

УДК 542.973 : 542.943-92 :
: 546.217 : 546.26-162 : 546.96

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА «СИБУНИТ» ДЛЯ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭКОТОКСИКАНТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ. АЭРОБНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛА В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ И Ru/C КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2013 г. **О.П. Таран**^{1,2},
К. Деком³,
Е.М. Полянская^{1,3},
А.Б. Аюшеев¹, **М. Бессон**³,
В.Н. Пармон^{1,4}

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

² Новосибирский государственный технический университет

³ Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon –
Université de Lyon

⁴ Новосибирский государственный университет

Введение

Жидкофазное окисление кислородом воздуха при повышенных температуре (180–320 °С) и давлении (2–15 МПа) — перспективный метод очистки больших объемов сточных вод с высокими концентрациями опасных и не поддающихся биологической деструкции экотоксикантов. Метод предложен в 50-х гг. XX в. в США и уже к концу 90-х гг. применялся на сотнях водоочистных сооружений в Европе, Америке и Японии для предварительной очистки вод перед биологической очисткой [1, 2]. Достоинства такого аэробного окисления: использование

экологически чистого окислителя, не требующего применения дополнительных мер безопасности и затрат на транспортировку, а также отсутствие среди продуктов окисления опасных веществ, таких как NO_x, SO₂, HCl, диоксины и фураны. В России промышленных технологий для обезвреживания сточных вод данным методом пока нет, поэтому актуальность и перспективность их разработки неоспоримы.

Использование катализаторов позволяет существенно снизить температуру и давление аэробного окисления и добиться высокой степени минерализации органических экотоксикантов. Для облегчения аэробного окисления различных органических соединений исследовались различные гетерогенные катализаторы, включая благородные металлы (Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au) и оксиды некоторых переходных металлов (Fe, Mn, Cu, Cr, Co, Ni, Mo, Ce). Наиболее активными и устойчивыми катализаторами обсуждаемых процессов оказались высокодисперсные благородные металлы (Pt, Pd, Ru, Au), закрепленные на устойчивых в агрессивной водной среде носителях (TiO₂, ZrO₂, CeO₂, полимеры, углеродные материалы) [3–7]. Катализаторы на основе рутения по сравнению с катализаторами, содержащими

Таран О.П. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 330-75-63. E-mail: ohanap@catalysis.ru

Деком К. – Ph. D, науч. сотрудник Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (Франция). Тел.: (+33) 04-72-44-53-07. E-mail: claude.descorme@ircelyon.univ-lyon1.fr

Полянская Е.М. – канд. хим. наук, мл. науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 330-75-63. E-mail: polyane@catalysis.ru

Аюшеев А.Б. – аспирант того же института. Тел. тот же. E-mail: aysheev@catalysis.ru

Бессон М. – Ph. D, исследователь, рук. группы «Вода и водоподготовка» Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (Франция). Тел.: (+33) 04-72-44-53-58. E-mail: michele.besson@ircelyon.univ-lyon1.fr

Пармон В.Н. – д-р хим. наук, академик РАН, директор Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 330-30-26. E-mail: parmon@catalysis.ru

иные благородные металлы, не только предпочтительнее с точки зрения активности и селективности в отношении глубокого окисления различных органических субстратов, но и привлекательнее с экономической точки зрения ввиду относительно низкой стоимости рутения. Глубокое окисление фенолов в присутствии рутениевых катализаторов достигается при умеренных температурах (140—180 °С). При этом нанесенные рутениевые катализаторы демонстрируют высокую устойчивость к вымыванию активного компонента и отравлению продуктами неполного окисления (зауглероживанию).

В литературе, касающейся аэробного окисления, имеется большое количество примеров, свидетельствующих о более высокой активности катализаторов на углеродных носителях по сравнению с оксидными. В качестве возможных причин более высокой активности называют высокую адсорбционную способность углеродных материалов (УМ) по отношению к субстрату, способность УМ взаимодействовать с активным компонентом, высокую дисперсность нанесенного на УМ каталитически активного металла и равномерное распределение по размерам его частиц [8—10].

Каталитические свойства закрепленных на УМ нанодисперсных металлов существенно зависят от метода предобработки носителя. Например, предварительное окисление углеродного носителя 30 %-ной HNO_3 , смесью HNO_3 и H_2SO_4 , раствором Na_2CO_3 по-разному влияло на каталитическую активность Pt-, Ru- и Cu-образцов в аэробном окислении анилина [11]. Активность катализатора Ru/C в аэробном окислении бензилового спирта в бензалдегид уменьшалась с увеличением температуры термообработки предварительно окисленного смесью HNO_3 и H_2SO_4 углеродного носителя, т.е. с уменьшением концентрации карбоксильных групп [12].

