

Научная статья
УДК 544.478
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.016

СОЧЕТАНИЕ МИКРОВОЛНОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ С ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ С АВТОГОРЕНИЕМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

**Сима Мамед гызы Зульфугарова¹, Зулейха Фикрет гызы Алескерова²,
Гюнель Рамиз гызы Азимова³, Улдуз Расул гызы Гулиева⁴**

^{1, 2, 3, 4}*Институт катализа и неорганической химии Министерства образования и науки*

Азербайджана, Баку, Азербайджан

¹*zsm07@mail.ru*

²*zuleyxaalasgarova@gmail.com*

³*ezimova2015@gmail.com*

⁴*ulduzquliyeva02gmail.com*

Аннотация

Представлены результаты исследования реакции окисления монооксида углерода на двойных и тройных кобальтсодержащих оксидных катализаторах, полученных золь-гель методом с автогорением и использованием микроволновой технологии. Установлены условия сочетания микроволновой обработки с золь-гель методом с автогорением. Использована энергия микроволн для «поджигания» геля без дальнейшего продолжительного облучения, каталитическая активность полученных оксидных систем в окислительной конверсии монооксида углерода сравнима с активностью аналогичных образцов, полученных золь-гель методом с традиционным горением.

Ключевые слова:

золь-гель, микроволновая технология, монооксид углерода, катализатор

Для цитирования:

Сочетание микроволновой технологии с золь-гель методом с автогорением для получения катализаторов низкотемпературного окисления монооксида углерода / С. М. Зульфугарова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 92–96. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.016

Original article

COMBINATION OF MICROWAVE TECHNOLOGY WITH SOL-GEL METHOD WITH AUTO-COMBUSTION FOR OBTAINING CATALYSTS FOR LOW-TEMPERATURE OXIDATION OF CARBON MONOXIDE

Sima M. Zulfugarova¹, Zuleikha F. Aleskerova², Gunel R. Azimova³, Ulduz R. Guliyeva⁴

^{1, 2, 3, 4}*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of the Ministry of Education and Science of Azerbaijan,*

Baku, Azerbaijan

¹*zsm07@mail.ru*

²*zuleyxaalasgarova@gmail.com*

³*ezimova2015@gmail.com*

⁴*ulduzquliyeva02gmail.com*

Abstract

The results of a study of the reaction of carbon monoxide oxidation on double and triple cobalt-containing oxide catalysts obtained by the sol-gel method with auto-combustion and the use of microwave technology are presented. The conditions for combining microwave treatment with the sol-gel method with auto-combustion are established. The use of microwave energy to "ignite" the gel without further prolonged irradiation, the catalytic activity of the obtained oxide systems in the oxidative conversion of carbon monoxide is comparable to the activity of similar samples obtained by the sol-gel method with traditional combustion

Keywords:

sol-gel, microwave technology, carbon monoxide, catalyst

For citation:

Combination of microwave technology with sol-gel method with auto-combustion for obtaining catalysts for low-temperature oxidation of carbon monoxide / S. M. Zulfugarova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 92–96. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.016

Введение

Реакция низкотемпературного окисления монооксида углерода продолжает сохранять актуальность в контексте очистки воздуха и снижения автомобильных выбросов.

Для синтеза активного катализатора окисления монооксида углерода до углекислого газа без использования благородных металлов применяют оксиды металлов Fe, Ni, Mn, Cu, Co, Cr, Ni, ферриты, сложные системы на основе смешанных оксидов Cu, Mn, Ce и Co [1–4]. Среди них кобальтсодержащим катализаторам, как оксидным, так и более сложного состава, посвящено немало работ [5–7].

Существуют различные способы получения катализаторов — соосаждение, термическое разложение солей, золь-гель метод, керамический. Формирование структуры катализатора протекает при высокой температуре при спекании. Этот процесс является твердофазным и требует длительной термообработки. Поэтому для ускорения твердофазных процессов часто используют механохимию [8], различные виды воздействия, в том числе микроволновое излучение [9, 10].

