

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ 3d- И 4d-ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”

Описаны основные источники вредных газообразных выбросов в атмосферу. Произведен анализ каталитических свойств оксидов 3d- и 4d-переходных элементов таких, как V, Mn, Co, Ni, Cu, Y и W на корундовом носителе по отношению к оксиду углерода (II). Изучено влияние оксидов 3d- и 4d-переходных элементов и их двойных систем на степень конверсии CO при различных значениях их поверхностных концентраций.

Введение

По данным Государственной службы статистики Украины в 2010 г. только от предприятий, взятых на государственный учет территориальными органами Минприроды, в воздушный бассейн страны поступило 4,1 млн. загрязняющих веществ (на 187,5 тыс. тонн, или на 4,8% больше, чем в 2009 г.). Среди них наибольшую опасность представляют газовые выбросы, содержащие в своем составе оксиды углерода, азота, серы, пары органических веществ и другие токсичные компоненты.

По суммарной массе оксид углерода(II) (CO) занимает первое место среди газов-загрязнителей и входит в состав фотохимического смога, загрязняющего воздух в крупных городах с развитой промышленностью и большим количеством транспорта. В настоящее время в атмосфере содержится $5 \cdot 10^8$ т оксид углерода(II) и ежегодно в результате деятельности человека добавляется еще примерно 20–30%. Основным антропогенным источником CO в настоящее время служат выпускные газы двигателей внутреннего сгорания, образующиеся при сгорании углеводородного топлива при недостаточных температурах или в связи с плохой настройкой систем подачи воздуха в двигатель [1].

Влияние на атмосферу и в целом на биосферу Земли автомобильного транспорта, количество единиц которого стремительно растет, огромно. Доля загрязнения атмосферы автотранспортом в больших городах и урбанизированных территориях, где проживает основное население планеты, достигает 90%. В результате антропогенной деятельности в атмосферу ежегодно поступает 250 млн. т CO, из них около 62% приходится на долю автотранспорта. Причем в состав выхлопных газов входят еще около 200 химических соединений, в совокупности с которыми CO оказывает гораздо более токсический эффект, чем при изолированном воздействии [2].

Промышленными источниками оксид углерода(II) являются продукты неполного сгорания углеводородсодержащих соединений, используе-

мых как топливо, и образующихся в различных технологических процессах в качестве побочных продуктов. К таким источникам относятся предприятия химической, металлургической промышленности, тепловые электростанции, нефтеперерабатывающие заводы, которые ежедневно выбрасывают в атмосферу до нескольких сот тонн оксида углерода(II) [3].

Наиболее прогрессивным методом конверсии оксида углерода(II) до углекислого газа является процесс химического каталитического окисления. Согласно работам [4–12] этот процесс осуществляется при достаточно невысоких температурах на каталитически активных центрах, образованных металлами группы платины. Несколько труднее — при более высоких температурах и с меньшими степенями конверсии CO превращается в CO₂ на активных центрах, созданными металлами 3d- и 4d-переходных элементов [13–20].

Существует достаточное количество работ [21–25] показывающих, что для определенных каталитически активных центров существуют конкретные типы носителей, на которых акты химической конверсии углеводородов протекают наиболее эффективно. Такие данные зачастую опровергают другие работы [26,27]. Различная трактовка результатов экспериментов связана с использованием различного исходного сырья, относящегося как к носителям, так и к формируемым активным центрам, применением кристаллов с неидентифицированной кристаллической решеткой, различными технологическими операциями, связанными с получением активных центров и их температурным диапазоном формирования на носителях.

Цели исследования

Нами исследованы каталитические свойства активных центров, сформированных на носителе, представляющим собой фракцию 3–4 мм зерен плавленного α -Al₂O₃, — корунда 99,99% чистоты, проявляемые по отношению к CO. Газовую смесь, содержащую оксид углерода(II), получали термическим окислением паров бензола, который деструктурируются с образованием CO.

Реакция гитерогенно-каталитического окисления бензола и его производных на протяжении многих лет является объектом пристального изучения ведущих зарубежных научных центров и академических институтов [28–30].

