



## ПРИЛОЖЕНИЕ НА NI/ME ОКСИДНИ СИСТЕМИ ЗА КАТАЛИТИЧНО ОКИСЛЕНИЕ НА ОРГАНИЧНИ СЪЕДИНЕНИЯ

### APPLICATION OF NI / ME OXIDE SYSTEMS, CATALYTIC OXIDATION OF ORGANIC COMPOUNDS

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 and promising methods for the disposal of toxic compounds contained in effluents and gaseous emissions from various chemical industries based on heterogeneous catalytic reactions that can achieve complete oxidation of the substances. The purpose of this study development activity obtained nickel oxide systems for full heterogeneous catalytic oxidation of organic substances. To study the activity of the catalyst systems used are solutions of the phenol and salicylic acid as potential contaminants.*

**Keywords:** catalytic oxidation, characterization, nickel oxide systems, active oxygen.

#### ВЪВЕДЕНИЕ

Едни от най-надеждните и перспективни методи за обезвреждане на токсични съединения, съдържащи се в отпадъчните води и газови емисии от различни химически производства се основават на хетерогенно-каталитичните реакции, при които се постига пълно окисление на веществата.

Тези реакции са практически необратими, което позволява при наличие на подходящи каталитични системи вредните вещества напълно да се превърнат в безвредни продукти при сравнително меки условия.

Основен фактор в каталитичните реакции се явява катализаторът, който трябва да отговаря на редица условия:

- Да проявява висока каталитична активност в работния температурен интервал; да провежда процеса селективно;
- Да притежава висока термична стабилност. Термичната стабилност е една от основните и важни характеристики на оксидните системи, когато се използват като катализатори в реакции на пълно окисление. Следствие екзотермичността на тези процеси температурата на катализаторния слой рязко се повишава, което може да доведе до съществена промяна на специфичната повърхност, фазовия състав и структурата на каталитично-активната фаза, а следователно и на нейната активност.
- Да е устойчив на действието на каталитични отрови, каквито са повечето от замърсителите и газовите емисии;
- Лесно да се регенерира.

В литературата подробно са изследвани много каталитични системи приложими за пълно окисление. Към тях спадат благородни метали (Pt, Pd), индивидуални оксиди на преходни метали, сложни оксидни системи (ферити, кобалтити, хромити, молибдати и др.). Процесите на хетерогенно-каталитично окисление върху оксиди на преходни метали са значително по-сложни от тези протичащи с участие на метални катализатори.

Установено е, че най-ефективни добавки за окислителни процеси се явяват преходните метали, макар и недостатъчно да е изяснен механизма на модифициращото им действие.

Възможността за обезвреждане на силно токсични вещества в отпадъчни води и газови емисии до безвредни продукти, основано на каталитичното им окисление върху подходящи каталитични системи, при това при ниски температури е основен мотив за получаването и охарактеризирането на такива катализатори.

Научните основи за получаването на каталитични системи за хетерогенно окисление на токсични съединения (в това число и на каталитични отрови) до безвредни продукти се основават на идеята:

- активната фаза да се характеризира с висока дисперсност;
- високо съдържание на активен кислород;
- висока степен на окисление и октаедрична координация на металните йони;
- ниска енергия на връзката М-О от повърхността;
- наличие на ОН групи в техния състав.

Получаването на катализатори, отговарящи на посочените изисквания силно зависи както от изходните композиции, така и от условията, при които се провежда синтезът им.

\* e-mail: dvasilev@tugab.bg

Високото съдържание на активен кислород в оксидните катализатори значително разширява възможностите за тяхното приложение. Освен като катализатори за пълно окисление те биха могли да се използват и като: оксиди-резервоари на кислород, подобно на  $\text{CeO}_2$  и  $\text{MnO}_2$  – основни компоненти на three-way катализатори; за провеждане на деплетивно окисление на субстрата; като реагенти в органичния синтез.

В литературата са описани множество реактори за каталитично пречистване, в частност каталитично окисление, работещи както при статичен, така и при динамичен (поточен) режим, за постигане на максимална степен на пречистване.