В данной работе представлены результаты исследования реакции окисления монооксида углерода на двойных и тройных кобальтсодержащих оксидных катализаторах, полученных золь-гель методом с автогорением и использованием микроволновой обработки.

Экспериментальная часть

Были синтезированы двухкомпонентные кобальт-железооксидные системы с соотношением $\text{Co} : \text{Fe} = 1 : 1, 1 : 2$ и $2 : 1$ и трехкомпонентные Co-Mn-Fe- и Co-Cu-Fe-оксидные композиции с соотношением компонентов $1 : 1 : 1$. Прекурсорами для синтеза указанных систем были нитраты солей соответствующих металлов — $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, в качестве комплексообразователя и «горючего» — лимонная кислота. Водные растворы рассчитанных количеств солей и органического реагента перемешивали на магнитной мешалке с нагреванием до образования геля. Полученный гель помещали в нагретый до $175\text{--}190\text{ }^\circ\text{C}$ сушильный шкаф, в котором происходило его полное высыхание и затем возгорание. Микроволновую технологию использовали для получения катализаторов твердофазным синтезом из оксидов, а также горением полученного золь-гель методом геля в микроволновом поле.

В качестве исходных веществ для твердофазного синтеза были использованы оксид двухвалентного кобальта и магнетита (Fe_3O_4) с содержанием железа 70,4 % (ГОСТ 16589–86), в мольном соотношении $1 : 2 \div 3$. Последовательность операций осуществляли по следующей методике: взятые в определенном стехиометрическом соотношении реактивные оксиды металлов и магнетита в течение часа гомогенизировали перетиранием в агатовой ступке в среде этилового спирта до полного его высыхания. Затем полученную смесь помещали в кварцевый стакан и подвергали микроволновой обработке.

Микроволновой золь-гель синтез осуществляли двумя способами: 1) гель подвергали микроволновой обработке до полного прекращения горения с образованием порошка в течение нескольких минут; 2) микроволновую обработку геля прекращали в момент загорания, то есть энергия микроволн использовалась для поджигания геля без дальнейшего продолжительного облучения, и даже при низкой мощности магнетрона на это уходило несколько секунд.

Рентгенофазовый анализ продуктов был проведен на автоматическом дифрактометре D 2Phazer фирмы Bruker с источником $\text{CuK}\alpha$ -излучения. ИК-спектры были сняты на спектрометре FTIR Alfa фирмы Bruker. Измерение удельной поверхности образцов определяли низкотемпературной адсорбцией азота по многоточечному методу БЭТ на приборе SORBI-MS (Россия).

Полученные порошки оксидных систем в количестве 1 г смешивали со связующим (алюмогелем), формовали в гранулы, сушили на воздухе, дальнейшую термическую обработку проводили в сушильном шкафу и муфельной печи при температуре соответственно 135 и $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Окисление CO проводили проточным методом при соотношении $\text{CO} : \text{воздух} = 1 : (3\text{--}5)$, объемной скорости $6000\text{--}12000\text{ ч}^{-1}$. Анализ проводили на хроматографе ЛХМ в двух колонках с сорбентами СаА и порошак Q.

Обсуждение

Система Co-Fe

Рентгенофазовый анализ полученной золь-гель методом с автогорением двухкомпонентной Co-Fe-системы с соотношением $1 : 2$ показал образование феррита кобальта CoFe_2O_4 , а также небольшого количества двойного оксида железа Fe_3O_4 (рис. 1, а). В ИК-спектре также наблюдалась характерная для ферритов полоса при $547, 56\text{ см}^{-1}$ см (рис. 1, б). Фазовый состав образца с соотношением $\text{Co-Fe} = 1 : 1$ состоит из оксидов кобальта, железа и феррита, а образца с соотношением $\text{Co-Fe} = 2 : 1$ — из оксида кобальта и феррита.