Окисление бензола происходит с образованием промежуточных соединений: фенола, бензохинона, малеинового ангидрида, которые, в свою очередь, окисляются на катализаторах до СО, а затем до СО₂ [28]. Согласно [30], реакция окисления промежуточных соединений протекает сходно на катализаторах различной природы и соответствуют процессу обезвреживания отходящих газов различных теплоэнергетических установок, в частности, мусороперерабатывающих комплексов [31].

Каталитически активные центры на основе оксидов Mn, Co, Ni, Cu, Y формировали методом многостадийного покрытия зерен корунда растворами азотнокислых солей соответствующих элементов с последующей сушкой и прокаливанием их в муфельной печи при температуре 650^oC. Оксиды V и W на поверхности корунда получали путем нанесения приготовленных растворов солей ванадата и вольфромата натрия с последующим выщелачиванием кислотой HNO₃, сушкой и обжигом образцов носителей при температуре 650^oC.

Проведение исследований

Катализаторы на основе корунда с поверхностными каталитически активными центрами помещали в кварцевый реактор проточного типа. На входе в реактор и на выходе из него размещали хромель-алюмелевые термопары для измерения температуры. Объем носителя – корунда с нанесенными на его поверхность каталитически активными центрами составлял 10 см³.

Концентрации реагентов и продуктов реакции на входе и на выходе из реактора анализировали с помощью газоанализатора “Инфракар” предназначенного для определения объемных долей: оксида углерода(II) (СО), различных углеводородах (в пересчете на гексан), оксида углерода (IV) (СО₂), кислорода (О₂). Предел относительной погрешности измерений газоанализатора составляет 6^o%.

В каталитический реактор со скоростью 60000 ч⁻¹ подавали газовую смесь, состоящую из смеси углеводородов и оксида углерода(II), образующихся в процессе деструкции паров бензола в воздухе при соответствующих температурах проведения экспериментов.

Зависимость степени превращения СО (x, %) от температуры (t, ^oC) на активных центрах, представляющих собой оксиды 3d- и 4d-переходных элементов представлены на рис. 1.

Как следует из рис. 1, температуры начала процессов конверсии для катализаторов увеличиваются в следующем порядке для оксидов: V₂O₅, CoO, MnO, NiO, CuO. Невысокие степени превращения даже при максимальных температурах

проведения экспериментов достигнуты катализаторами, образованные оксидами V₂O₅ и MnO. На катализаторах, сформированных на основе таких оксидов, как WO₃ и Y₃O₃, в экспериментах были получены нулевые значения степени превращения СО. Как следует из рис. 1, наиболее активными катализаторами, применение которых способствует достижению максимальных значений степени конверсии СО, являются системы CoO–α-Al₂O₃, а затем NiO–α-Al₂O₃ и CuO–α-Al₂O₃ (табл. 1).

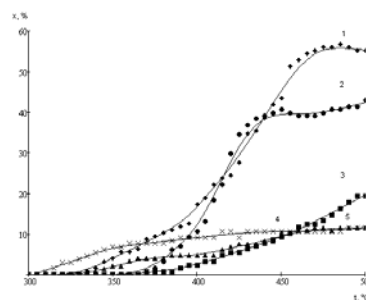


Рис. 1. Температурные зависимости степени конверсии СО для катализаторов, содержащих на одном см² поверхности носителя по 10 мг активных центров: CoO (кривая 1); NiO (кривая 2); CuO (кривая 3); MnO (кривая 4); V₂O₅ (кривая 5)

Таблица 1

Параметры эффективности катализаторов

Катализатор	Температура начала реакции окисления СО, ^o C	Максимально достигнутая степень конверсии СО, %
CoO–α-Al ₂ O ₃	325	56
NiO–α-Al ₂ O ₃	360	42
CuO–α-Al ₂ O ₃	360	20
V ₂ O ₅ –α-Al ₂ O ₃	305	11
MnO–α-Al ₂ O ₃	325	11

Как следует из табл. 1 наибольшую активность по отношению к окислению СО в СО₂ проявляют 3d-переходные элементы.