Целта на настоящата разработка изследване активността на получени оксидни системи на никела за пълно хетерогенно-каталитично окисление на органични съединения. За изследване активността на каталитичните системи са използвани разтвори на фенол и салицилова киселина като потенциални замърсители. [1]

## ИЗЛОЖЕНИЕ

Използван е утаечно-окислителния метод, като разновидност на утаечния метод.

Методът се основава на утаяване на хидроксиди (прекурсори) в силно окислителна среда и последваща термична обработка при относително ниски температури ( $120^\circ\text{C}$ ).

- Предимства на метода:
  - Формиране на високодисперсна, аморфна и хидрофилна активна фаза;
  - Включване на свръхстехиометричен (активен) кислород в състава на оксидните системи, в следствие на хемисорбция на кислорода получен при разлагане на използвания окислител върху повърхността на прекурсора по време на синтеза.
  - Образуване на метални йони с по-висока степен на окисление от тази характерна за съответните стехиометрични оксиди и играещи роля на каталитични центрове.[3]

Чрез утаечно-окислителен метод са получени метал-оксидни каталитични системи:

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

Каталитичните системи са получени чрез използване на  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{AgNO}_3$  при  $50^\circ\text{C}$  при използване на окислител  $\text{NaClO} + \text{NaOH}$ . [2]

### Използвано оборудване

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“.

За изследване активността на каталитичните системи е използвано лабораторно оборудване - аналитична везна Radwag, електромагнитна бъркалка с регулируеми обороти и температура Воесо, клатачна машина Воесо, спектрофотометър VIS Воесо, електрическо реле за контрол на температурата и контактен термометър.

### Изследване активността на каталитичните системи при окисление на фенол

В термостатирана клетка при  $25^\circ\text{C}$  с обем  $150\text{ cm}^3$  се поставя  $100\text{ cm}^3$  разтвор на фенол с начална концентрация  $1.10^{-3}\text{ M}$ . Разтворът на субстрата, подлежащ на окисление се насища с кислород или въздух в продължение на 15 min, след което се прибавя  $0,5$  до  $2\text{ g/dm}^3$  от катализатора. Процесът се провежда както при непрекъснато барбутиране с въздух в системата за поддържане на стационарна концентрация, така и при непрекъснатото разбъркване. През определени интервали от време в 5, 10, 20, 30 и 60 min се взема проба от  $5\text{ cm}^3$  с последващо отделяне на катализатора чрез филтруване.

Определянето на фенол в пробите се извършва спектрофотометрично чрез взаимодействието на фенол с 4-аминоантипирин.

Определянето на фенол се извършва по следния начин:

1. Построяване на стандартна права. В мерителни цилиндри с тапи от 5ml се приготвят разтворите чрез смесване на 2 ml от стандартния разтвор на фенол, 4 ml от буферния разтвор, 2 ml 8%  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и 2 ml 2% 4-аминоантипирин. Съдържанието на епруветките се разбърква и се фотометрира в кювети от 1 cm при 510 nm.

2. Разработване на пробите. Извършва се в мерителен цилиндри от 5 ml с тапи по аналогичен на описания в т. 1 начин. По закона на Беер ( $A = \epsilon \cdot C \cdot l$ ) или по предварително построена стандартна права се отчита концентрацията на неизвестния разтвор.

### Изследване активността на каталитичните системи при окисление на салицилова киселина

В термостатирана клетка при  $25^\circ\text{C}$  с обем  $150\text{ cm}^3$  се поставя  $100\text{ cm}^3$  разтвор на салицилова киселина с начална концентрация  $0,0002\text{ M}$ . Разтворът подлежащ на окисление се насища с кислород или въздух в продължение на 15 min, след което се прибавя  $0,5$  до  $2\text{ g/dm}^3$  от катализатора. Процесът се провежда както при непрекъснато барбутиране с въздух в системата за поддържане на стационарна концентрация, така и при непрекъснатото разбъркване. През определени интервали от време в 5, 10, 20, 30 и 60 min се взема проба от  $5\text{ cm}^3$  с последващо отделяне на катализатора чрез филтруване.

За проследяване на окислението периодично се вземат проби, като концентрацията на салициловата киселина се определя фотометрично с 3% разтвор на железен трихлорид при 510 nm.

