



## ПОЛУЧАВАНЕ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА NI-МЕТАЛ-ОКСИДНИ СИСТЕМИ ЗА ЕКОЛОГИЧНА КАТАЛИЗА

### PREPARATION AND CHARACTERIZATION NI-METAL OXIDE SYSTEM FOR ENVIRONMENTAL CATALYSIS

Драгомир Василев\*

Технически университет – Габрово

Статията е постъпила на 18 ноември 2013 г.; приета за отпечатване на 31 януари 2014 г.

#### Abstract

*One of the most reliable ways to destroy harmful compounds based on their catalytic oxidation involving catalysts for complete oxidation. Full oxidation of the organic matter is an irreversible process and therefore toxic substances using a suitable catalyst, are converted to innocuous products -  $CO_2$ , and  $H_2O$ . This article aims to preparation and characterization of the nickel oxide systems, with application to the purification of fluids (in particular water) by complete catalytic oxidation.*

**Keywords:** purification of fluids, catalytic oxidation, catalytic oxidation, complete oxidation.

#### ВЪВЕДЕНИЕ

Опазването на околната среда се явява един от най-важните проблеми на съвременността. Главните източници на замърсяване на въздуха и водните басейни са промишлените предприятия и транспорта. Последните отделят в околната среда огромни количества органични и неорганични вещества – оксиди на въглерода (CO), азота, сярата, освен това цианиди, особено токсичния шествалентен хром и др. Предотвратяването или намаляването на замърсяването може да се постигне по различни начини.

Един от най-надеждните начини за унищожаване на вредните съединения се основава на тяхното каталитично окисление с участието на катализатори за пълно окисление. Пълното окисление на органичните вещества е необратим процес, поради което токсичните вещества с използване на подходящ катализатор се превръщат в безвредни продукти –  $CO_2$  и  $H_2O$ .

Освен за решаването на екологични задачи, катализаторите за пълно окисление намират приложение за получаване на топлогенератори, които обезпечават превръщането на химичната енергия в топлина, а освен това и за създаване на чувствителни газ анализатори.

Катализаторите за пълно окисление намиращи приложение за опазването на околната среда трябва да отговарят на редица изисквания, например да имат голяма активност, да обезпечават висока селективност на процеса. Термичната стабилност е една от основните и важни характеристики на оксидните системи, когато се използват като катализатори в реакции на пълно окисление, тъй като при пълното окисление на органичните вещества се развива висока температура, което води до загряване на катализаторния слой, което може да доведе до промяна на неговата активност и фазов състав.

Съществена роля върху качеството на катализатора играе и рН на средата. Установено е, че рН на средата влияе много силно върху степента на окисление на ме-

тала влизащ в състава на катализатора и определящ неговата активност. Колкото метала е в по-висша степен на окисление, толкова той е по-активен катализатор особено в окислителните процеси. Става ясно, че важно изискване е поддържането на точно определено рН на средата повреме на провеждане на каталитичното окисление за да се гарантира максимална степен на пречистване. Това показва, че от голямо значение за каталитичното пречистване е мониторингът на основните параметри на процеса – рН на средата и температурата на средата и катализаторния слой (ако се използва реактор с динамичен режим на работа).

За да се удовлетворят оптимално повечето изисквания, във всеки конкретен случай се подхожда индивидуално, като се избира както състава на катализатора, методите за неговото получаване, също така и параметрите на процеса който ще се провежда.

Като катализатори за пълно окисление, за екологичен катализ, най-често се използват метали, оксидни катализатори, които от своя страна могат да бъдат прости и сложни оксидни системи. Ориентацията и степента на окисление на оксида зависи от начина и условията на синтеза и от суровините, които се използват. Оксидните катализатори предимно са висши оксиди на преходни метали – Co, Cr, Ni.

Към металните катализатори спадат благородните метали, тъй като другите метали при висока температура в присъствие на кислород се оказват неустойчиви, т.е. или се превръщат в оксиди или се покриват с оксиден слой, при което рязко се дезактивират.