Также была исследована связь температурных зависимостей степени конверсии СО (x, %) с поверхностными концентрациями оксидов 3d-переходных металлов (φ, мг/см²). Поверхностные концентрации оксидов определялись отношением масс оксидов 3d-переходных элементов к относительной поверхности носителя. Полученные экспериментальные данные были обработаны при помощи программного средства Mathcad. Результаты вычислений представлены на рис. 2, 3, 4.

Общим в представленных зависимостях является преимущественный рост градиента степени конверсии СО с температурой по сравнению с увеличением градиента рассматриваемого показателя от поверхностной концентрации оксидов переходных металлов. То есть определяющим параметром, способствующим достижению максималь-

ных показателей степени превращения, является температура.

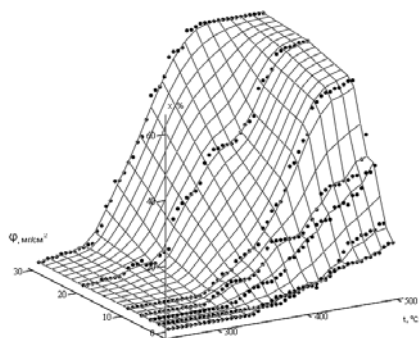


Рис. 2. Изменение степени конверсии СО от температуры и поверхностной концентрации для активных центров, образованных системой $\text{CoO}-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

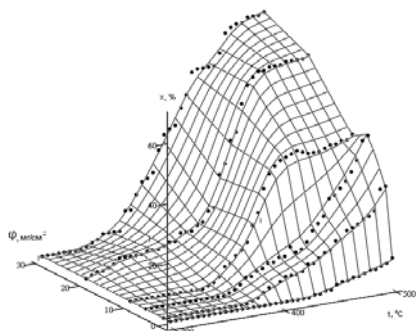


Рис. 3. Изменение степени конверсии СО от температуры и поверхностной концентрации для активных центров, образованных системой $\text{NiO}-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

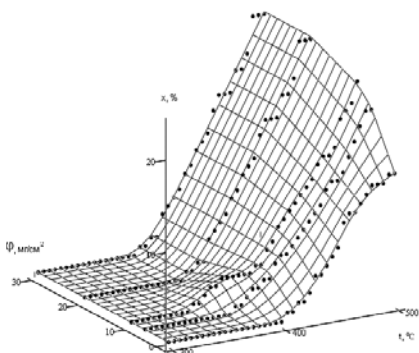


Рис. 4. Изменение степени конверсии СО от температуры и поверхностной концентрации для активных центров, образованных системой $\text{CuO}-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Максимальные показатели степени превращения СО были получены при изучении системы $\text{CoO}-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2). Здесь изученный показатель достигает высоких значений (58% и выше) при 500°C даже при невысоких значениях поверхностных концентраций CoO — менее 10 мг/см². Максимальные полученные значения степени превращения наблюдаются при поверхностных кон-

центрациях 20 мг/см². Дальнейшее увеличение поверхностной концентрации CoO не приводит к значительному росту степени превращения.

В системе $\text{NiO}-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ степень конверсии СО достигает своего наибольшего значения 60% лишь при поверхностных концентрациях NiO , близких к максимальным — 20 и 30 мг/см² (рис. 3). Здесь менее выражено влияние поверхностных концентраций NiO на рост степени превращения. Соответственно и начало процесса каталитического окисления наблюдается при более высоких температурах, чем в системе $\text{CoO}-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (375°C и 315°C соответственно).

Система $\text{CuO}-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ отличается наименьшей каталитической активностью, чем выше рассмотренные системы (рис. 4). Начало процесса конверсии СО отмечено при относительно высокой температуре (400°C). Максимально достигнутая в этой системе степень конверсии СО составляет 45%.

Также была сделана оценка каталитических свойств тройных систем, содержащих по два оксида 3d- переходного элемента в своем составе, нанесенных на корунд.

Образцы для проведения экспериментов были подготовлены путем многостадийной пропитки зерен корунда гомогенизированной смесью растворов азотнокислых солей соответствующих элементов так, чтобы материал для исследований имел в своем составе два оксида металлов с содержанием 10 поверхностных процентов каждого. Соотношение каталитически активных оксидов на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляло 1:1. Результаты испытаний комплексных каталитически активных систем приведенные на рис. 5.

