

УДК 504.054

Использование оксидов природного происхождения при создании катализаторов окисления оксида углерода (II)

Н. С. КОБОТАЕВА, Д. А. КАНАШЕВИЧ, А. В. БОРИЛО, Т. С. СКОРОХОДОВА, Е. Е. СИРОТКИНА

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
проспект Академический, 4, Томск 634021 (Россия)**E-mail: nat@ipc.tsc.ru*

(Поступила 21.12.12; после доработки 15.07.13)

Аннотация

Исследованы катализаторы низкотемпературного окисления оксида углерода (II). Показано, что отходы станций водоподготовки, образующиеся при очистке воды от железа, можно использовать в качестве катализаторов данного процесса.

Ключевые слова: окисление оксида углерода (II), катализаторы, гопкалит, отходы станций обезжелезивания подземных вод

ВВЕДЕНИЕ

Реакция окисления оксида углерода (II) – одна из простейших реакций окисления, которую рассматривают в качестве модельной для изучения общих закономерностей окислительных процессов. Кроме того, изучение данной реакции представляет и практический интерес, поскольку оксид углерода (CO) – один из токсикантов, попадающих в воздушный бассейн в результате природных катаклизмов и человеческой деятельности. Разработка низкотемпературных и стабильных каталитических систем окисления CO – прямой путь для создания эффективно действующих респираторных устройств защиты органов дыхания [1]. В настоящее время для окисления CO кислородом воздуха при комнатных температурах в основном предлагают использовать гетерогенные катализаторы; активно изучаются нанокластеры благородных металлов, в том числе на различных носителях [2]. Можно выделить группу нанесенных металлокомплексных катализаторов на основе соединений платины, палладия и меди [3]. Широко используются золотосодер-

жащие катализаторы, способные обеспечить удаление CO при низких температурах [4], однако пока не удается достичь необходимых показателей по их активности, устойчивости и сроку службы. В то же время актуальна замена катализаторов на основе благородных металлов на более дешевые оксидные катализаторы. Наибольший интерес в этом плане представляют каталитические системы на основе металлов переменной валентности (Fe, Co, Ni) [5, 6].

Одни из наиболее известных и работающих при комнатных температурах катализаторов окисления CO – гопкалиты [7, 8]. Гопкалит представляет собой смесь оксидов (MnO, CuO, Ag₂O) на различных носителях и используется в противогозах для защиты органов дыхания от углекислого газа. Основной недостаток гопкалитовых катализаторов заключается в том, что они дезактивируются в присутствии паров воды, что сильно ограничивает их практическое использование.

При создании катализаторов окисления CO интерес могут представлять и природные оксиды и оксигидроксиды переходных металлов. Так, например, в регионах с высоким содер-

жанием железа в подземных водах отходы станций водоподготовки при очистке воды от железа преимущественно представлены оксидами железа и марганца на естественных носителях (песок, глина, горелые породы).

В Томской области находится одно из крупнейших месторождений железа, которое оказывает большое влияние на состав воды. Взаимодействие минералов и горных пород с подземными водами сопровождается значительной минерализацией вод, поэтому все подземные воды Томского региона содержат в больших количествах железо – зачастую более 20–30 мг/л. В процессе очистки воды от железа выпадает значительное количество осадка, основу которого составляют различные формы оксидов и оксогидроксидов железа и марганца. Традиционные способы утилизации отходов станций обезжелезивания основаны, прежде всего, на малом размере частиц осадка. Дисперсность природных оксидов достаточно высока: размер частиц осадка, высушенного при температуре 25 °С, как правило, составляет 0.02–0.03 мкм, что соответствует наносостоянию вещества [9]. Имеются сведения об использовании отходов станций водоподготовки, активированных при различных температурах, в качестве активного сорбента для очистки воды от нефтепродуктов и фенолов [10] и катализаторов процесса окисления углеводородов [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы готовили из отходов станций водоподготовки при очистке воды от железа следующим образом. Осадок смеси оксидов и оксогидроксидов металлов, образовавшийся в результате аэрации подземных вод, осаждали на фильтре (кварцевый песок). Влажный осадок взмучивали, отделяли седиментацией крупные частицы от мелких и получали две фракции (I и II), которые сушили при температуре 25 °С.