За правилното протичане на окислителния процес е от голямо значение контролирането на температурата и рН на средата в реакторите за каталитично окисление. Голямата активност на оксидните катализатори се дължи до голяма степен на количеството активен кислород (в повечето случаи и свръх стехиометричен) съдържащ се в катализатора.

\* Тел.: +3566827378; e-mail: dvasilev@tugab.bg

Цел на настоящата разработка е получаване и охарактеризиране на оксидни системи на никела с приложение за пречистване на флуиди (в частност води) чрез пълно каталитично окисление.

## ИЗЛОЖЕНИЕ

Получаването на индивидуални и смесени оксидни катализатори чрез утаяване и съутаяване, е един от най-разпространените методи, както в лабораторни, така и в промишлени условия. [4,5] Този метод позволява да се варира в широки граници активността и селективността на катализаторите, тяхната пориста структура и специфична активност. Получаването на каталитично активния компонент се основава на утаяване из разтвор на твърда фаза (прекурсор) под формата на хомогенна утайка, от природата на която зависят структурата и свойствата на крайния катализатор.

Оксидните катализатори обикновено се получават от разтвори на соли съответните метали (нитрати, ацетати, оксалати и др).

Утаяването може да се извършва чрез прилагане на:

а) непрекъснат метод на утаяване - чрез едновременно смесване на разтворите на солта на съответния метал и този на утаяващия реагент;

б) периодичен метод на утаяване - чрез постепенно прибавяне на единия разтвор към другия. Порядъкът на утаяване може да бъде прав (прибавяне на разтвора на утайката към разтвора на солта) или обратен (прибавяне на разтвора на солта към разтвора на утайката). Предимството на обратния порядък на утаяване пред правия е предотвратяване на възможността за вторично взаимодействие на образуваната утайка с разтвора на изходната сол с последващото образуване на основни соли.

Най-често като утаяващи реагенти се използват NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, тъй като получените хидроксида и карбонати имат ниска разтворимост, лесно се разлагат и не са токсични. [1]

### Експериментална част

*Използвано оборудване и реактиви за получаването на оксидните системи*

За получаването на оксидните системи е използвано оборудване – аналитична везна Radwag, електромагнитна бъркалка с регулируеми обороти и температура Воесо, клатачна машина Воесо, електрическа пещ. Използваните реактиви са с чистота ч.з.а. на фирмата „Химтекс“ и „Мерск“.

### *Получаване на смесен NiO/Ag<sub>2</sub>O катализатор по утаечно-окислителен метод с 5 % Ag*

Претеглят се 36.985 g Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O. Претегленото количество никелов нитрат се поставя в мерителна колба от 100 ml. Налива се дестилирана вода до половината на колбата и се разклаща до разтваряне на веществото. Долива се с дестилирана вода до марката. Пригответият разтвор на никелов нитрат се поставя в бехерова чаша от 250 ml и се прибавят 0,3665 g AgNO<sub>3</sub>. Разбърква се със стъклена пръчка до разтваряне на сребърния нитрат. Така полученият разтвор се поставя в делителна фуния и се прибавя на капки към темпериран при 50°C разтвор на 150 ml 3.2M NaOH и 150 ml разтвор на NaClO. Сместа се разбърква при същата температура в продължение на 1 час. Филтрува се на горещо с бюхнерова фуния. Промива се с гореща вода до неутрален характер на филтрата. Полученият NiO/Ag<sub>2</sub>O се накалява при 120°C в продължение на 2 часа.