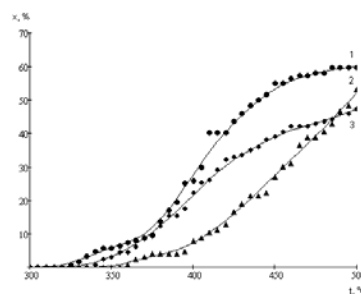


Рис. 5. Температурные зависимости степени конверсии СО для катализаторов, содержащих смеси оксидов переходных металлов в соотношении 1:1 по массе: $\text{CoO}-\text{CuO}-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1), $\text{CoO}-\text{NiO}-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2), $\text{CuO}-\text{NiO}-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3)

На рис. 5 следует, что в системе $\text{CoO}-\text{CuO}-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ достигается наивысшая степень превращения СО, равная 60%. Однако максимальное значение данного показателя в этой тройной системе отличается всего на 7,1% от максимального достигнутого показателя в системе $\text{CoO}-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. При этом масса оксидов металлов, осажденных на поверхность корунда, в тройной системе

CoO–CuO– α -Al₂O₃ в два раза больше, чем в системе CoO– α -Al₂O₃.

Сравнение данных рис. 5 с таковыми рис. 2, 3 и 4 показывает, что и в двух других исследованных тройных системах – CoO–NiO– α -Al₂O₃ и CuO–NiO– α -Al₂O₃ значения максимально достигнутых степеней превращения CO практически остаются такими же, как в бинарных системах, что поясняют данные приведенные в табл. 2.

Таблица 2

Оценка эффективности катализаторов на основе максимально достигнутой степени конверсии CO

Катализатор	Максимально достигнутая степень конверсии CO, %
CoO– α -Al ₂ O ₃	56
NiO– α -Al ₂ O ₃	42
CuO– α -Al ₂ O ₃	20
CoO–CuO– α -Al ₂ O ₃	60
CoO–NiO– α -Al ₂ O ₃	53
CuO–NiO– α -Al ₂ O ₃	47

Это позволяет предположить, что заполнение каталитически активными центрами поверхности корунда подчиняется правилу аддитивности – каталитическая активность увеличивается прямо пропорционально увеличению суммарного количества 3d-элементов различного состава, хемосорбирующихся на постоянном количестве активных центров поверхности корунда, которые являются свободными для актов адсорбции.

Выводы

Проведенное исследование дает определенные основания полагать, что каталитические свойства оксидов 3d-переходных элементов, нанесенных на плавный α -Al₂O₃, по отношению к CO убывают в следующей последовательности: Co⁺², Ni⁺², Cu⁺², а затем марганец и ванадий.

Выявлена общая тенденция изменения каталитической активности в системах: CoO– α -Al₂O₃, NiO– α -Al₂O₃ и CuO– α -Al₂O₃, показавшая ее преимущественный рост с температурой, на который влияет также увеличение поверхностных концентрации активных центров на корунде.

Полученные экспериментальные данные показывают практически полное соответствие их модели идеального адсорбированного слоя Лэнгмюра, согласно которому: хемосорбция может происходить лишь на активных свободных центрах; один активный центр может хемосорбировать одну молекулу; активные центры обладают одним химическим потенциалом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крылов О.В., Третьяков В.Ф. Каталитическая очистка выхлопных газов автомобильного транспорта //

Катализ в промышленности. – 2007. – № 4. – 44 с.

2. Родионов А.И., Клушин В.Н., Тороченин Н.С. Техника защиты окружающей среды. – М.: Химия, 1989. – 506 с.

3. Кипнис М. А., Волнина Э.А. Селективное окисления CO на Rh- и Pt-катализаторах в условиях проточной адсорбции CO // Кинетика и катализ. – 2010. – Т.51. – № 2. – 295 с.

4. Пат. 2372141 РФ МПК В 01 J 23/63. Катализатор для очистки выхлопного газа // Миура Масахиде (Япония); Тойота Дзитося Кабусики Кайся (Япония). – № 2008100938/04; Заявл. 20.06.2006; Опубл. 10.11.2009.