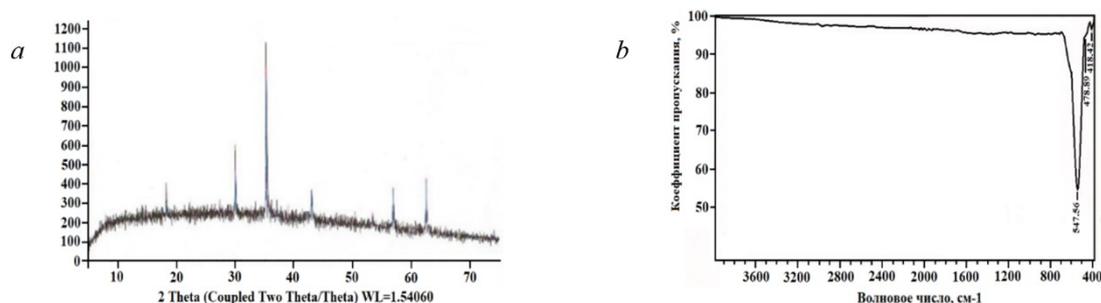


Рис. 1. Дифрактограмма (а) и ИК-спектр (б) образца Co-Fe = 1 : 2, полученного золь-гель методом с автогорением

Каталитическая активность образцов с различным соотношением металлов, приготовленных различными способами, была исследована в реакции окисления монооксида углерода в диоксид. Результаты экспериментов приведены на рис. 2.

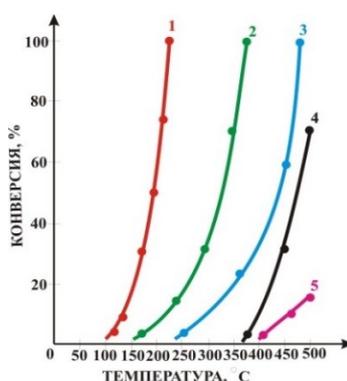


Рис. 2. Зависимость конверсии монооксида углерода от температуры на каталитической системе Co-Fe, синтезированной различными способами: золь-гель методом с горением (1 — Co-Fe = 2 : 1; 2 — Co-Fe = 1 : 1; 3 — Co-Fe = 1 : 2), горением геля в микроволновом поле (4 — Co-Fe = 1 : 2), микроволновым синтезом из оксидов (5 — Co-Fe = 1 : 2)

Из рисунка 2 видно, что на всех синтезированных образцах полная конверсия монооксида углерода достигается в области температур выше 350 °С. Исключение составляет образец с соотношением Co-Fe = 2 : 1, на котором 100 %-я конверсия CO в CO₂ протекает при температуре 200 °С. На образцах, полученных микроволновым золь-гель методом и микроволновым синтезом из оксидов, при 500 °С конверсия составляет 64 и 16 % соответственно, поэтому проведение реакции на этих образцах при более высоких температурах не представляло интереса. Образцы, полученные «поджиганием» геля в микроволновке, проявляют такую же активность, что и образцы, полученные обычным золь-гель методом с горением. Удельная поверхность образцов приведена в таблице, согласно которой относительно продолжительная микроволновая обработка приводит к уменьшению удельной поверхности, что сказывается на каталитической активности.

Значения удельной поверхности синтезированных образцов катализаторов

Катализатор и способ синтеза	Удельная поверхность, м ² /г
Co-Fe = 1 : 2, твердофазный микроволновой синтез из оксидов	0,2
Co-Fe = 1 : 2, микроволновой золь-гель синтез	1,5
Co-Fe = 1 : 2, золь-гель синтез с автогорением	12
Co-Fe = 1 : 1, то же	26
Co-Fe=2:1, »	28
Co-Mn-Fe, золь-гель синтез с автогорением	28
Co-Mn-Fe, микроволновой золь-гель синтез	1,8
Co-Cu-Fe, золь-гель синтез с автогорением	26
Co-Cu-Fe, микроволновой золь-гель синтез	2,2

Системы Co-Mn-Fe и Co-Cu-Fe

Фазовый состав трехкомпонентных систем, полученных золь-гель методом с горением, более сложный. Согласно данным РФА, Co-Mn-Fe-оксидная система состоит из CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$, Mn_3O_4 , Fe_3O_4 , а Co-Cu-Fe-оксидная система — из CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , CoCu_2O_3 , CuO . Таким образом, в исследуемых трехкомпонентных системах, полученных золь-гель методом с горением, помимо оксидов меди, железа и марганца, наблюдается образование феррита кобальта, как и в случае двухкомпонентной системы Co-Fe, а также феррита меди. Эти системы можно рассматривать как твердые растворы, так же как и двойные композиции. По мере усложнения состава возможны различные комбинации смешанных оксидов.