### *Получаване на смесен NiO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор по утаечно-окислителен метод с 5 % Fe*

Претеглят се 36.985 g Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O. Претегленото количество никелов нитрат се поставя в мерителна колба от 100 ml. Налива се дестилирана вода до половината на колбата и се разклаща до разтваряне на веществото. Долива се с дестилирана вода до марката. Пригответият разтвор на никелов нитрат се поставя в бехерова чаша от 250 ml и се прибавят 1.2650 g Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Разбърква се със стъклена пръчка до разтваряне на железния нитрат. Така полученият разтвор се поставя в делителна фуния и се прибавя на капки към темпериран при 50°C разтвор на 150 ml 3.2M NaOH и 150 ml разтвор на NaClO. Сместа се разбърква при същата температура в продължение на 1 час. Филтрува се на горещо с бюхнерова фуния. Промива се с гореща вода до неутрален характер на филтрата. Полученият NiO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> се накалява при 120°C в продължение на 2 часа.

### *Получаване на смесен NiO/Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор по утаечно-окислителен метод с 5 % Co*

Претеглят се 36.985 g Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O. Претегленото количество никелов нитрат се поставя в мерителна колба от 100 ml. Налива се дестилирана вода до половината на колбата и се разклаща до разтваряне на веществото. Долива се с дестилирана вода до марката. Пригответият разтвор на никелов нитрат се поставя в бехерова чаша от 250 ml и се прибавят 0.6043 g Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O. Разбърква се със стъклена пръчка до разтваряне на кобалтовия нитрат. Така полученият разтвор се поставя в делителна фуния и се прибавя на капки към темпериран при 50°C разтвор на 150 ml 3.2M NaOH и 150 ml разтвор на NaClO. Сместа се разбърква при същата температура в продължение на 1 час. Филтрува се на горещо с бюхнерова фуния. Промива се с гореща вода до неутрален характер на филтрата. Полученият NiO/Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> се накалява при 120°C в продължение на 2 часа.

### *Получаване на смесен NiO/MnO<sub>2</sub> катализатор по утаечно-окислителен метод с 5 % Mn*

Претеглят се 36.985 g Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O. Претегленото количество никелов нитрат се поставя в мерителна колба от 100 ml. Налива се дестилирана вода до половината на колбата и се разклаща до разтваряне на веществото. Долива се с дестилирана вода до марката. Пригответият разтвор на никелов нитрат се поставя в бехерова чаша от 250 ml и се прибавят 0.6726 g Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O. Разбърква се със стъклена пръчка до разтваряне на мангановия нитрат. Така полученият разтвор се поставя в делителна фуния и се прибавя на капки към темпериран при 50°C разтвор на 150 ml 3.2M NaOH и 150 ml разтвор на NaClO. Сместа се разбърква при същата температура в продължение на 1 час. Филтрува се на горещо с бюхнерова фуния. Промива се с гореща вода до неутрален характер на филтрата. Полученият NiO/MnO<sub>2</sub> се накалява при 120°C в продължение на 2 часа. [2]

### *Определяне съдържанието на активен кислород* *Определяне съдържанието на общ активен кислород*

Съдържанието на общия активен кислород (под активен кислород се разбира количеството свръхстехиометричен кислород в оксида над това, съответстващо на най-ниското стабилно окислително състояние) се определя йодометрично.

Към 100 ml H<sub>2</sub>O се прибавят 2 g KI, 25 ml 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и определеното количество проба (0.1 g ± 0.0001). Колбата се разбърква до пълното разтваряне на катализатора. Престоява на тъмно в продължение на 30 min, след което се прибавя скорбяла и освободеният йод се титрува с 0,1N разтвор на натриев тиосульфат. Съдържанието на O\* в g-at/g се пресмята по формула (1):

$$O^* = \frac{N \cdot V \cdot \text{mgEq}(O_2)}{m \cdot 16} \quad (1)$$

а в % по формула (2):

$$O^* = \frac{N \cdot V \cdot \text{mgEq}(O_2)}{m} \cdot 100 \quad (2)$$

където: N – нормалност на титранта, mol-eq/l; V – изразходван обем от ратвора на титранта, ml; m – количеството на катализатора изразходвано за експеримента, g; mgEq(O<sub>2</sub>) – 0.008;

*Определяне съдържанието на повърхностен активен кислород по йодометричен метод*

Точно определено количество (0.3 g ± 0.0001) катализатор се смесват с 15 ml буферен разтвор с pH 7.1 и 2 g KI в колба за йодно число. Сместта се разклаща на клатачна машина в продължение на 6-7 h. Реакционната смес се филтрува, подкислява се с 1N HCl и освободеният I<sub>2</sub> се титрува с 0.01N разтвор на Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при индикатор скорбяла. Съдържанието на O\*s се пресмята по формула (1).