### Резултати и обсъждане

#### Окисление на салицилова киселина с Ni/Ag

Процесът беше проведен при стайна температура ( $25^\circ\text{C}$ ) в термостатиран статичен реактор (фиг. 7) Количеството на катализатора използван за окисление е 0,3 g.



Фиг. 7

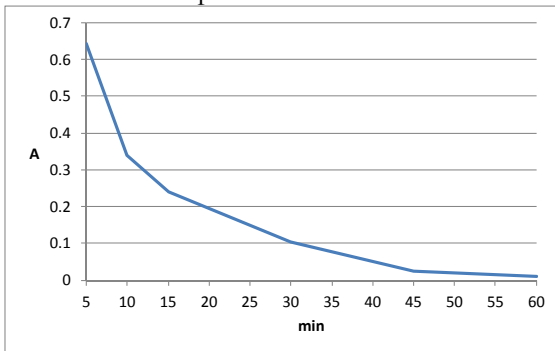
Процесът на окисление се контролираше фотометрично при 510 nm, като беше измерена абсорбцията при 5, 10, 15, 30, 45 и 60 min.

Резултатите са посочени в табл. 1

Табл. 1. Изследване абсорбцията при каталитично окисление на салицилова киселина

Min	A
5	0.643
10	0.339
15	0.24
30	0.105
45	0.025
60	0.011

Графичната зависимост на хода на процеса на окисление е показан на фиг. 8



Фиг. 8. Изследване абсорбцията при каталитично окисление на салицилова киселина

#### Окисление на салицилова киселина с Ni/Fe

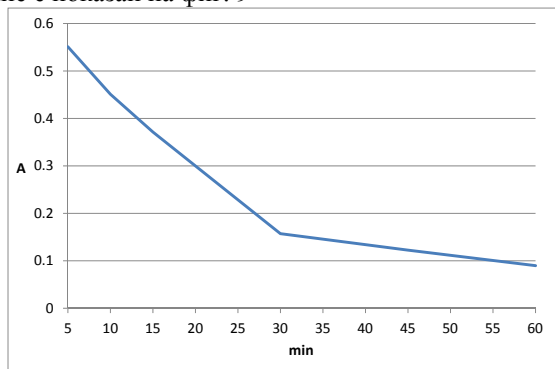
Процесът беше проведен при стайна температура (25°C) в термостатиран статичен реактор (фиг. 7). Количеството на катализатора използван за окисление е 0,3 g. Процесът на окисление се контролираше фотометрично при 510 nm, като беше измерена абсорбцията при 5, 10, 15, 30, 45 и 60 min.

Резултатите са посочени в табл. 2

Табл. 2. Изследване изменението на абсорбцията при каталитично окисление на салицилова киселина

min	A
5	0.55
10	0.45
15	0.371
30	0.157
45	0.121
60	0.089

Графичната зависимост на хода на процеса на окисление е показан на фиг. 9



Фиг. 9. Ход на процеса

#### Окисление на салицилова киселина с Ni/Mn

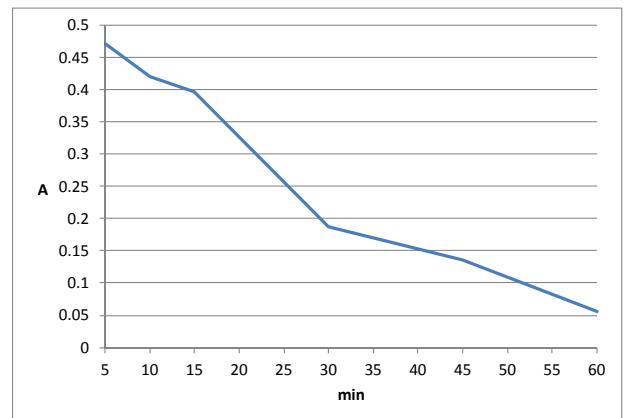
Процесът беше проведен при стайна температура (25°C) в термостатиран статичен реактор (фиг.7). Количеството на катализатора използван за окисление е 0,3 g. Процесът на окисление се контролираше фотометрично при 510 nm, като беше измерена абсорбцията при 5, 10, 15, 30, 45 и 60 min.