Имеются сообщения о том, что УМ без нанесенного активного компонента также проявляют каталитическую активность, сравнимую с активностью нанесенных металлических катализаторов в окислении воздухом органических субстратов: фенола, замещенных фенолов, анилина и красителей [13—18]. Эту активность связывают либо с наличием на поверхности УМ хемособированного кислорода, либо с присутствием основных центров. Например, сообщалось, что предварительное окисление УМ сильными окислителями HNO_3 и H_2O_2 приводит к значительному увеличению конверсии фенола [13] и анилина [14], что позволило сделать вывод об ак-

тивности кислородсодержащих групп. Напротив, по данным [18], каталитическая активность УМ в окислении фенола после окисления поверхности образцов с помощью H_2O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и HNO_3 либо не изменялась, либо немного уменьшалась. В связи с этим авторы предположили, что причина снижения активности связана с уменьшением концентрации основных центров на поверхности, ответственных за генерирование свободных радикалов из молекулярного кислорода.

В наших предыдущих работах было исследовано влияние морфологии углеродных катализаторов и концентрации кислотных кислородсодержащих групп на их поверхности, измеренной методами кислотно-основного титрования и РФЭС, на каталитическую активность образцов в реакции глубокого окисления органических субстратов пероксидом водорода [19, 20]. Показано, что «чистые» углеродные катализаторы, не содержащие примесей переходных металлов, хотя и не обладают значительной каталитической активностью в пероксидном окислении, но ускоряют окисление, катализируемое ионами железа, находящимися в растворе. При этом скорость реакции увеличивается с уменьшением количества карбоксильных и лактонных групп на поверхности углеродного материала.

Целью данной работы является исследование влияния природы и количественного состава поверхностных кислородсодержащих групп на каталитические свойства углеродных и Ru/C катализаторов в глубоком жидкофазном аэробном окислении. В качестве модельного субстрата в данной работе выбран фенол — устойчивое к окислению соединение, являющееся одним из наиболее распространенных экотоксикантов. В качестве исходного углеродного катализатора и носителя для Ru-содержащих катализаторов взят мезопористый графитоподобный УМ «Сибунит-4» (S4). Методики получения на основе S4 образцов с различными поверхностными кислородсодержащими группами и результаты детального физико-химического исследования полученных углеродных образцов описаны в [21].

Экспериментальная часть

В настоящей работе без предварительной очистки использовались реактивы ЧДА: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ («Реахим»), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ («Реахим»), NaHCO_3 («Реахим»), Na_2CO_3 («Реахим»), NaOH («Реахим»), HNO_3 («Реахим»); $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ («Acros»), $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ («Alfa Aesar»);

газовые смеси 20 об.% O_2 в N_2 («искусственный воздух») и 1 об.% O_2 в Ar. Для приготовления всех растворов применяли воду, очищенную на установке Milli-Q («Millipore», Франция).

Окисленные углеродные образцы готовили из коммерческого мезопористого углеродного материала «Сибунит-4» (S4), окисляя его кислородом смеси 1 об.% O_2 в Ar в отсутствие паров воды при 400 °C (S4-O1) и смеси 20 об.% O_2 в N_2 в присутствии паров воды при 450 °C в течение 4 ч (S4-O20); пероксидом водорода в течение 0,5 ч и 2 сут до полного разложения пероксида водорода (S4-H0,5 и S4-H); гипохлоритом натрия в течение 20 мин и 3,5 ч (S4-Cl0,3 и S4-Cl3,5); азотной кислотой при 90 и 110 °C (S4-N90 и S4-N110) [21].

Рутениевые катализаторы на основе исходного и окисленных образцов S4 (3 % Ru/C) получали методом пропитки по влагоемкости водным раствором $Ru(NO)(NO_3)_3$ (84,8 г Ru/л) с последующей сушкой при комнатной температуре в течение 2–3 ч и при 60 °C в течение 12 ч. Восстановление активного компонента проводили в токе водорода (200 мл/мин) при 300 °C в течение 2 ч, температуру увеличивали со скоростью 1 °C/мин, после остывания до комнатной температуры в атмосфере водорода катализатор пассивировали газовой смесью 1 % O_2 в азоте [22].

Текстурные характеристики образцов определяли по изотермам адсорбции N_2 при 77 К на установке ASAP-2400 («Micromeritics», США). Рентгенофазовый анализ Ru-содержащих образцов проводили на дифрактометре Bruker D5005 («Siemens») с CuK_{α} -излучением в диапазоне углов $2\theta = 3\div 80^\circ$ с шагом $0,02^\circ$. Электронные микрофотографии высокого разрешения и распределение частиц рутения по размерам для Ru/C катализаторов были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010 с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением $1,4 \text{ \AA}$. Гистограммы распределения частиц по размерам были получены в результате статистической (200–500 частиц) обработки микрофотографий. Значения среднестатистического линейного ($\langle d_l \rangle$) и средневзвешенного ($\langle d_s \rangle$) диаметров нанесенных частиц рассчитывали по формулам [23]:

$$\begin{aligned}\langle d_l \rangle &= \sum d_i / N, \\ \langle d_s \rangle &= \sum d_i^3 / \sum d_i^2,\end{aligned}$$

где d_i — диаметр нанесенной частицы, N — общее число частиц.