**Определяне на специфичната повърхност на катализаторите по адсорбцията на йод**

Определено количество от катализатора (10g) се нагряват в сушилния при 105-110°C. След 1 час се стрива на прах в хаван и от него се претеглят 0,5 g с точност до 0,0001g.

Пробата се поставя в ерленмайерова колба с шлиф (колба за йодно число) от 100 ml и се прибавят 25 ml 0,05% разтвор на йод. Колбата се поставя в клатачна машина, където се разклаща в продължение на 2 часа.

След изтичане на посоченото време утайката от катализатора се филтрува и от филтратата се вземат 10ml, които се титруват с 0,1 M разтвор на натриев тиосульфат в присъствие на индикатор скорбяла и 1ml 1M сярна киселина. Успоредно се прави и празна проба, съдържаща 10ml от изходния йоден разтвор без катализатор, която също се държи 2 часа и се титрува с тиосульфатния разтвор. По разликата в количеството на титранта на празната проба и анализиранията проба се определя количеството йод, адсорбиран върху адсорбента.

Йодът се адсорбира като мономолекулен слой и специфичната повърхност се изчислява по формулата:

$$S = N \cdot \omega \cdot Vm, \quad (3)$$

където S е специфичната повърхност (cm<sup>2</sup>), N е числото на Авогадро, ω е площта заета от една молекула адсорбат (cm<sup>2</sup>), а Vm – моловете адсорбат, адсорбирани от 1g адсорбент за покриване на повърхността му с мономолекулен слой.

Диаметърът на йодните молекули е 2,65Å. Тази стойност може да се закръгли до 3Å, без това да повлияе на порядъка на крайния резултат. Тогава площта, заемана от една йодна молекула ще бъде равна на 3.3 = 9Å или 9.10-16 cm<sup>2</sup>. Ако теглото на адсорбирания от адсорбента йод се раздели на молекулната му маса (254 g/mol) и се умножи по числото на Авогадро, ще се получи броят на адсорбираните йодни молекули върху

повърхността на адсорбента. Полученото произведение умножено по площта заемана от една йодна молекула ще даде големината на повърхността, покрита с мономолекулен слой от йод. [2]

Последната стойност трябва да се раздели на претегленото количество адсорбент, за да се отнесе повърхността за 1g. Специфичната повърхност се изчислява по формулата:

$$S = \frac{g \cdot 6,02 \cdot 9 \cdot 10^7}{254 \cdot m} \quad [cm^2 / g] \quad (4)$$

където g – количеството адсорбиран йод; S – специфичната повърхност; m – теглото на адсорбента;

Ако за титруване е използван разтвор с моларност 0,1M и за йодния разтвор са изразходвани V<sub>1</sub> ml тиосульфатен разтвор, а за същото количество филтрат (10ml) съответно V<sub>2</sub> ml, то количеството на адсорбиран йод, адсорбиран от адсорбента се пресмята по формулата:

$$g = \frac{(V_1 - V_2) \cdot M \cdot 0,127 \cdot 25}{10} \quad (5)$$

**Определяне на плътността на катализаторите по пикнометричен метод**

Претегля се катализатора, чиято плътност ще се определя с точност до 0,0001 g на аналитична везна. Масата му се означава с m. Напълва се пикнометъра с дестилирана вода и се поставя запушалката. Част от водата излиза през капилярата за запушалката. Напълненият пикнометър се поставя във водна баня при температура 1-2°C над стайната. След като пикнометъра се темперира, се подсушава с филтърна хартия. Претегля се масата му, която се означава с m<sub>1</sub>. Отваря се запушалката и се поставя претегленото количество от катализатора. Пикнометърът съдържащ част от дестилираната вода и поставеният катализатор се темперира отново във водната баня. След темперирание отново се подсушава с филтърна хартия и се измерва масата му – m<sub>2</sub>. [2] В такъв случай, масата на изместената от катализатора вода е:

$$M = m + m_1 - m_2, \quad (6)$$

а обемът е:

$$V = \frac{m + m_1 - m_2}{\rho_1}, \quad (7)$$

където ρ<sub>1</sub> е плътността на водата при температурата на определяне, чиято стойност се взема от справочник. От горните две формули следва, че плътността на катализатора се определя по формулата:

$$\rho = \frac{m}{m + m_1 - m_2} \cdot \rho_1 \quad (8)$$

**Резултати и обсъждане:**

Получени са по описаният експериментален начин, чрез утаечно-окислителен метод четири метал-оксидни каталитични системи:

- Ni/Co
- Ni/Mn
- Ni/Fe
- Ni/Ag

**Изследване количеството на активния кислород в получените каталитични системи**

Един от основните фактори обуславящи високата каталитична активност на оксидните катализатори в

реакции на пълно окисление, в т.ч. и на каталитични отрови е съдържанието на активен кислород – общ ( $O^*$ ) и повърхностен ( $O_s^*$ ), изразени в % или грам-атом на грам катализаторна проба (g.at/g).

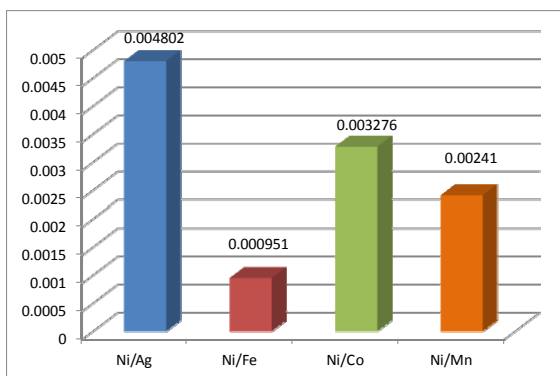
**Общ активен кислород**

Съдържанието на Общия активен кислород ( $O^*$ ) в получените катализатори е посочен в табл. 2.

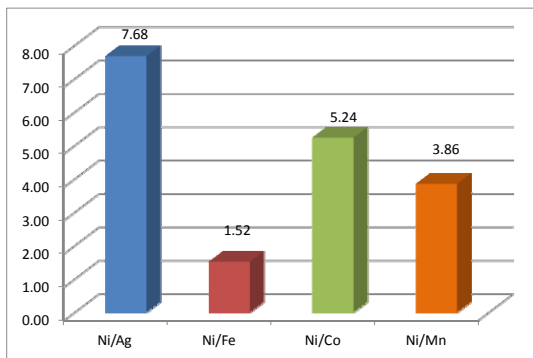
Табл. 2. Съдържание на общ активен кислород

Каталитична система	Общ активен кислород - $O^*$	
	[g-at/g]	[%]
Ni/Ag	0.004802	7.68
Ni/Fe	0.000951	1.52
Ni/Co	0.003276	5.24
Ni/Mn	0.002410	3.86

Графично, разликата в съдържанието на общия активен кислород в зависимост от вида на оксидната система в g.at/g е показано на фиг. 9, а в % на фиг. 10.