Резултатите са посочени в табл. 3

Табл. 3. Изследване абсорбцията при каталитично окисление на салицилова киселина

Min	A
5	0.472
10	0.470
15	0.397
30	0.188
45	0.136
60	0.056

Графичната зависимост на хода на процеса на окисление е показан на фиг. 10



Фиг. 10. Ход на процеса

#### Окисление на салицилова киселина с Ni/Co

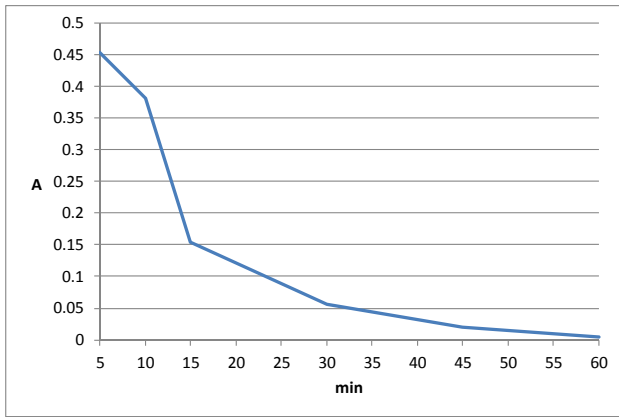
Процесът беше проведен при стайна температура (25°C) в термостатиран статичен реактор (фиг. 7). Количеството на катализатора използван за окисление е 0,3 g. Процесът на окисление се контролираше фотометрично при 510 nm, като беше измерена абсорбцията при 5, 10, 15, 30, 45 и 60 min.

Резултатите са посочени в табл. 4

Табл. 4. Изследване абсорбцията при каталитично окисление на салицилова киселина

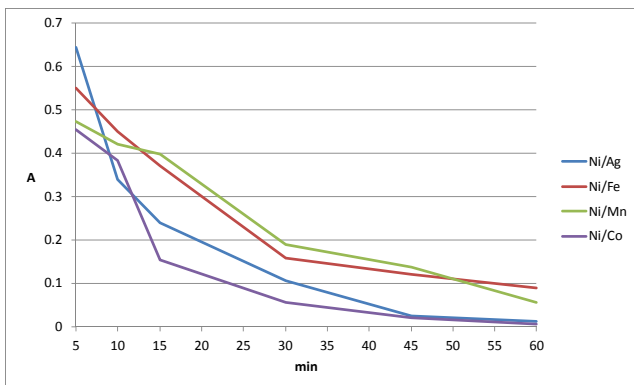
min	A
5	0.453
10	0.382
15	0.154
30	0.056
45	0.02
60	0.005

Графичната зависимост на хода на процеса на окисление е показан на фиг. 11.



Фиг. 11. Ход на процеса

На фиг. 12 е представено сравнение на активността на получените оксидни системи при окисление на салицилова киселина.



Фиг. 12. Сравнение хода на процеса на окисление при използване на различни каталитични системи

Най-голяма активност и съответни най-пълно окисление се постига при използване на Ni/Co и Ni/Ag оксидни системи в сравнение с останалите две – Ni/Mn и Ni/Fe.

### Окисление на фенол с Ni/Co

#### Окисление на фенол при стайна температура

Процесът беше проведен при стайна температура (25°C) в термостатиран статичен реактор (фиг. 7). Количеството на катализатора използван за окисление е 0,3 g.

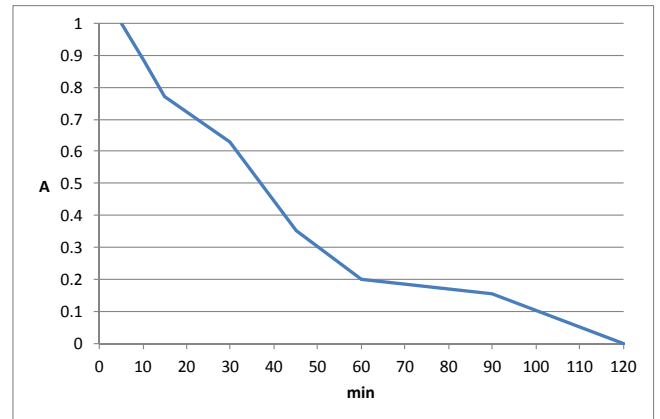
Процесът на окисление се контролираше фотометрично при 510 nm, като беше измерена абсорбцията при 5, 10, 15, 30, 45, 60 и 120 min.