Введение марганца и меди в систему Co-Fe приводит к увеличению ее активности, что проявляется в понижении температуры полной конверсии CO до 160–180 °С, причем за более короткое время — 10–12 мин. При более низких температурах (140–150 °С) время достижения полной конверсии CO составляет около 15 мин. Энергия активации реакции окисления CO на этих системах составляет 30–31 кДж/моль.

Эти тройные системы были получены также золь-гель методом с микроволновым горением. И по аналогии с двойной оксидной системой наблюдались аналогичные зависимости, то есть уменьшение каталитической активности при продолжительной микроволновой обработке и высокая каталитическая активность при микроволновом «поджигании» геля без дальнейшей микроволновой обработки, а также уменьшение удельной поверхности при микроволновой обработке (см. табл.).

Активность многокомпонентных катализаторов зависит от многих факторов: химического и фазового состава, структуры, дисперсности, удельной поверхности, наличия в структуре дефектов. Эти факторы связаны с условиями синтеза катализатора. Горение геля возникает при кратковременном тепловом воздействии на нее, что инициирует экзотермическую реакцию, благодаря которой дальнейшее горение происходит за счет собственного тепловыделения. При этом происходят различные физико-химические превращения (плавление, химическая реакция, диффузия), которые влияют на формирование состава и структуры. Синтезированные нами золь-гель методом с горением катализаторы являются многофазными оксидными системами переменного состава, поэтому для них характерно наличие всех видов дефектов твердых тел.

При получении оксидных систем твердофазным микроволновым синтезом из оксидов в результате очень быстрого подъема температуры и продолжительного времени обработки наблюдается агрегация полученных частиц [10]. Аналогичная картина наблюдается и при длительной микроволновой термической обработке геля. Как показали опыты, полученные этими способами катализаторы характеризуются низкими значениями удельной поверхности и не проявляют высокую каталитическую активность в окислении монооксида углерода.

Таким образом, установлены условия сочетания микроволновой обработки с золь-гель методом с автогорением для получения каталитически активных кобальтсодержащих оксидных систем, а именно использование энергии микроволн для «поджигания» геля без дальнейшего продолжительного облучения. Этот процесс происходит даже при низких мощностях магнетрона в течение нескольких секунд. В этих условиях каталитическая активность полученных оксидных систем в окислительной конверсии монооксида углерода сравнима с активностью аналогичных образцов, полученных золь-гель методом с традиционным горением.

Список источников

1. Royer S., Duprez D. Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides // *ChemCatChem*. 2011. V. 3. P. 24–65.
2. Xanthopoulou G. G., Novikovac V. A., Knysha Yu. A. and Amosova A. P. Nanocatalysts for Low-Temperature Oxidation of CO: Review // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2015. V. 17. P. 17–32.
3. Soliman N. K. Factors affecting CO oxidation reaction over nanosized materials: A review // *Journal of Materials Research and Technology*. 2019. V. 8. P. 2395–2407.
4. Zulfugarova S. M., Azimova G. R., Aleskerova Z. F., Qasimov R. J., Bayramov M. A., Ismailov E. H., Tagiyev D. B. Effect of preparation method of iron-, copper- containing oxide catalysts on their activity in the reaction of oxidation of carbon monoxide to carbon dioxide // *Chemical problems*. 2022. № 1 (20). P. 82–94.
5. Aniz C. U., Nair T. D. R. A study on catalysis by ferrosinels for preventing atmospheric pollution from carbon monoxide // *Open J. Phys. Chem*. 2011. V. 1 (3). P. 124–130.
6. Xie X., Li Y., Liu Z.-Q., Haruta M., Shen W. Low-temperature oxidation of CO catalysts by Co_3O_4 nanorods // *Appl. Catal. B*. 2009. V. 458. P. 746–749.
7. Grillo F. Low temperature oxidation of carbon monoxide: the influence of water and oxygen on the reactivity of a Co_3O_4 powder surface // *Appl. Catal. B*. 2004. V. 48. P. 267–274.
8. Nanosized copper ferrite materials: mechanochemical synthesis and characterization / E. Manova [et. al.] // *J. Solid State Chem*. 2011. Vol. 184. P. 1153–1158.