Окисление фенола проводили в автоклаве, изготовленном из материала Хастеллой С276, объемом

300 мл («Parr Instrument Inc.», США) при температуре 140 °C, общем давлении «искусственного воздуха» (смесь $O_2/N_2 = 1/5$) 5,0 МПа при постоянном перемешивании (1200 об/мин) механической мешалкой пропеллерного типа с магнитным приводом. В автоклав помещали 150 мл 0,021 М (2 г/л) водного раствора фенола и 500 мг катализатора, продували трижды аргоном при перемешивании и нагревали. При достижении заданной температуры начинали реакцию, подавая «искусственный воздух» и поднимая давление в реакторе до 50 атм. В ходе экспериментов отбирали пробы для определения концентрации фенола и общего органического углерода (ООУ).

Концентрацию фенола и некоторых продуктов его окисления (гидрохинон, пирокатехин) определяли методом ВЭЖХ на хроматографе Prominence 20 LC, («Shimadzu», Япония) на колонке Synergi Hydro-RP 4 мкм, 250 мм × 4,6 мм («Phenomenex», США), элюент — 35 % $AcCN$, 65 % H_2O , УФ-детектор ($\lambda = 210 \text{ нм}$). Поскольку идентификация и количественное определение всех промежуточных продуктов окисления фенола не входили в задачи этой работы, баланс по углероду сводили, используя концентрацию общего органического углерода (ООУ) в водном растворе, которую определяли на приборе TOC Analyzer 5050A («Shimadzu», Япония). Концентрацию рутения в растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Activa, «Horiba Jobin Yvon SAS», Франция).

Результаты и их обсуждение

Исследование катализаторов физико-химическими методами. Текстурные характеристики окисленных углеродных образцов и катализаторов 3 % Ru/C (табл. 1) показывают, что в результате окислительной обработки удельная площадь поверхности (S_{BET}) всех углеродных образцов уменьшается. Наибольшие изменения S_{BET} наблюдаются при использовании наиболее сильных окислителей: гипохлорита натрия и азотной кислоты. Общий объем и средний диаметр пор всех окисленных образцов, кроме S4-Cl3,5, меньше, чем у исходного образца S4. Общая удельная концентрация кислотных групп на поверхности образцов, определенная методом кислотного-основного титрования, уменьшается в ряду: S4-N110 > S4-Cl3,5 > S4-N90 > S4-Cl0,3 > S4-O20 > S4-H > S4-H0,5 > S4-O1 ≈ S4. Более подробно результаты физико-химических исследований окис-

Таблица 1

Текстульные характеристики углеродных носителей и рутениевых катализаторов (3 мас.% Ru) на их основе

Носитель	Удельная поверхность (S_{BET}), м ² /г		Объем пор ($V_{пор}$) см ³ /г		Средний диаметр пор $\langle d_{пор} \rangle$, нм	
	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор
S4	379	305	0,63	0,47	6,6	6,2
S4-01	327	299	0,42	0,41	5,2	5,5
S4-020	348	314	0,44	0,47	5,1	6,0
S4-H0,5	308	286	0,39	0,42	5,0	5,9
S4-H	358	304	0,51	0,46	5,8	6,0
S4-Cl0,3	268	235	0,37	0,37	5,5	6,3
S4-Cl3,5	224	205	0,43	0,36	7,7	7,0
S4-N90	340	244	0,51	0,32	6,0	5,2
S4-N110	250	207	0,41	0,35	6,6	6,7

ленных углеродных образцов описаны в нашей предыдущей статье [21].

Нанесение рутения на поверхность исходного образца (S4) и его окисленных образцов также приводит к уменьшению удельной площади поверхности и объема пор (см. табл. 1), что можно объяснить блокированием некоторых пор носителей частицами активного компонента. Наиболее заметно эти параметры уменьшаются в случае катализаторов на S4 (S_{BET} — на 20 %, $V_{пор}$ — на 25 %) и S4-N90 (S_{BET} — на 28 %, $V_{пор}$ — на 37 %). Средний диаметр пор катализаторов в пределах ошибки эксперимента не отличается от среднего диаметра пор носителей.

