 445; 249 сл.; 200	Агрегаты округлой формы 80–100
4	TiO <sub>2</sub> -1	120; 150	4; 8	8	10.535; 24.608; 28.299	607 : 445; 270; 193	НТ 10–16
5	TiO <sub>2</sub> -1	120; 150	4; 4	8	10.535; 24.608; 28.299	1085; 608; 445; 248; 200	НТ 10–16
6	TiO <sub>2</sub> -2	180	8	12.5	Кр. фаза отсутствует	1085; 608;	Агрегаты 80–100
7	TiO <sub>2</sub> -2	120; 150	4; 4	8	10.535; 24.608; 28.299	445; 270; 200	НТ 10–16

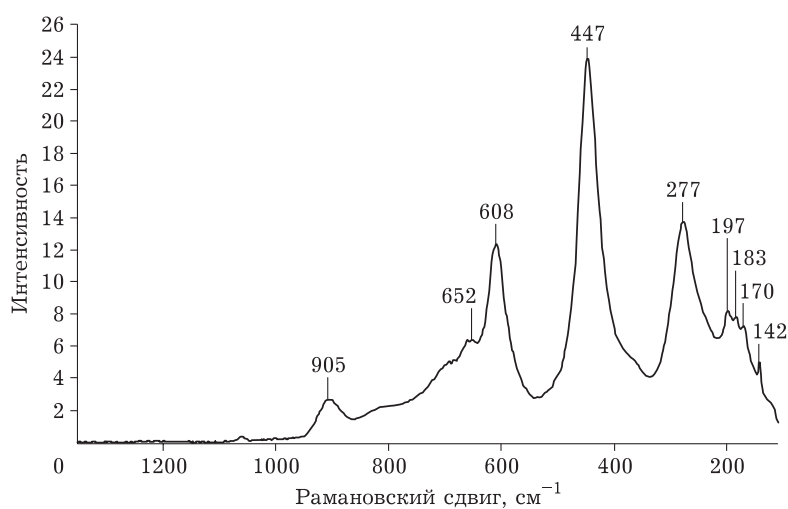


Рис. 3. КР-спектр образца нанотрубок (НТ)  $\text{TiO}_2$ -1, полученного в синтезе № 7.

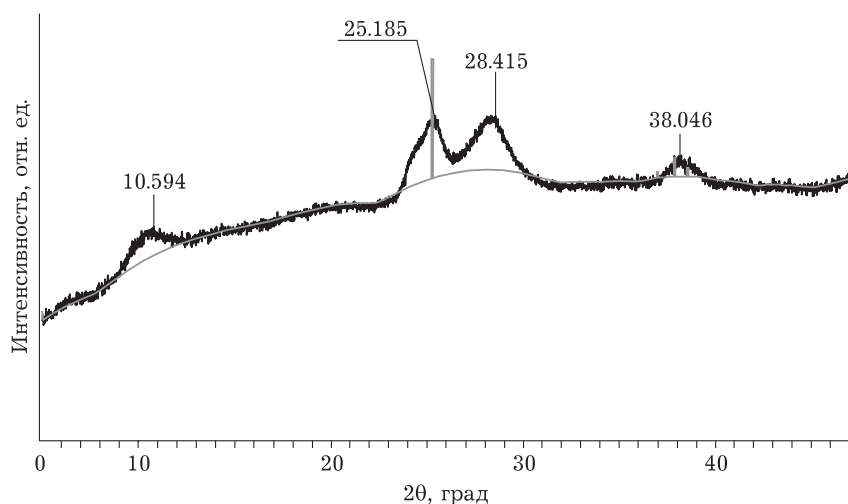


Рис. 4. Рентгенограмма образца нанотрубок (НТ)  $\text{TiO}_2$ .

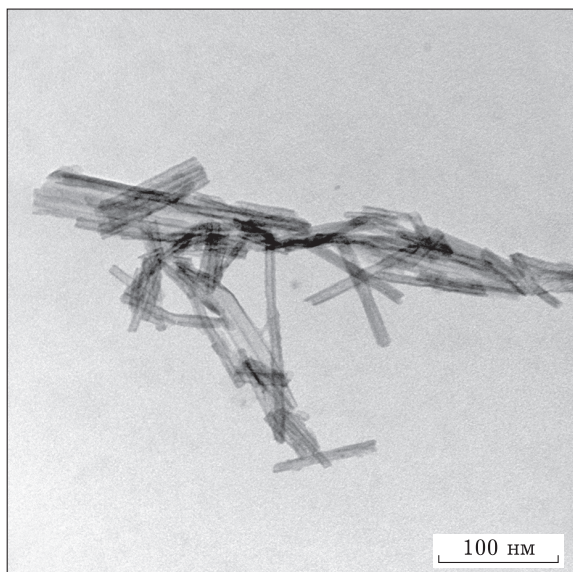


Рис. 5. Микрофотография нанотрубок (НТ)  $\text{TiO}_2$ .

