

Захаров Владислав Александрович

студент

Фисенко Тимофей Евгеньевич

студент

Кулешов Данила Александрович

студент

Федяева Оксана Анатольевна

д-р хим. наук, доцент

ФГБОУ ВО «Омский государственный

технический университет»

г. Омск, Омская область

ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

НА КАТАЛИЗАТОРЕ ZnTe

***Аннотация:** в проточном реакторе при атмосферном давлении и температурах 295–423 К авторами изучена реакция гидрирования оксида углерода (II) на полупроводниковом катализаторе ZnTe. Установлено, что основным продуктом реакции является газообразный формальдегид. Подтверждена предложенная ранее схема механизма реакции гидрирования оксида углерода (II) на алмазоподобных полупроводниках.*

***Ключевые слова:** катализатор, монооксид углерода, гидрирование.*

Разнообразие и гигантские масштабы производства приводят к весьма существенному воздействию его на окружающую среду и вызывают изменение атмосферы и климата, состояния гидросферы и литосферы. Так, только за счёт сжигания химического топлива в атмосферу планеты ежегодно выбрасывается свыше $20 \cdot 10^9$ тонн оксидов углерода, вследствие чего происходит загрязнение атмосферы, парниковый эффект и разрушение озонового слоя [1]. В связи с этим, проблема очистка выбросов от оксидов углерода весьма актуальна.

Для удаления следов CO и CO₂ из обогащённых водородом газов в промышленном синтезе аммиака, при синтезах метанола и Фишера-Тропша используется

каталитическое гидрирование оксидов углерода. Смесь окиси углерода и водорода, известная под названием синтез – газ, используется для получения многих продуктов в промышленных масштабах, таких как метиловый спирт, формальдегид и др.

Особое влияние на выход и характер получаемых продуктов оказывают катализаторы. Для этой цели в настоящее время используют металлы: Cu, Fe, Co, Ru, Ni и окислы MgO, ZnO, Al₂O₃, ThO₂, K₂O, Cr₂O₃ и др [2].

В данной работе изучена реакция гидрирования монооксида углерода на порошковом катализаторе ZnTe при атмосферном давлении и температурах 293 – 423 К. Схема каталитической установки включала мембранный насос, трубчатый реактор диаметром 0,5 см с длиной слоя катализатора 3 см, помещённый в печь, расходомер, барботёр с водой для поглощения продуктов реакции. Смесь монооксида углерода и водорода подавали в установку при мольном соотношении 1:1. Реакцию гидрирования проводили при объёмной скорости газа-носителя (воздуха) 0,5 л/мин. Анализ состава образующихся продуктов осуществляли путём отбора проб раствора из барботёра и их анализа методом УФ спектроскопии на приборе Spescol 1500. Толщина кюветы – 1 см.

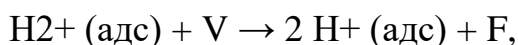
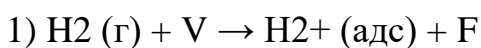
Учитывая, одним из продуктов гидрирования монооксида углерода может быть газообразный формальдегид, образование которого возможно при комнатной температуре без участия катализатора, степень превращения реакции оценивали по изменению интенсивности полосы поглощения в УФ-спектре при 185 нм, отвечающей $n_a \rightarrow \pi^*$ электронному переходу в молекуле формальдегида. За 100% сигнал принимали интенсивность полосы поглощения 191 нм в метаноле ($I_{\text{мет}} = 1,9637$ отн. ед.). Выбор метанола в качестве стандарта обусловлен тем, что переход $n \rightarrow \pi^*$, характеризующийся низшей энергией, свойственен не только формальдегиду, но и большинству карбонильных соединений.

Химическое состояние поверхности катализатора до и после проведения реакции контролировали методами ИК-спектроскопии и измерения водородного показателя pH. ИК-спектры снимали на приборе InfraLUM FT-02 с использованием селеновой приставки МНПВО. Водородный показатель водных суспензий

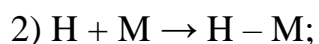
ZnTe измеряли с помощью комбинированного измерителя Seven Easy pH в комплекте с комбинированным электродом InLab 413.

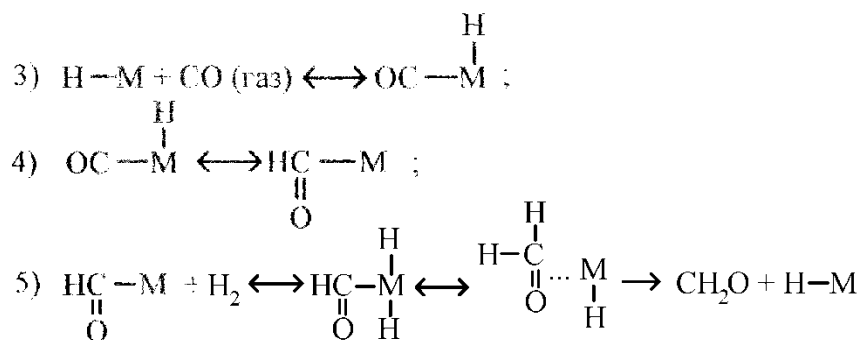
УФ – спектроскопические исследования водных растворов, содержащих продукты гидрирования монооксида углерода показали, что без участия катализатора основным продуктом реакции является газообразный формальдегид (рис. 1). В водных растворах в УФ-спектре ему соответствуют две полосы поглощения 185 и 270 нм, которым отвечают $n_a \rightarrow \pi^*$ и $n_b \rightarrow \pi^*$ электронные переходы в молекуле формальдегида соответственно [3; 4]. Орбитали n_a и n_b представляют собой несвязывающие молекулярные орбитали, на которых находится неподелённая пара электронов кислорода.