Ru-содержащие катализаторы были исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА), их рентгенограммы представлены на рис. 1. Для сравнения приведена рентгенограмма неокисленного носителя S4: на ней имеются дифракционные максимумы от плоскостей графита [$2\theta = 25,5^\circ$ (002) и $2\theta = 43,1^\circ$ (100)]. Независимо от процедуры предобработки носителя на рентгенограммах катализаторов с нанесенным металлом не обнаружены рефлексы при $2\theta = 38,4^\circ, 42,2^\circ, 44,0^\circ$, соответствующие гексагональной структуре рутения. Отсутствие этих линий свидетельствует о высокой дисперсности активного металла в составе образцов.

Морфология катализаторов, приготовленных на носителях S4, S4-O20, S4-H, S4-N90, S4-N110, была исследована методом просвечивающей электронной микроскопии. Результаты статистической об-

работки микрофотографий представлены в табл. 2. В качестве примера на рис. 2 показаны микрофотографии и распределение частиц по размерам для катализаторов Ru/S4, Ru/S4-O20 и Ru/S4-H. Все образцы, кроме Ru/S4-H, содержат частицы рутения округлой формы. На поверхности Ru/S4-H имеются частицы неправильной формы. Наиболее широкое распределение частиц по размерам (от 0,6 до 8,7 нм) наблюдается для катализатора на неокисленном S4; это распределение характеризуется максимальными как среднестатистическим (d_i), так и средневзвешенным (d_s) диаметром частиц. На всех окисленных образцах образуются частицы меньшего

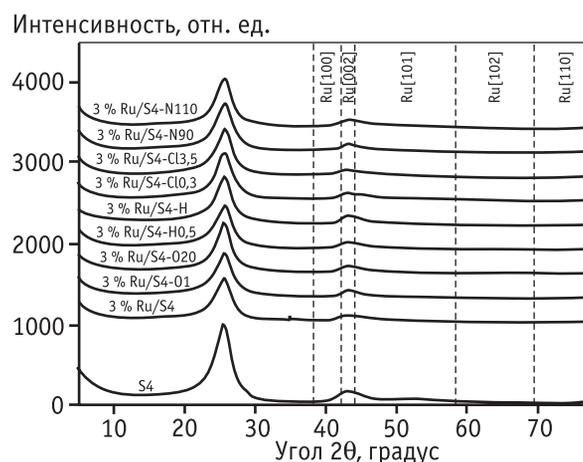


Рис. 1. Рентгенограммы углеродного носителя S4 и рутениевых катализаторов, приготовленных на исходном (S4) и окисленных в разных условиях образцах носителя S4

Таблица 2

Размеры частиц и дисперсность Ru в приготовленных катализаторах (результаты статистической обработки данных ПЭМ)

Катализатор	Размеры частиц Ru, нм*				D_{Ru}
	d_{min}	d_{max}	$\langle d_l \rangle$	$\langle d_s \rangle$	
3% Ru/S4	0,63	8,65	2,35±1,16	3,01	0,44
3% Ru/S4-O2O	0,65	2,72	1,51±0,42	1,74	0,76
3% Ru/S4-H	0,47	1,97	1,05±0,28	1,21	1,09
3% Ru/S4-H**	0,49	4,09	1,42±0,28	1,76	0,75
3% Ru/S4-N90	0,49	3,51	1,22±0,42	1,56	0,85
3% Ru/S4-N90**	0,59	3,66	1,60±0,51	1,94	0,68
3% Ru/S4-N110	0,88	6,71	1,97±0,82	2,34	0,57

* d_{min}, d_{max} – минимальный и максимальный диаметр частиц; $\langle d_l \rangle = \sum d_i / N$ – средний размер частиц; $\langle d_s \rangle = \sum d_i^3 / \sum d_i^2$ – средневзвешенный размер на единицу поверхности. D_{Ru} – дисперсность рутения.
 ** Катализатор повторно восстановлен в токе водорода при 400 °С.

размера и с более узким распределением по размерам. Диаметр частиц уменьшается в ряду: Ru/S4 > Ru/S4-N110 > Ru/S4-O2O > Ru/S4-N90 > Ru/S4-H.

Дисперсность рутения (D_{Ru}) в катализаторах рассчитывали по формуле

$$D_{Ru} = 6 \frac{M_{Ru}}{a_{Ru} \rho N_0 \langle d_s \rangle},$$

где молярная масса рутения $M_{Ru} = 0,101$ кг/моль, плотность металлического рутения $\rho = 12410$ кг/м³, средняя эффективная площадь атома металла на поверхности $a_{Ru} = 6,13 \cdot 10^{-20}$ м², N_0 — число Авогадро, d_s — средневзвешенный диаметр частиц рутения [23].

Дисперсность увеличивается с уменьшением размеров частиц (см. табл. 2). Отметим, что для катализатора Ru/S4-H дисперсность оказалась больше единицы. С учетом ошибки определения средних диаметров частиц это значит, что все атомы рутения находятся на поверхности и доступны для реагентов.