Фиг. 9. Сравняване съдържанието на общ активен кислород в g-at/g



Фиг. 10. Сравняване съдържанието на общ активен кислород в %

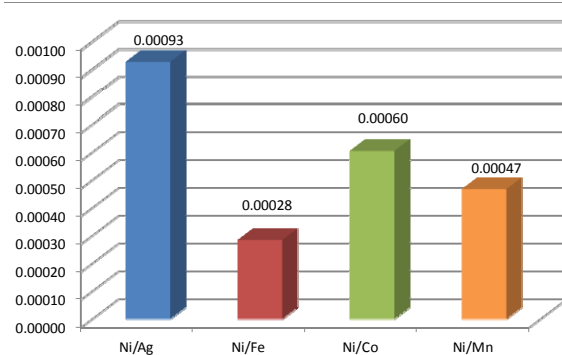
**Повърхностен активен кислород**

Съдържанието на повърхностния активен кислород ( $O_s^*$ ) в получените катализатори е посочен в табл. 3.

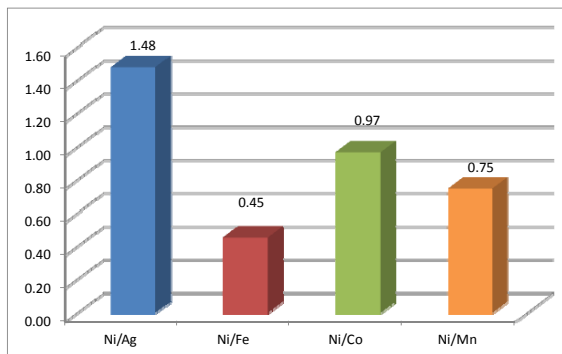
Табл. 3. Съдържание на повърхностен активен кислород

Каталитична система	Повърхностен активен кислород - $O_s^*$	
	[g-at/g]	[%]
Ni/Ag	0.00093	1.48
Ni/Fe	0.00028	0.45
Ni/Co	0.00060	0.97
Ni/Mn	0.00251	4.02

Графично, разликата в съдържанието на повърхностния активен кислород в зависимост от вида на оксидната система в g.at/g е показано на фиг. 11 а в % на фиг. 12.



Фиг. 11. Сравняване съдържанието на повърхностен активен кислород в g-at/g

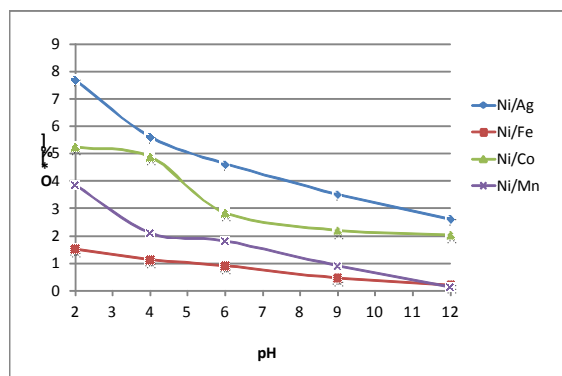


Фиг. 12. Сравняване съдържанието на повърхностен активен кислород в %

Видно от направените анализи е, че най-голямо количество, както общ така и повърхностен активен кислород има в каталитичната система Ni/Ag, следван от Ni/Co, Ni/Mn и най-малко е активния кислород (общ и повърхностен) в Ni/Fe оксидната система.

Изследвано беше и количеството на активния кислород в зависимост от рН на средата. За определянето бяха използвани буферни разтвори с рН 2, 4, 6, 9 и 12.

Зависимостта на общия активен кислород в получените катализатори е показана на фиг.13. Най-голяма стабилност при различните рН показват Ni/Co и Ni/Ag. За тези оксидни системи сравнително в малка степен намалява количеството на активния кислород при повишаване рН на средата.



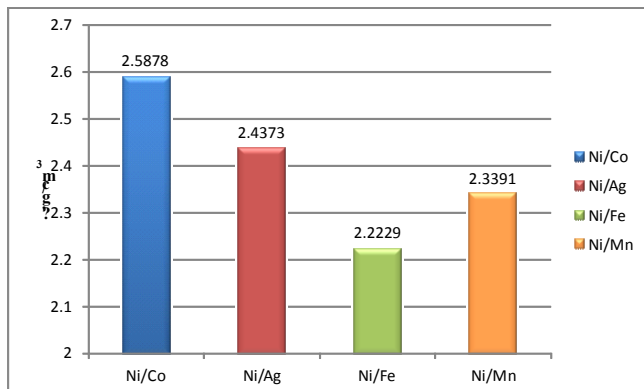
Фиг. 13. Влияние на рН на средата върху общия активен кислород

**Изследване плътността на получените каталитични системи**

Плътността на получените оксидни системи – Ni/Co, Ni/Ag, Ni/Fe и Ni/Mn беше определена по пикнометричен метод. Резултатите са посочени в табл. 5 и фиг. 15.