Степень превращения исходной газовой смеси в формальдегид составляет 33,56%. Образование формальдегида при участии катализатора уменьшается с ростом температуры (таблица 1), что указывает на протекание побочных процессов, протекающих с выделением теплоты и тормозящих образование формальдегида. Согласно предложенной в [5; 6] схеме механизма реакции гидрирования СО, первой стадией процесса является адсорбция молекулярного водорода на анионных вакансиях полупроводника с образованием частиц H_2^+ и H^+ . Во второй стадии атомы водорода взаимодействуют с поверхностными координационно-ненасыщенными атомами металла. На следующих стадиях путём внедрения СО по связям металл-водород образуется формильный лиганд, происходит присоединение молекулы водорода к металлическому центру, далее формальдегид восстанавливается и переходит в газовую фазу.

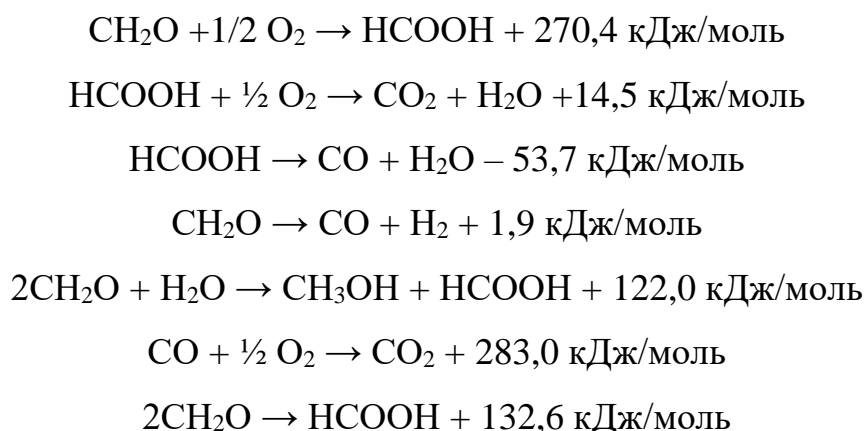


где V – вакансия, F – F-центр;





Побочными процессами гидрирования монооксида углерода могут быть реакции окисления формальдегида и монооксида углерода кислородом воздуха и др.:



ИК-спектроскопические исследования (рис. 2) показали, что на исходной поверхности теллурида цинка присутствует оксид углерода (VI), адсорбированный на координационно-ненасыщенных атомах цинка с образованием линейной структуры (полосы 2372, 2341 см⁻¹) и анионных вакансиях теллура с образованием карбоксилатной структуры: (полосы 1496, 1542 см⁻¹). После проведения реакции гидрирования интенсивность этих полос немного уменьшилась и появились новые полосы поглощения 937 и 1037 см⁻¹, которые согласно [3], можно отнести к валентным колебаниям связи металл – углерод Me – C. Появление этих полос указывает на участие поверхностных металлических атомов в реакции гидрирования монооксида углерода и подтверждает предложенную схему механизма реакции.

Измерения водородного показателя образцов водных суспензий теллурида цинка показали, что в результате реакции гидрирования монооксида углерода

поверхность подкисляется (рис. 3). Это может быть связано с образованием муравьиной и угольной кислот.

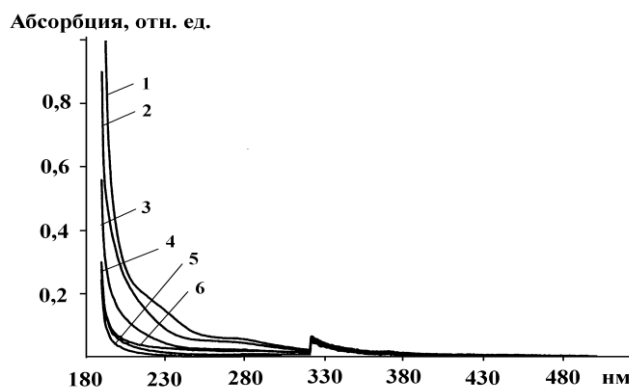


Рис. 1. УФ-спектры метанола (1), водных растворов продуктов взаимодействия $\text{CO} + \text{H}_2$ (1:1) без участия катализатора при 295 К (2) и с участием катализатора ZnTe при 295 К (3), 373 К (4), 423 К (5), 388 К (6)