Фракцию I сушили, растирали в агатовой ступке и седиментацией отделяли фазу I с размером частиц 0.1–0.15 мкм (ПЭМ ВР). Состав фазы I: 85 % MnO, остальное – SiO₂, Al₂O₃, CaCO₃, MgCO₃. При создании катали-

заторов фазу I использовали полностью, без выделения SiO₂, Al₂O₃, CaCO₃, MgCO₃, поскольку данные оксиды и соли не активны в реакции окисления.

Из фракции II выделяли фазу II с размером частиц 0.02–0.03 мкм, которая на 98.0–99.0 % состоит из аморфных оксогидроксидов железа с небольшими примесями (до 0.1 %) оксидов других металлов (Si, Sr, Ca, Mn, Zn, Ba) [12].

Для исследования фазового состава фаз I и II образцы сушили при температурах 25, 100, 200, 250, 300, 500 °С в атмосфере кислорода воздуха в сушильном и муфельном шкафах WS 31, ПМ-10.

Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, CuK_α-излучение с базой данных PCPDFWIN).

Удельную поверхность смеси оксидов и оксогидроксидов определяли с использованием метода тепловой десорбции азота на установке “Сорбтометр М” с расчетом многоточечным методом БЭТ в автоматическом режиме.

Размер и форму частиц в исследуемых композициях определяли с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе JEM-100 CX II JEOL.

Активность каталитических систем в реакции окисления СО определяли при температурах 20, 30, 35, 40 °С и атмосферном давлении в стеклянном реакторе проточного типа (объем загружаемого катализатора был постоянным и составлял 12 см³). Реакционную смесь, содержащую 5.0 об. % СО и 95.0 об. % воздуха, предварительно термостатировали до нужной температуры и подавали в реактор с объемной скоростью, равной 1200 ч⁻¹. По результатам анализа рассчитывали молярные доли СО и СО₂ в исходной (ИС) и конечной (КС) реакционной смеси. Степень превращения СО вычисляли как отношение разности молярных долей СО в ИС и КС к молярной доле СО в ИС. Концентрацию СО на выходе и входе определяли с помощью электрохимического газоанализатора оксида углерода К-100.

Катализатор сравнения К-1, подобный гопкалиту, готовили из активного диоксида марганца (MnO₂), оксида меди (CuO) и оксида серебра (Ag₂O). Оксиды, входящие в состав катализатора, синтезировали по методикам, описанным в [13].

ТАБЛИЦА 1

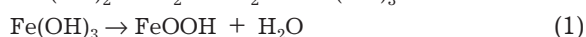
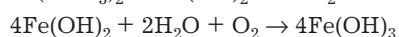
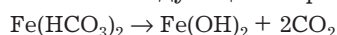
Химический состав осадка

Основные компоненты	Концентрация, %	
	Фракция I	Фракция II
SiO ₂	3.56	12.90
Al ₂ O ₃	7.99	19.03
Fe ₂ O ₃	12.59	31.80
MnO	39.10	5.98
CaCO ₃	8.93	6.17
MgCO ₃	9.99	1.10

Примечание. Фракция I – крупнозернистая фаза осадка; фракция II – дисперсная фаза осадка.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

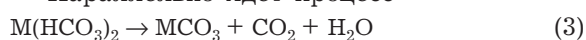
Минеральный осадок, образующийся в результате процесса обезжелезивания (окисления) минеральных солей подземных вод Томского региона, во влажном состоянии имеет сметанообразную консистенцию желто-коричневого цвета. Формирование осадка можно описать следующими процессами:



Суммарная реакция имеет следующий вид:



Параллельно идет процесс



где $\text{M}^{2+} = \text{Mn}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}$.

Химический состав осадка, выделенного при очистке воды и высушенного при температуре 25 °С, представлен в табл. 1 [9].

При нагревании от 25 до 500 °С фазовый состав оксидов железа (фаза II) и удельная поверхность значительно изменяются (табл. 2). Видно, что удельная поверхность уменьшается по мере увеличения температуры нагревания. Основная фаза в образцах, прокаленных до температуры 300 °С, – аморфная, с появлением следовых количеств кристаллических структур при нагревании. В осадке, активированном при 500 °С, обнаружено 50 % кристаллических структур, 21 % из которых составляет минерал магнетит (Fe₃O₄). Структурный состав фазы I фактически остается без изменений.