5. Пат. 922456 США МКИ В 01 J 23/10. Catalyst for Emission Gas Purification // Miura Masahide (Япония). – № 20090099011; Заявл. 06.20.2006; Опубл. 04.16.2009; НКИ 502/302. – 3 с.

6. Пат. 861644 США МКИ В 01 J 23/10. Catalyst for purification of exhaust gas // Morisaka Hideaki (Япония); Wakamatsu Hironori (Япония); Nakamaura Masanori (Япония). – № 20080139382; Заявл. 09.26.2007; Опубл. 06.12.2008; НКИ 502/303. – 2 с.

7. Пат. 084419 США МКИ В 01 J 23/10. Catalyst Support Particle, Exhaust Gas Purifying Catalyst, and Production Processes Thereof // Matsubara, Hiroyuki (Япония). – № 20090048102; Заявл. 11/01/2006; Опубл. 02/19/2009; НКИ 502/304. – 2 с.

8. Пат. 2386533 РФ МПК В 28 В 3/00. Способ получения нанокатализатора окисления оксида углерода // Миргород Ю. А. (Россия); Курский государственный университет (Россия). – № 2008136523/04; Заявл. 13.07.1993; Опубл. 27.10.1995. – 3 с.

9. Пат. 2046654 РФ МПК В 01 J 37/02. Способ получения катализатора окисления органических соединений и оксида углерода // Туркова Т.В. (Россия); Мотова О.Н. (Россия); Кипнис М.А. (Россия); НПФ «Химтэк» (Россия). – № 93033865/04; Заявл. 10.09.2008; Опубл. 20.04.2010. – 3 с.

10. Пат. 2333077 РФ МПК В 28 В 3/00. Способ получения наночастиц платиновых металлов // Миргород Ю. А. (Россия); Курский государственный университет (Россия). – № 2008136523/04; Заявл. 10.07.2007; Опубл. 20.09.2008. – 2 с.

11. Пат. 2388532 РФ МПК В 01 J 23/40. Способ приготовления катализатора для обезвреживания газовых выбросов (варианты) // Бекк И.Э. (Россия); Зайковский В.И. (Россия); Кривенцов В.В. (Россия); Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Россия). – № 2008142252/04; Заявл. 27.10.2008; Опубл. 10.05.2010. – 4 с.

12. Пат. 2392049 РФ МПК В 01 J 37/02. Частица металлоксидного носителя катализатора и катализатор для очистки отходящего газа // Миура Масахиде (Япония); Такаги Нобуоки (Япония); Матсумото Синити (Япония); Тойота Дзитося Кабусики Кайся (Япония). – № 2008138714/04; Заявл. 30.03.2007; Опубл. 20.06.2010. – 5 с.

13. Pintar A., Batista J., Hocesvar. Redox Behavior of (CuO)0.15(CeO2)0.85 Mixed Oxide Catalyst Prepared by Sol-Gel Peroxide Method // J. Coll Interface Science. – 2005. – Vol.285. – p.218-231.

14. Avgouropoulos G., Ioannides T., Matralis H. Influence of the preparation method on the performance of CuO-CeO₂-x

catalysts for the selective oxidation of CO // Appl. Catal. B. – 2006. – Vol.56. – P.87-93.

15. *Avgoiropoulos G., Ioannides T., Matralis H.K., Batista J., Hoosevar S.* CuO-CeO₂ mixed oxide catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen // Catal. Lett. – 2001. – Vol.73. – P.33-40.

16. *Пат. 2381064 РФ* МПК В 01 J 23/00. Способ приготовления катализатора и способ очистки газовых смесей от оксида углерода // Потемкин Д.И. (Россия); Семин Г.Л. (Россия); Снытников П.В. (Россия); Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Россия). – № 2008136523/04; Заявл. 31.07.2008; Оpubл. 10.02.2010. – 2 с.