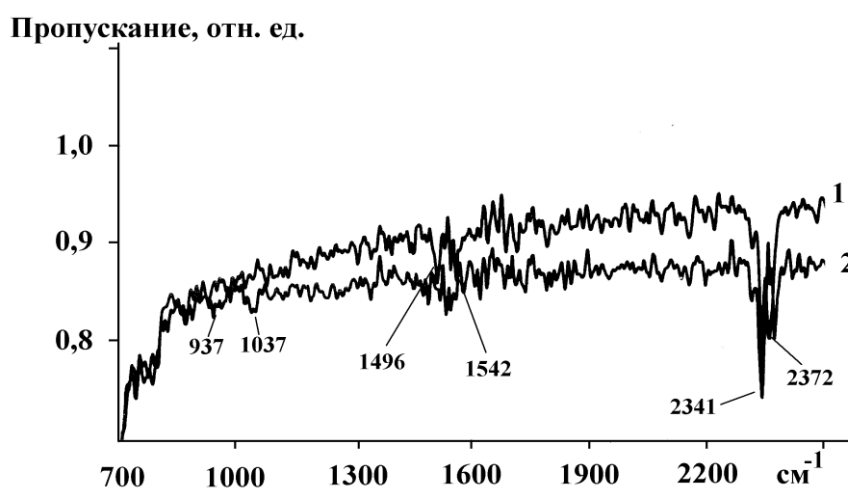


Рис. 2. ИК-спектры теллурида кадмия долгое время хранившегося на воздухе (1) и после реакции гидрирования монооксида углерода (2)

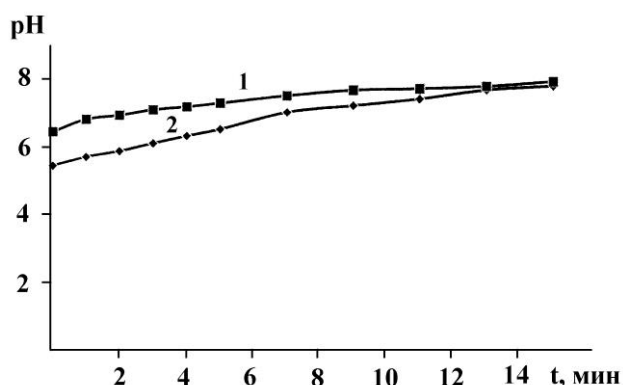


Рис. 3. Кривые изменения водородного показателя водной дисперсии теллурида цинка хранившегося на воздухе (1) и после реакции гидрирования монооксида углерода (2)

Таблица 1

Изменение интенсивности полосы поглощения 191 нм и степени превращения монооксида углерода и водорода в формальдегид на катализаторе ZnTe в зависимости от температуры

Температура, К	Интенсивность полосы 191 нм (I), отн. ед.	Степень превращения, %
295	0,4092	20,84
373	0,2089	10,64
388	0,2178	11,09
423	0,1718	8,75

Таким образом, в результате выполненных исследований было установлено, что исходная поверхность теллурида цинка содержит адсорбированный из воздуха оксид углерода (VI), который образует линейные и карбоксилатные структуры. В результате реакции гидрирования СО происходит частичная очистка поверхности от CO_2 . Основным продуктом реакции гидрирования монооксида углерода на полупроводниковом катализаторе ZnTe является формальдегид. Образование формальдегида с ростом температуры уменьшается, что указывает на протекание побочных экзотермических процессов, тормозящих основную реакцию. Побочными продуктами реакции гидрирования оксида углерода (II) в воздушной среде могут быть оксид углерода (VI) и муравьиная кислота. Подтверждена предложенная ранее схема механизма реакции гидрирования оксида угле-

рода (II) на CdTe и других алмазоподобных полупроводниках. Изученный катализатор может быть использован в электронных приборах – каталитических преобразователях для контроля загрязнения окружающей среды монооксидом углерода.

Список литературы

1. Соколов Р.С. Химическая технология: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений: В 2 т. Т. 1 Химическое производство в антропогенной деятельности. Основные вопросы химической технологии. Производство неорганических веществ. – М.: Гуманит. изд. центр «владос», 2000. – 368 с.
2. Общая химическая технология / Под редакцией И.П. Мухленова. – М.: Высш. шк., 1964. – С. 484–495.
3. Драго Р. Физические методы в химии. Т. 1. – М.: Мир, 1981. – 423 с.
4. Методические указания №4525 – 87 по фотометрическому измерению концентраций формальдегида и метанола в воздухе рабочей зоны.
5. Федяева О.А. Физико-химические свойства поверхности полупроводниковой системы CdX₁Hg_{1-X}Te: Монография. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2013. – 172 с.
6. Федяева О.А. Совместная адсорбция монооксида углерода и водорода на поверхности твёрдых растворов CdX₁Hg_{1-X}Te / О.А. Федяева / Изв. Вузов. Химия и хим. технология. – 2012. – Т. 55. – №5. – С. 85–88.