Резултатите са посочени в табл. 5

Табл. 5. Изследване абсорбцията при каталитично окисление на фенол

Min	A
5	2
10	1.885
15	1.771
30	1.63
45	1.353
60	1.2
90	1.154
120	1.10

Графичната зависимост на хода на процеса на окисление е показан на фиг. 13



Фиг. 13. Ход на процеса

### Окисление на фенол при 60°C

Процесът беше проведен в термостатиран статичен реактор при 60°C. Количеството на катализатора използван за окисление е 0,3 g.

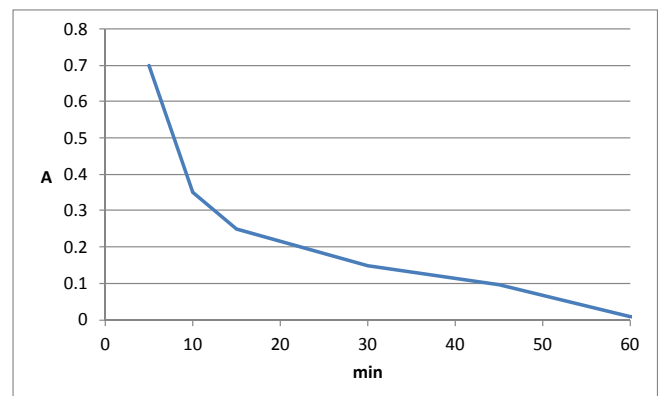
Процесът на окисление се контролираше фотометрично при 510 nm, като беше измерена абсорбцията при 5, 10, 15, 30, 45, 60 и 120 min.

Резултатите са посочени в табл. 6

Табл. 6. Изследване абсорбцията при каталитично окисление на салицилова киселина

Min	A
5	0.7
10	0.35
15	0.25
30	0.15
45	0.095
60	0.01
90	0
120	0

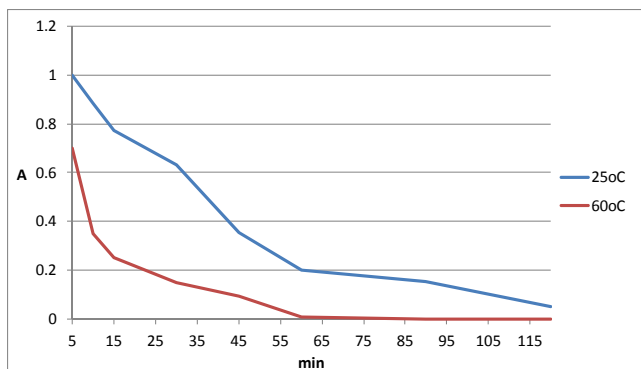
Графичната зависимост на хода на процеса на окисление е показан на фиг. 14



Фиг. 14. Ход на процеса

Окислението на фенол с Ni/Co беше предпочетено предвид получените резултати при окислението на салициловата киселина. Както е видно от фигурата в рамките на 120 min се постига пълно отстраняване на фенола от пробата, при това окислението е проведено при стайна температура. При 60°C окислението на фенол приключва още на 60-та минута от началото на процеса.

Сравнение на хода на окислението на фенола при двете температури е посочено на фиг. 15



Фиг. 15. Сравняване окисление на фенол с Ni/Co катализатор при 25 и 60°C

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изследвана е активността на катализаторите при окисление на салицилова киселина във воден разтвор при стайна температура, което показва, че получените каталитични системи успешно могат да се използват за

отстраняването и от водни разтвори, чрез пълно каталитично окисление.

Изследвана е активността на Ni/Co оксидната система при окисление на фенол във воден разтвор при ниска (стайна) и повишена (60°C) температура, като добри резултати се получават при повишена реакционна температура, макар, че и при стайна температура процеса протича напълно.

Най-активни от получените каталитични системи по отношение на окисление на органични вещества са каталитичните оксидни системи Ni/Co и Ni/Ag.

## 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.