Микрофотография НТ диоксида титана на примере образца, полученного в синтезе № 7, показана на рис. 5. Нанотрубки имеют  $d = 10\text{--}12$  нм.

Механизм, объясняющий формирование частиц диоксида титана с морфологией нанотрубок был впервые предложен в работе [24, 25]. Предполагается, что крупные кристаллические частицы диоксида титана в присутствии щелочи (гидроксида натрия) при температуре не более  $120^\circ\text{C}$  превращаются в титанат натрия, обладающий слоистой структурой, который впоследствии расслаивается на отдельные кристаллические слои, теряющие устойчивость при повышении температуры и сворачиваются в свитки (трубки). После обработки продукта растворами минеральных кислот из их структуры удаляется катион натрия и формируются отдельные кристаллические нанотрубки.

Согласно полученным результатам, условия формирования нанотрубок  $\text{TiO}_2$  следующие: кон-

ТАБЛИЦА 2

Результаты очистки дизельной фракции с использованием метода каталитического фотоокисления

Катализатор	$\lambda$ , нм	Остаточное содержание серы, %	Степень удаления СС, %
TiO <sub>2</sub> -1	370	0.17	23.0
	380	0.09	59.0
TiO <sub>2</sub> -2	370	0.19	14.0
	380	0.12	45.0
НТ TiO <sub>2</sub>	370	0.12	45.0
	380	0.03	86.0

Примечание. СС – серосодержащие соединения. Температура процесса (20±2) °С; объем сырья – 100 мл, содержание катализатора 1 % мас.; содержание серы в исходном ДТ – 0.22 %.

центрация щелочи не более 8 моль/л (8 М); температура реакции не выше 120–150 °С; время реакции не менее 4 ч.

Каталитическое фотоокисление дизельной фракции нефти было проведено в присутствии пигментов TiO<sub>2</sub>-1 и TiO<sub>2</sub>-2, а также НТ TiO<sub>2</sub>. Результаты исследования приведены в табл. 2.

При обработке дизельной фракции УФ-излучением длиной волны 380 нм в присутствии диоксида титана содержание серы снизилось с 0.22 до 0.09 % мас. в случае с катализатором TiO<sub>2</sub>-1 и до 0.12 % мас. с катализатором TiO<sub>2</sub>-2. При использовании в качестве катализатора нанотрубок диоксида титана в аналогичном эксперименте наблюдается наибольшее снижение содержания серы в дизельной фракции – до 0,03 % мас. Таким образом, при очистке дизельной фракции от серосодержащих соединений фотокатализом большую активность проявляют нанотрубки диоксид титана, что связано с их способностью более быстро переносить электроны и замедлять процессы рекомбинации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При выполнении исследований были определены условия формирования нанотрубок TiO<sub>2</sub>: концентрация щелочи не более 8 моль/л (8 М); температура реакции не выше 120–150 °С; время реакции не менее 4 ч.

Образование нанотрубок в процессе синтеза подтверждено физико-химическими методами. С помощью РФА показано присутствие рефлексов малой интенсивности с максимумами в области углов по 2 $\theta$  10.535; 24.608; 28.299, относящихся к диоксиду титана. Достаточно интенсивный пик ИК-спектра на частоте 276 см<sup>-1</sup> указывает на образование нанотрубок TiO<sub>2</sub>. Методом ПЭМ ВР изучена их морфология, они имеют d = 10–12 нм.

Исследованы процессы каталитического фотоокисления дизельной фракции нефти с применением диоксида титана в виде рутильных пигментов и нанотрубок. Установлено, что по-

следние представляют собой наиболее эффективный катализатор.