9. Ванецев А. С., Третьяков Ю. Д. Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов. // Успехи химии. 2007. № 76 (5). С. 435–453.
10. Литвишков Ю. Н., Зулфугарова С. М., Алескерова З. Ф., Гасангулиева Н. М., Шакунова Н. В., Аскеров А. Г. Микроволновый синтез ферритов (Co, Ni, Cu, Zn) // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91, вып. 5. С. 679–687.

References

1. Royer S., Duprez D. Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides. *ChemCatChem*, 2011, vol. 3, pp. 24–65.
2. Xanthopoulou G. G., Novikovic V. A., Knysha Yu. A. and Amosova A. P. Nanocatalysts for Low-Temperature Oxidation of CO: Review. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 2015, vol. 17, pp. 17–32.
3. Soliman N. K. Factors affecting CO oxidation reaction over nanosized materials: A review. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, vol. 8, pp. 2395–2407.
4. Zulfugarova S. M., Azimova G. R., Aleskerova Z. F., Qasimov R. J., Bayramov M. A., Ismailov E. H., Tagiyev D. B. Effect of preparation method of iron-, copper- containing oxide catalysts on their activity in the reaction of oxidation of carbon monoxide to carbon dioxide. *Chemical problems*, 2022, no. 1 (20), pp. 82–94.
5. Aniz C. U., Nair T. D. R. A study on catalysis by ferrosinels for preventing atmospheric pollution from carbon monoxide. *Open J. Phys. Chem.*, 2011, vol. 1 (3), pp. 124–130.
6. Xie X., Li Y., Liu Z.-Q., Haruta M., Shen W. Low-temperature oxidation of CO catalysts by Co₃O₄ nanorods. *Appl. Catal. B*, 2009, vol. 458, pp. 746–749.
7. Grillo F. Low temperature oxidation of carbon monoxide: the influence of water and oxygen on the reactivity of a Co₃O₄ powder surface. *Appl. Catal. B*, 2004, vol. 48, pp. 267–274.
8. Manova E., Tsoncheva T., Paneva D., Popova M., Velinov N., Kunev B., Tenchev K., Mitov I. J. Nanosized copper ferrite materials: Mechanochemical synthesis and characterization. *Solid State Chem.* 2011, vol. 184, pp. 1153–1158.
9. Vanetsev A. S., Tret'yakov Yu. D. *Mikrovolnoy sintez individual'nykh i mnogokomponentnykh oksidov* [Microwave Synthesis of Individual and Multicomponent Oxides]. *Uspekhi khimii* [Advances in Chemistry], 2007, vol. 76 (5), pp. 435–453. (In Russ.).
10. Litvishkov Yu. N., Zulfugarova S. M., Aleskerova Z. F., Gasangulieva N. M., Shakunova N. V., Askerov A. G. *Mikrovolnovy sintez ferritov (Co, Ni, Cu, Zn)* [Microwave synthesis of ferrites (Co, Ni, Cu, Zn)]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2018, vol. 91, no. 5, pp. 679–687. (In Russ.).

Информация об авторах

С. М. Зулфугарова — кандидат химических наук, заведующая лабораторией;
З. Ф. Алескерова — научный сотрудник;
Г. Р. Азимова — научный сотрудник;
У. Р. Гулиева — магистр.

Information about the authors

S. M. Zulfugarova — PhD (Chemistry), head of the laboratory;
Z. F. Aleskerova — researcher;
G. R. Azimova — researcher;
U. R. Guliyeva — master.

Статья поступила в редакцию 25.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 25.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.