17. *Пат. 2198027 РФ* МПК В 01 J 23/34. Катализатор окисления оксида углерода // Воропанова Л.А. (Россия); Ханаев С.Н. (Россия); Хоменко Л.П. (Россия). – № 2001101957/04; Заявл. 23.01.2001; Оpubл. 10.02.2003. – 4 с.

18. *Пат. 2156653 РФ* МПК В 01 J 23/34. Катализатор окисления оксида углерода и углеводородов // Воропанова Л.А. (Россия); Лисицына О.Г. (Россия). – № 98119617/04; Заявл. 29.10.1998; Оpubл. 27.09.2000. – 2 с.

19. *Пат. 2103057 РФ* МПК В 01 J 21/02. Катализатор окисления оксида углерода и углеводородов // Черных Г.В. (Россия); Тихов С.Ф. (Россия); Садыков В.А. (Россия); Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (Россия). – № 96113717/04; Заявл. 11.07.1996; Оpubл. 27.01.1998. – 3 с.

20. *Пат. 2170135 РФ* МПК В 01 D 53/34. Каталитическим системам обработки отходящего газа для снижения выбросов летучих химических веществ // Эбрамс Кеннет Дж. (США); Белмонте Фрэнк Г. (США); Оппенхейм Джудит П. (США); БП АМОКО КОРПОРЕЙШН (США). – № 98100269/12; Заявл. 17.05.1996; Оpubл. 10.07.2001. – 3 с.

21. *Choi K. I., Vannice M.A.* CO oxidation over Pd and Cu catalysts IV. Prereduced Al₂O₃-supported copper // J. of Catalysis. – 1991. – Vol.127. – P.489

22. *Радкевич В.Э., Сенько Т.Л., Хаминец С.Г., Вильсон К.* Каталитические системы на основе углеродных носителей для низкотемпературного окисления СО // Кинетика и катализ. – 2008. – Т.49. – № 4. – 570 с.

23. *Пат. 2389549 РФ* МПК В 01 J 32/00. Ката-

лизатор окисления и способ осуществления экзотермических реакций с его использованием // Тихов С. Ф. (Россия); Садыков В. А. (Россия); Симонов А. Д. (Россия); Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (Россия). – № 2008148985/04; Заявл. 11.12.2008; Оpubл. 20.05.2010. – 3 с.

24. *Пат. 2084761 РФ* МПК F 23 C 11/02. Способ осуществления экзотермических реакций // Языков Н.А. (Россия); Симонов А.Д. (Россия); Пармон В.Н. (Россия); Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (Россия). – № 95108566/06; Заявл. 30.05.1995; Оpubл. 20.07.1997. – 2 с.

25. *Пат. 2065325 РФ* МПК В 01 J 23/10. Катализатор окисления на основе оксида со структурой перовскита и способы его получения // Тихов С.Ф. (Россия); Садыков В.А. (Россия); Кимхай О.Н. (Россия); Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (Россия). – № 93044235/04; Заявл. 03.09.1993; Оpubл. 20.08.1996. – 2 с.

26. *Субботин А.Н., Гудков Б.С., Воробьева М. П. и др.* Окисление СО на оксиде меди, нанесенном на металлическую фольгу // Катализ в промышленности. – 2005. – № 3. – 52 с.

27. *Кедров В.В., Струков Г.В., Хальзов П. И. и др.* Катализаторы на металлическом носителе // Катализ в промышленности. – 2004. – № 4. – 44 с.

28. *Белокопытов Ю.В.* Основные закономерности гетерогенно-каталитического окисления бензола и его производных // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1998. – Т.34. – № 3. – С.133.

29. *Голодец Г.И.* Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. – К.: Наук. думка, 1978. – 240 с.

30. *Механизм реакции полного гетерогенно-каталитического окисления хлор производных бензола / Давиденко И.В., Давыдов А.А., Пятницкий Ю.И. и др. // Журн. физхимии. – 1991. – Т.64. – № 1. – С.164.*

31. *Эффективность функционирования очистной системы мобильного комплекса термokatалитического обезвреживания отходов / Товажянский Л.Л., Ведь В.Е. и др. // Теоретические основы химической технологии. – 2011. – Т.45. – № 6. – С.648.*

Поступила в редакцию 19.01.2012