Таким образом, применяя диоксид титана в виде рутильных пигментов и НТ в процессе каталитического фотоокисления сернистых соединений, можно достаточно эффективно провести очистку нефтепродукта от нежелательных компонентов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Замаев К. И., Пармон В. Н. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Гетерогенные, гомогенные и молекулярные структурно-организованные системы. Новосибирск: Наука, 1991. 358 с.
- 2 Баженов Ю. М. Технология бетона: учебн. для вузов. М.: Изд-во АСВ, 2011. 528 с.
- 3 Wang X., Hu Z., Chen Y., Zhao G., Liu Y., Wen Z. // Appl. Surf. Sci. 2009. Vol. 55, No. 7. P. 3953.
- 4 Yu J. C., Yu J. G., Ho W. Effect of F<sup>-</sup> Doping on Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Powders // Chem. Mater. 2002. Vol. 14. P. 3808–3816.
- 5 Landmann M., Rauls E., Schmidt W. G. The Electronic Structure and Optical Response of Rutile, Anatase and Brookite TiO<sub>2</sub> // J. Physics: Condensed Matter. 2012. Vol. 24, No. 19. P. 1–6.
- 6 Степанов А. Ю., Сотникова Л. В., Владимиров А. А., Дягилев Д. В., Ларичев Т. А., Пугачев В. М., Титов Ф. М. // Вестн. КемГУ. 2013. Т. 1, № 2 (54). С. 249–255.
- 7 Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results // Chem. Rev. 1995. Vol. 95. P. 735–758.
- 8 Tanaka K., Mario F. V., Hisanaga T. Effect of Crystallinity of TiO<sub>2</sub> on its Photocatalytic Action // Chem. Physics Letters. 1991. Vol. 187, No. 1. P. 73–76.
- 9 Заварзин Г.А. Лекции по природоведческой микробиологии. М.: Наука, 2003. С. 348.
- 10 Mills A., Hunte S. L. An Overview of Semiconductor Photocatalysis // J. Photochem. Photobiol. Part A: Chemistry. 1997. Vol. 108, No. 1. P. 1–35.
- 11 Chen X., Mao S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications // Chemical Reviews. 2007. Vol. 107, No. 7. P. 2891–2959.
- 12 Nuraje N. Ibrayev N. Kh., Serikov T. M., Gladkova V. K. Microstructural Properties of Titanium Dioxide Nanotubes Produced by Electrochemical Anodization // Scientific and cultural inheritance of academian E. A. Buketov: materials of International scientific-practical conference devoted to the 90th anniversary of E. A. Buketov. Karaganda, 2015. P. 377–380.

- 13 Сериков Т. М., Ибраев Н. Х., Ильина Л. Ф. Исследование поверхностных свойств пленок  $\text{TiO}_2$  – NTs при изменении условий анодирования // Вестн. КазНУ. Сер. “Химия”. 2015, № 2. С. 83–88.
- 14 Serikov T. M., Ibrayev N. Kh., Amanzholova G. S. Influence of the Specific Surface of the Nanostructured  $\text{TiO}_2$  Membrane on Efficiency of the Photovoltaic Cell // Eur. Phys. Techn. J. 2016. Vol. 11, No. 2. P. 60–66.
- 15 Liu B., Boercker J. E., Aydil E. S. Oriented Single Crystalline Titanium Dioxide Nanowires // Nanotechnology. 2008. Vol. 19. P. 505604–505609.
- 16 Wu H. P. Anodic  $\text{TiO}_2$  Nanotube Arrays for Dye – Sensitized Solar Cells Characterized by Electrochemical Impedance Spectroscopy // J. Mater. Chem. A. 2012. Vol. 38. P. 6253–6266.
- 17 Lyapina N. K. Chemistry and Physicochemistry of Organosulfur Compounds of Petroleum Distillates. M.: Science, 1984. 120 p.
- 18 Keynejad K. Diesel Desulfurization Using a UV-photocatalytic Process // Pet. Sci. Technol. 2017. Vol. 35. P. 813–819.
- 19 Trongkaew P. Photocatalytic Desulfurization of Waste Tire Pyrolysis Oil // Energies. 2011. Vol. 4. P. 1880–1896.
- 20 Balachandran N.G. Raman Spectra of Titanium Dioxide // J. Solid State Chem. 1982. Vol. 42. P. 276–282.
- 21 Kasuga T., Hiramatsu M., Hoson A., Sekino T., Niihara K. // Adv. Mater. 1998. Vol. 14. P. 3160–3163.
- 22 Kasuga T., Hiramatsu M., Hoson A., Sekino T., Niihara K. // Adv. Mater. 1999. Vol. 11. P. 1307–1311.
- 23 Morgan D. L. Alkaline Hydrothermal Treatment of Titanate Nanostructure // Thesis of the degree of Doctor of Philosophy. 2010. 150 p.
- 24 Wang Y. Q. Microstructure and Formation Mechanism of Titanium Dioxide Nanotubes // Chem. Phys. Lett. 2002. Vol. 365, No. 5–6. P. 427–431.
- 25 Yao B. D. Mechanism Formation of Titanium Dioxide Nanotubes // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 82, No. 2. P. 281.