

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

«Исследование влияния реакционных условий на скорости и состав продуктов, получаемых в процессе фотокаталитического восстановления CO₂»

Коровин Егор Юрьевич

Введение

Стремительное сокращение запасов легкодоступного высококачественного природного углеводородного сырья определяет острую необходимость освоения доступных альтернативных источников энергии и ресурсов для синтеза ценных органических соединений. Одним из наиболее интересных видов нетрадиционного и неисчерпаемого сырья для получения углерод-содержащих соединений является диоксид углерода, в больших количествах образующийся в результате природных процессов и деятельности человека. CO₂ относится к числу наиболее опасных «парниковых» газов. Поэтому химическое связывание CO₂ является актуальной проблемой не только с точки зрения его использования в качестве источника углерода, но и для уменьшения его концентрации в атмосфере. Однако молекула CO₂ является термодинамически стабильной ($\Delta G_{f,298}^0 = -394$ кДж/моль) и кинетически инертной. Поэтому преобразование CO₂ в полезные органические соединения в «мягких» условиях может быть достигнуто только с помощью интенсивного физико-химического воздействия, например, фотокаталитическими методами, воспроизводящими функцию природного фотосинтеза растений.



Многочисленные, но не систематические исследования в области фотокаталитического восстановления CO₂ оставляют много вопросов. В частности, остаются неясными многие детали механизма химического превращения CO₂ в органические соединения, протекающие на поверхности фотокатализатора. Изменения состояния поверхности фотокатализатора в ходе проведения реакций данного типа в условиях интенсивного облучения.

На данный момент есть исследования с использованием меченых атомов, подтверждающие что CO₂ является источником атомов углерода в образующихся продуктах, а вода – источником атомов водорода [1–4]. В то же время до сих пор нет ответа, какое из соединений выступает в роли донора электронов, требующихся для восстановления CO₂ в углеводороды (УВ). Большинство исследователей используют метод исключения: поскольку в системе присутствуют только CO₂, вода и диоксид титана, а углеводороды образуются – значит донором электронов выступает вода, даже не смотря на то что продукта ее окисления, кислорода, обнаружено не было. Однако количество образующихся УВ (несколько мкмоль

на 1 г катализатора) сравнимо с количеством примесей, зачастую присутствующих в системе. Таким образом, донором электронов могут выступать как примеси, присутствующие на поверхности фотокатализатора, так и сам фотокатализатор, или же другой компонент, случайно занесенный в систему.

Выявление донора электронов является первостепенной задачей для исследователей в этой области. Ответ на этот вопрос поможет выяснить, что ограничивает скорости и количественные выходы УВ в ходе фотовосстановления CO_2 . Это даст толчок для дальнейших поисков оптимальных фотокатализаторов и условий для проведения данного процесса.

Цель работы

Установить процессы, происходящие на поверхности TiO_2 под воздействием УФ-излучения в инертной и CO_2 -содержащей атмосфере.

Основные задачи

- Отработка методики эксперимента, определение влияния пред-обработки катализатора и начального состава реакционной смеси.
- Определение источника электронов и атомов углерода в образующихся углеводородах.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)

- Отработка методики проведения кинетических экспериментов по фотокаталитическому восстановлению CO_2 водой при повышенном давлении. Проведение экспериментов с различными начальными условиями.
- Проведение экспериментов в атмосфере CO_2 и воды в присутствии катализаторов с различной пред-подготовкой.
- Проведение экспериментов на установке низкого давления с детектированием участников процесса масс-спектрометром.
- Проведение экспериментов с меченым CO_2 и H_2O . Обнаружение участников реакции средствами ГХ/МС.

Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование

В ходе литературного обзора стало ясно, что скорости процесса должны быть очень чувствительны к содержанию кислорода в реакционной среде, поскольку в обычных условиях, атмосфере воздуха при освещении поверхности TiO_2 идет прямо противоположный процесс окисления органических соединений. После перебора и проверки различных геометрий реактора мы пришли к конструкции реактора, которая не позволяет проникать кислороду в реактор из атмосферы в течение несколько часов, но в последствие все равно, кислород и азот обнаруживаются в реакторе.

В ходе первых экспериментов по облучению TiO_2 в присутствие CO_2 и паров воды было обнаружено, что помимо метана и водорода, зачастую описываемых как единственные продукты восстановления [1-4], в реакционной среде наблюдаются этан, пропан и в очень малых количествах метанол, этанол и ацетон, что было подтверждено ГХ/МС. Порошок TiO_2 в ходе проведения процесса приобретал желтую окраску, это было объяснено как накопление нелетучих продуктов восстановления на поверхности фотокатализатора. Данные результаты являются новыми для этой сферы, на этом основании была написана статья, находящаяся в печати.

Как бы то ни было, дальнейшее повторение экспериментов показало, что эти результаты тяжело воспроизвести: иногда TiO_2 меняет цвет, иногда нет; временами образуется набор УВ, временами только метан, да и скорости выделения УВ отличаются от раза к разу. После анализа большого массива экспериментов показано, что основное влияние на процесс восстановления углекислого газа оказывает кислород воздуха, скорость поступления которого в систему мы не в силах контролировать. Было замечено, что в ходе освещения концентрация кислорода увеличивалась медленнее чем концентрация азота, т.е. кислород в данном процессе поглощался, а не выделялся согласно брутто реакции (1). Как известно, легкие УВ претерпевают фотокаталитическое окисление в присутствии кислорода, исключением является метан. Так как молекула метана почти не адсорбируется на поверхности TiO_2 , и как следствие скорость окисления метана намного меньше, чем для этана и пр. ($W_{\text{oxCl}} \ll W_{\text{oxCn}}$).

В совокупности с накопленными экспериментальными данными это позволило сформулировать следующую гипотезу: при облучении TiO_2 в инертной среде идет выделение метана и других УВ. Если в реакционной среде присутствует кислород, то наряду с процессами выделения органических веществ, протекают параллельные окислительные процессы. Однако, поскольку $W_{\text{oxCl}} \ll W_{\text{oxCn}}$, то на практике наблюдается накопление метана, а остальные органические молекулы окисляются обратно до CO_2 . В случае отсутствия кислорода наблюдается образование УВ C2-C3. В настоящий момент становится понятно откуда берутся некоторые разночтения у авторов относительно набора получаемых продуктов. В целом картина становится логичней, однако возникает вопрос: за счет чего идет накопление УВ? Если источником углерода действительно является CO_2 , то тогда не ясен донор электронов, поскольку кислород не выделяется, а наблюдаемый процесс нельзя описать брутто-реакцией (1).

Использованная литература

- [1] A. Cybula, M. Klein, A. Zaleska, Appl. Catal. B Environ. 164 (2015) 433–442.
- [2] A. Bazzo, A. Urakawa, ChemSusChem 6 (2013) 2095–2102.
- [3] J. Jensen, M. Mikkelsen, F.C. Krebs, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 95 (2011) 2949–2958.
- [4] T. Yui, A. Kan, C. Saitoh, K. Koike, T. Ibusuki, O. Ishitani, ACS Appl. Mater. Interfaces 3 (2011) 2594–2600.