Таким образом, можно полагать, что в процессе приготовления катализаторов на окисленном носителе происходит взаимодействие отрицательно заряженных поверхностных функциональных групп и ионов рутения, что препятствует спеканию частиц рутения в ходе восстановления катализатора при высокой температуре [8]. Следовательно, окисление носителя способствует улучшению диспергирования активного компонента и получению катализатора с более равномерным распределением частиц по размерам.

Отметим, что если в катализаторах с меньшей дисперсностью методом ПЭМ наблюдаются только металлические частицы рутения, то на поверхности образцов Ru/S4-H и Ru/S4-N90 кроме частиц Ru⁰ наблюдаются также частицы RuO₂, причем концентрация таких частиц выше в случае наиболее дисперсного катализатора Ru/S4-H. Фазовое состояние рутения (Ru⁰ и RuO₂) было идентифицировано по рентгенограммам частиц (см. рис. 2). По-видимому, в ходе пассивирования катализаторов газовой смесью, содержащей 1 % кислорода, в катализаторах с мелкими частицами происходит более полный переход рутения из металлического состояния в оксид. Вероятно, это связано с тем, что химический потенциал металла в наночастицах повышается с уменьшением их размера [24] и активный компонент в составе таких частиц практически полностью доступен для реакции окисления. Попытка перевести весь рутений в составе высокодисперсного катализатора в металлическое состояние путем повторного восстановления при более высокой температуре (400 °С) в токе водорода не привела к желаемому результату, а только способствовала увеличению размеров частиц металлического рутения вследствие их спекания (см. табл. 2).

Исследование каталитических свойств. Для изучения роли кислородсодержащих групп на поверхности углерода в аэробном окислении образцы окисленных S4-носителей и приготовленные на их основе рутениевые катализаторы были испытаны в окислении фенола при одинаковых (модельных) ус-