На электронных фотографиях (ПЭМ ВР) осадка, высушенного при температурах 25 и 500 °С (рис. 1), видно, что образец, высушенный при 25 °С, имеет зернистую структуру с очень мелким размером зерна (5–10 нм) (см. рис. 1, а). Начальные образования сильно агломерированы, но агломераты достаточно рыхлые и имеют овальную или круглую форму. Встречаются и более плотные включения, которые при повышении температуры все более уплотняются, вероятно, за счет сил межмолекулярного взаимодействия.

При создании катализаторов К-2–К-5 с использованием оксидов природного происхождения в качестве основного компонента брали фазу I, к которой добавляли оксиды железа (фаза II), меди и серебра в различных

ТАБЛИЦА 2

Фазовый состав и удельная поверхность ($S_{уд}$) оксигидроксида железа (ОГЖ) при различных температурах обработки

Образцы*	Содержание, %							$S_{уд}$, м ² /г
	Аморфная фаза	γ -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃	α -FeOOH	β -FeOOH	γ -FeOOH	Fe ₃ O ₄	
ОГЖ-25	95–98	следы	–	–	–	–	–	230
ОГЖ-100	95–98	следы	–	–	–	–	–	206
ОГЖ-200	95	следы	следы	–	–	–	–	197
ОГЖ-250	90	4.3	5.5	–	–	–	–	172
ОГЖ-300	90	следы	следы	–	5.1	5.2	–	142
ОГЖ-500	50	следы	1.0	4.0	6.0	12.0	21.0	128

Примечание. Прочерк – отсутствует.

* В названии указана температура сушки образца.

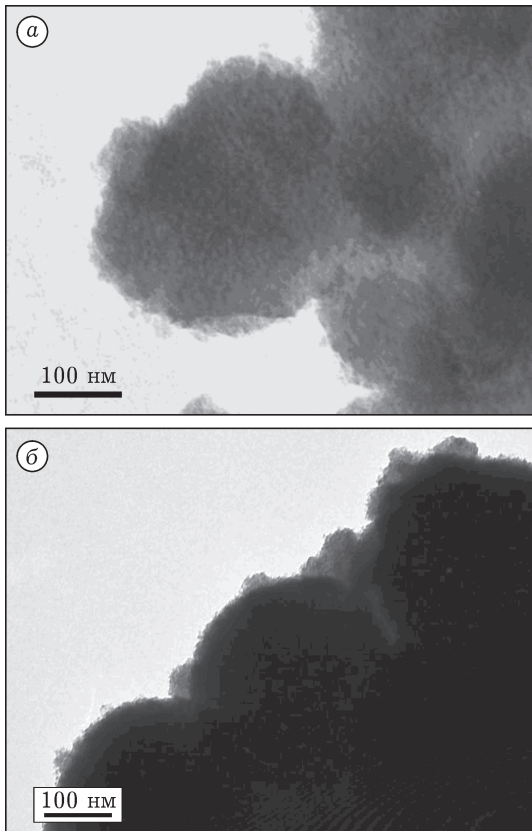


Рис. 1. Электронные фотографии (ПЭМ ВР) оксидгидроксида железа, активированного при 25 (а) и 500 (б) °С.

соотношениях. Кроме того, в качестве образца сравнения был приготовлен катализатор, идентичный по составу катализатору, который используется в гопкалитовом патроне (образец К-1). Состав катализаторов представлен в табл. 3.

Активность образцов исследовали в реакции окисления оксида углерода. На рис. 2 представлены данные по степени конверсии оксида углерода (II) на катализаторах К-1–К-5

ТАБЛИЦА 3

Состав катализаторов окисления оксида углерода (II)

Образцы	Концентрация, %				
	MnO	Фаза I	FeOOH	CuO	Ag ₂ O
К-1	65.0	–	–	30.0	5.0
К-2	–	70.0	25.0	–	5.0
К-3	–	75.0	20.0	–	5.0
К-4	–	70.0	–	25.0	5.0
К-5	–	60.0	–	35.0	5.0

Примечание. Прочерк – отсутствует.

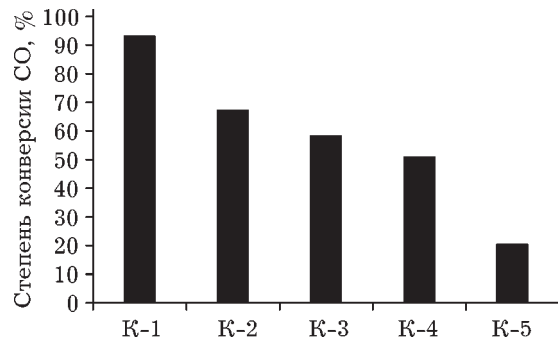


Рис. 2. Степень конверсии оксида углерода (II) на различных катализаторах при температуре 20 °С.