Табл. 5. Плътност на катлитичните системи

Каталитична система	Плътност, $\rho$ , g/cm <sup>3</sup>
Ni/Co	2,5878
Ni/Ag	2,4373
Ni/Fe	2,2229
Ni/Mn	2,3391



Фиг. 15. Сравняване плътността на каталитичните системи

**Изследване специфичната повърхност на каталитичните системи**

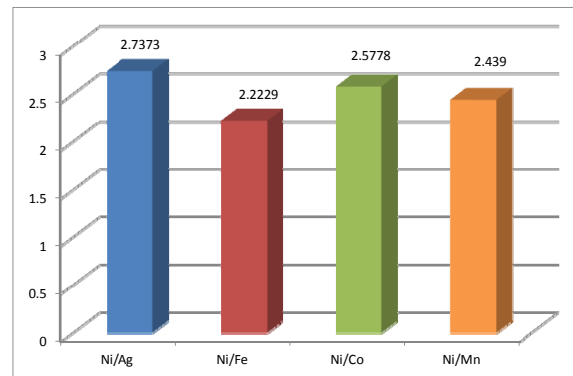
Специфичната повърхност е една от важните характеристики на катализаторите. Тя е един факторите, които влияят на каталитичната активност на катализаторите. Принципът на използвания метод се свежда до намиране на необходимото количество йод за покриването на измерваната повърхност с мономолекулен слой.

Резултатите за специфичната повърхност на получените катализатори е показана в таб. 4.

Табл. 4. Специфична повърхност на каталитичните системи

Каталитична система	специфична повърхност S, [cm <sup>2</sup> /g]
Ni/Ag	2,7373
Ni/Fe	2,2229
Ni/Co	2,5778
Ni/Mn	2,4390

Специфичната повърхност [cm<sup>2</sup>/g] на получените катализатори е показана в графичен вид на фиг. 14



Фиг. 14. Специфична повърхност на получените оксидни системи, S, cm<sup>2</sup>/g

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Получени са четири никел-метал-оксидни системи. Изследвано е съдържанието на общ и повърхностен активен кислород в получените оксидни системи, както и влиянието му в зависимост от pH на средата. Висока активност показват оксидните системи с включване на кобалт и сребро в оксида на никела. Изследвана е специфичната повърхност на каталитичните системи. Получените катализатори могат успешно да се използват в екологичната катализа за каталитично пречистване на флуиди (газове и течности) съдържащи органични вещества, което се благоприятства от високото съдържание на активния кислород, дължащо се на използвания метод за получаване.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] Шишков, Д., Инженерна химия на хетерогенния катализ, „Д. Благоев”, София, 1996.
- [2] Christoskova, S., M. Stoyanova, D. Vasilev, "Active Oxygen in Oxide Catalytic Systems for Environmental Catalysis", Monatshefte für Chemie, 137, 2006, pp 1043-1051, ISSN: 0026-9247.
- [3] Хорозова, Е., С. Христоскова, Р. Семкова, Р. Манчева. Ръководство за лабораторни упражнения по физикохимия и колоидна химия. Унив. изд. “П. Хилендарски”, Пловдив, 1999.
- [4] Christoskova S, Danova N, Georgieva M, Argirov O, Mehandzhiev D (1995) Appl Catal A-Gen, 128: 219
- [5] Stoyanova M, Christoskova S, Georgieva M (2003) Appl Catal A-Gen 249: 285.