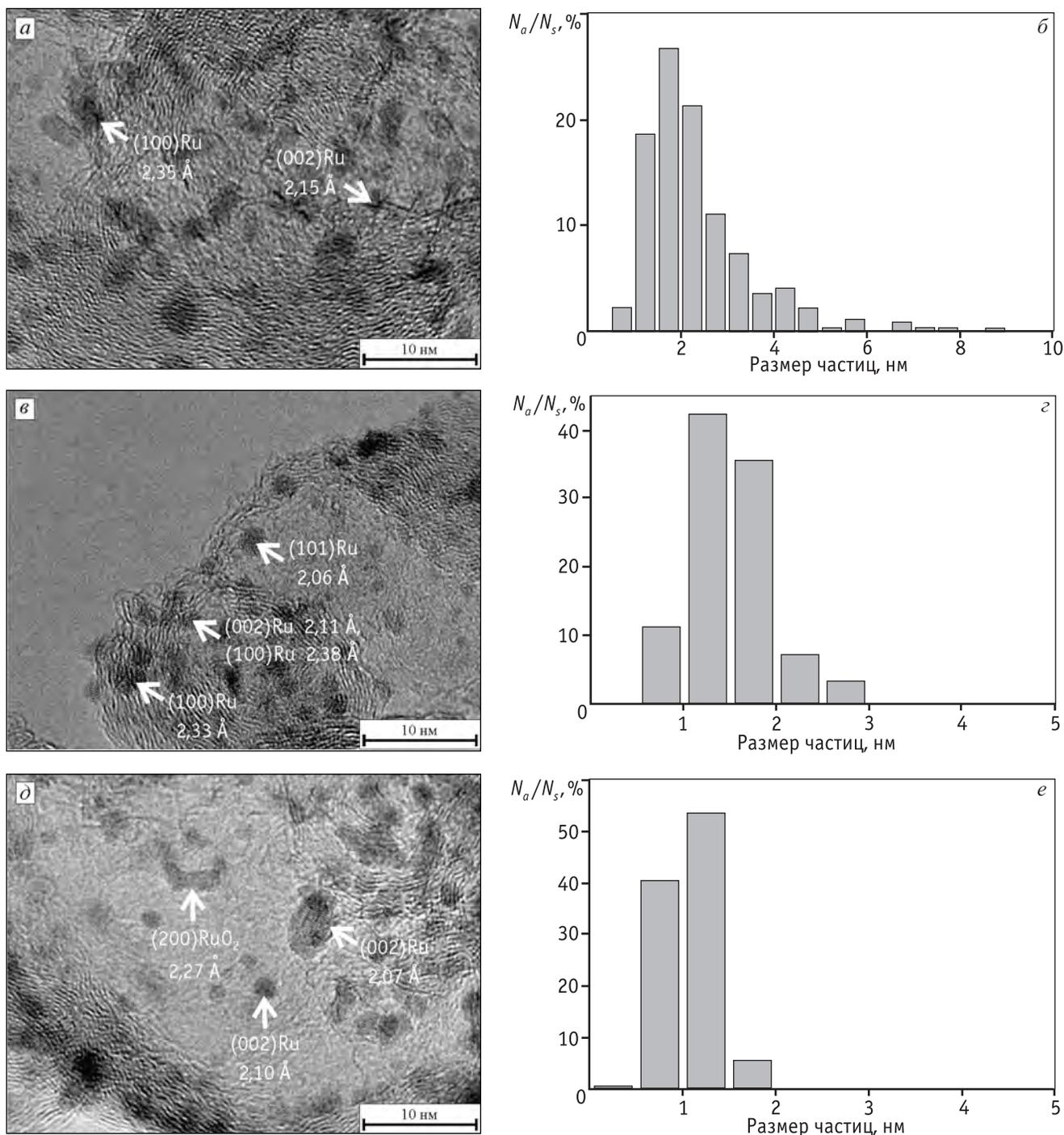


Рис. 2. Электронные микрофотографии высокого разрешения (а, в, д) и распределение по размерам частиц рутения (б, з, е) для катализаторов 3 % Ru/S4 (а, б); 3 % Ru/S4-020 (в, з); 3 % Ru/S4-Н (д, е). Стрелками показаны частицы рутения, для которых проведен рентгенофазовый анализ и определены межплоскостные расстояния, соответствующие либо Ru, либо RuO₂. N_a – число частиц рутения определенного размера, N_с – суммарное число проанализированных частиц рутения

ловиях проведения реакции (табл. 3, 4 и рис. 3, 4). Хотя эти условия не позволяют достичь ПДК по фенолу (0,001 мг/л), они удобны для сравнения активности катализаторов.

В качестве характеристик активности исследуемых углеродных катализаторов использовались значения начальной скорости окисления фенола (W_{PhOH} , ммоль/(л·ч)), начальной скорости уменьше-

Таблица 3

Каталитические свойства углеродных образцов в реакции окисления фенола кислородом воздуха в водном растворе

Образец	Начальная скорость окисления фенола W_{PhOH} , ммоль/(л·ч)	Конверсия фенола χ_{PhOH} , %	Начальная скорость окисления ООУ* $W_{\text{ООУ}}$, мг С/(л·ч)	Конверсия ООУ $\chi_{\text{ООУ}}$, %
Без катализатора	0,15	7	–	7
S4	0,80	26	19,4	24
S4-01	1,26	30	18,5	24
S4-020	1,48	40	18,0	24
S4-H0.5	2,00	51	18,3	23
S4-H	1,26	34	19,1	27
S4-Cl0.3	0,95	35	14,8	18
S4-Cl3.5	0,28	10	6,4	10
S4-N90	0,94	24	11,5	16
S4-N110	0,64	18	4,2	7

Условия проведения реакции: 0,02 М $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, 3,3 г/л катализатора, $t = 140^\circ\text{C}$, $P = 50$ атм, время реакции 8 ч.
* ООУ – общий органический углерод.

Таблица 4

Каталитические свойства катализаторов 3% Ru/C в реакции окисления фенола кислородом воздуха в водном растворе

Катализатор	Начальная скорость окисления фенола W_{PhOH} , ммоль/(л·ч)	Конверсия фенола χ_{PhOH} , %	Каталитическая активность TOF, ч^{-1}	Начальная скорость окисления ООУ $W_{\text{ООУ}}$, мг С/(л·ч)	Конверсия ООУ $\chi_{\text{ООУ}}$, %
3 % Ru/S4	8,45	89	19636	448	77
3 % Ru/S4-01	8,51	80	–	502	74
3 % Ru/S4-020	9,08	90	12152	430	73
3 % Ru/S4-H0,5	8,28	79	–	347	69
3 % Ru/S4-H	1,41	12	1316	77	18
3 % Ru/S4-Cl0,3	6,06	71	–	327	63
3 % Ru/S4-Cl3,5	7,96	75	–	303	63
3 % Ru/S4-N90	13,18	95	16650	431	78
3 % Ru/S4-N110	8,16	80	14729	306	61

Условия проведения реакции: 0,02 М $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, 3,3 г/л катализатора, $t = 140^\circ\text{C}$, $P = 50$ атм, время реакции: 4 ч - для окисления фенола, 8 ч – для ООУ.

ния концентрации общего органического углерода (ООУ) в водном растворе ($W_{\text{ООУ}}$, мг С/(л·ч)), конверсия фенола (χ_{PhOH} , %) и конверсия общего органического углерода в растворе ($\chi_{\text{ООУ}}$, %). Последняя характеристика свидетельствует о степени полной минерализации субстрата, т.е. превращении его в воду и углекислый газ.