при температуре 20 °С. Видно, что степень конверсии CO на катализаторе, подобном гопкалиту (К-1), составляет примерно 90%. Образцы, приготовленные из отходов станции водоподготовки, имеют более низкую активность, %: К-2 66, К-3 58, К-4 51, К-5 20.3. Таким образом, при комнатной температуре активность образцов, приготовленных из отходов станций водоподготовки, несколько ниже по сравнению с активностью катализатора, подобного гопкалиту. Однако при незначительном увеличении температуры на катализаторе, подобном гопкалиту, степень конверсии CO резко снижается, в то время как в случае катализатора, приготовленного из отходов станций водоподготовки, она остается прежней (рис. 3). Снижение степени конверсии в данном случае можно объяснить дезактивацией катализатора К-1 из-за увеличения давления паров воды при предварительном подогреве газовой смеси.

Катализаторы на основе отходов станций водоподготовки сохраняют свою активность.

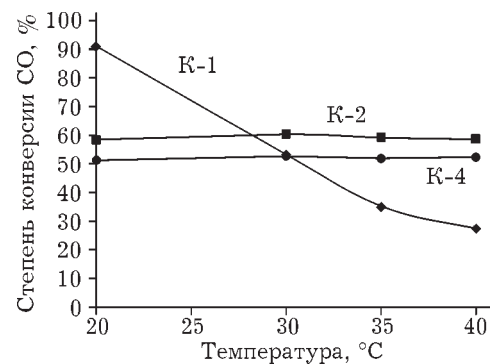


Рис. 3. Зависимость степени конверсии оксида углерода в углекислый газ от температуры в присутствии катализаторов К-1, К-2, К-4.

Возможно, на стадии формирования осадков под влиянием внешних воздействий (вода, кислород воздуха, органические соединения) изменяется структура природных оксигидроксидов. Подобные предположения сделаны в работе [12] на основании изучения ИК-спектров минерального осадка, полученного при очистке артезианской воды от железа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования оксигидроксидов железа и марганца, полученных из отходов станций водоподготовки при очистке воды от железа, в качестве катализаторов процесса окисления оксида углерода (II).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Радкевич В. З., Сенько Т. Л., Хаминец С. Г., Вильсон К., Егизаров Ю. Г. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49, № 4. С. 570–576.
- 2 Haruta M., Yamada N., Kobayashi T., Iijima S. // J. Catal. 1989. Vol. 115. P. 301–309.
- 3 Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Паина В. Я. Катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода. М.: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1991. 40 с.
- 4 Пырьев П. А., Мороз Б. Л., Зюзин Д. А., Нартова А. В., Бухтияров В. И. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51, № 6. С. 914–922.
- 5 Вершинин Н. Н., Гольдшлегер Н. Ф., Ефимов О. Н., Гусев А. Л. // Альтернативная энергетика и экология. 2008. № 8. С. 99–108.
- 6 Matsuda S. // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 57, No. 2. P. 807–812.
- 7 Кац М. Гетерогенное окисление окиси углерода. Катализ. Катализаторы органических реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. С. 291.
- 8 Завадский А. В., Ткаченко С. Н., Киреев С. Г., Мухин В. М., Чебыкин В. В., Клушин В. Н., Тепляков Д. Э. // Вестн. Московского ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42, № 6. С. 379–381.
- 9 Покровский Д. С., Дутова Е. М., Рогов Г. М., Вологодина И. В., Тайлашев А. С. Минеральные новообразования на водозаборах Томской области / Под ред. Д. С. Покровского. Томск: Изд-во НТЛ, 2002. С. 82.
- 10 Новоселова Л. Ю., Сироткина Е. Е., Погадаева Н. И. // Нефтехимия. 2008. Т. 48, № 1. С. 64–68.
- 11 Коботаева Н. С., Скороходова Т. С., Сироткина Е. Е. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2010. № 12. С. 25–29.
- 12 Писарева С. И., Сироткина Е. Е., Каменчук Я. А., Рябова Н. В. // Материалы VI Междунар. конф. “Химия нефти и газа”. Томск, 2006. С. 523–526.
- 13 Корякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. С. 226, 236, 336.