С целью выявления влияния дисперсности рутения D_{Ru} на каталитические свойства для образцов,

исследованных методом ПЭМ, были рассчитаны значения удельной каталитической активности (TOF, Turnover frequency) — частоты оборотов атомов поверхностного рутения в каталитическом процессе:

$$\text{TOF} = W_{\text{PhOH}}(\text{моль}/(\text{л}\cdot\text{с})) / (v(\text{моль}_{\text{Ru}}/\text{л}) \cdot D_{\text{Ru}}).$$

Реакция аэробной окислительной деструкции фенола в присутствии гетерогенных катализаторов

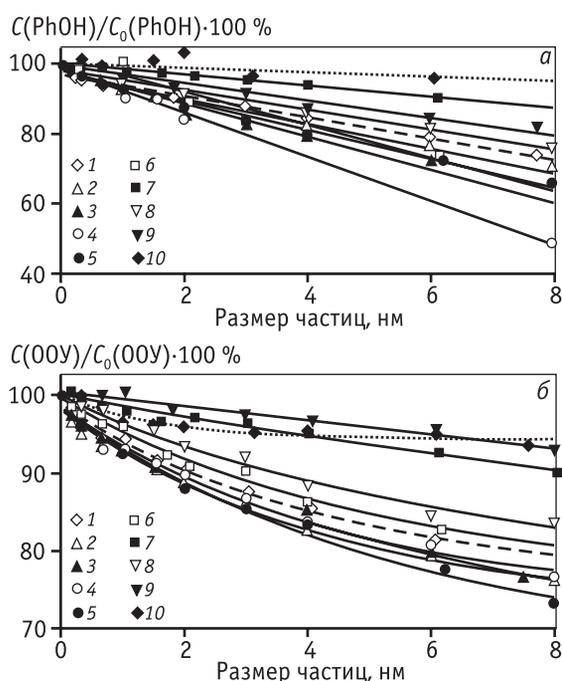


Рис. 3. Кинетические кривые аэробного окисления фенола (а) и уменьшения концентрации общего органического углерода (б) в водном растворе в присутствии углеродных образцов: S4 (◇), S4-01 (△), S4-020 (▲), S4-H0,5 (○), S4-H (●), S4-Cl0,3 (□), S4-Cl3,5 (■), S4-N90 (▽), S4-N110 (▼), без катализатора (◆). Условия проведения процесса: 0,02 М C_6H_5OH , 3,3 г/л катализатора, температура 140 °С, общее давление 5,0 МПа

происходит в трехфазной системе. Окислитель исходно находится в газовой фазе, субстрат находится в жидкой фазе, а катализатор — твердый. Поэтому реакция может лимитироваться: во-первых, массопереносом кислорода из газовой фазы в жидкую; во-вторых, диффузией реагентов к поверхности катализатора; в-третьих, диффузией внутри зерна катализатора и, наконец, собственно каталитической реакцией. Для выяснения вклада процессов массопереноса в общую кинетику обычно проводят серии экспериментов с различной частотой вращения мешалки и/или с различной загрузкой катализатора, а также с различным размером зерна катализатора.

Влияние частоты вращения мешалки на кинетику окисления различных органических субстратов исследовано в работах [25, 26], где показано, что при вращении механической мешалки типа «пропеллер» с частотой более 1200 об/мин в реакторе, аналогичном использованному в нашей работе, реакция аэробного окисления различных органических субстратов протекает в кинетическом режиме и не

лимитируется массопереносом кислорода из газа в жидкость. Для исключения влияния внешней диффузии были проведены эксперименты с различной навеской катализатора 3 % Ru/S4-O20, который, как далее будет показано, является самым активным. Увеличение навески катализатора в два раза (с 1,67 до 3,3 г/л) приводит к увеличению начальной скорости реакции также в два раза (с 2,7 до 5,4 ммоль/(л·ч)) (см. рис. 5), что свидетельствует о том, что процесс каталитической окислительной деструкции фенола не лимитируется внешней диффузией. Эксперименты с различными фракциями S4 (100–500, 0–250 и 40–63 мкм) показали, что при размере гранул до 500 мкм внутренняя диффузия не влияет заметно на кинетику реакции. В последующих каталитических экспериментах и для приготовления Ru/C катализаторов нами была использована фракция 40–63 мкм, наиболее надежно исключая влияние внутренней диффузии.

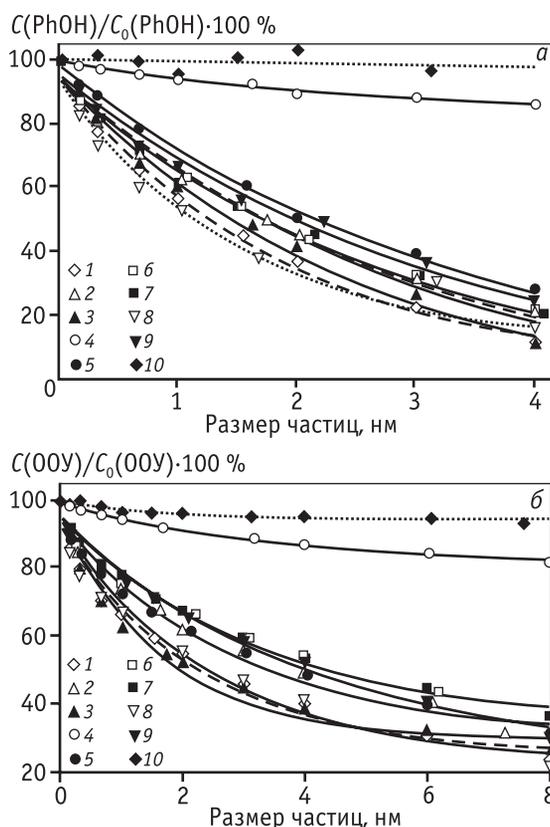


Рис. 4. Кинетические кривые аэробного окисления фенола (а) и общего органического углерода (б) в водном растворе в присутствии катализаторов 3 % Ru на носителях: S4 (◇), S4-01 (△), S4-020 (▲), S4-H0,5 (○), S4-H (●), S4-Cl0,3 (□), S4-Cl3,5 (■), S4-N90 (▽), S4-N110 (▼), без катализатора (◆). Условия проведения процесса: 0,02 М C_6H_5OH , 3,3 г/л катализатора, температура 140 °С, общее давление 5,0 МПа

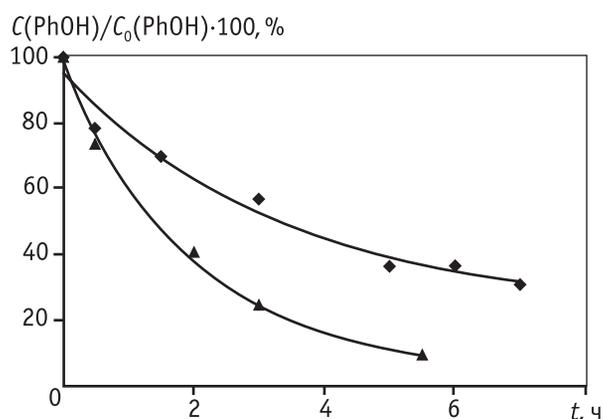


Рис. 5. Кинетические кривые аэробного окисления фенола в водном растворе в присутствии катализатора 3 % Ru/S4-020 в количестве (г/л): 1,67 (▲), 3,3 (◆). Условия проведения процесса: 0,02 М C_6H_5OH ; температура 140 °С, общее давление 5,0 МПа

Каталитические свойства окисленных углеродных образцов. На рис. 3 приведены кинетические кривые, полученные в результате тестирования углеродных образцов, а в табл. 3 — начальные скорости и степень конверсии для фенола и общего органического углерода. Все исследованные углеродные образцы ускоряют аэробное окисление фенола. Кинетика его убыли в присутствии окисленных углеродных образцов соответствует нулевому порядку по концентрации фенола вне зависимости от использованного метода предварительной обработки, а кинетика уменьшения концентрации общего органического углерода может быть описана экспоненциальным законом.

Для образцов S4-C13,5 и S4-N110, полученных обработкой S4 сильными окислителями в относительно жестких условиях и характеризующихся большим количеством поверхностных кислотных групп [20], наблюдается существенное снижение каталитической активности по сравнению с исходным S4 (W_{PhOH} и χ_{PhOH} уменьшаются в 1,5—3 раза). На образцах S4-C10,3 и S4-N90, полученных обработкой S4 более мягкими окислителями ($NaOCl$ и HNO_3 соответственно), конверсия и скорость уменьшения концентрации ООУ снижаются, но конверсия и скорость окисления фенола остаются сравнимыми с их значениями для S4 или немного увеличиваются. Таким образом, активность углеродных образцов S4-C10,3 и S4-N90 повышается, и одновременно уменьшается селективность по отношению к глубокому окислению. Окисление S4 кислородом (образцы S4-O1 и S4-O20) и пероксидом водорода (образцы

S4-H и S4-H0,5), в результате чего на поверхности S4 образуются в основном карбонильные и фенольные, но не карбоксильные и лактонные группы, не приводит к снижению конверсии ООУ и даже позволяет увеличить в 1,5—4 раза начальную скорость окисления и в 1,2—2 раза конверсию фенола. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что мягкое окисление углеродного материала кислородом и пероксидом повышает каталитическую активность материала в отношении окисления фенола, но не в отношении полной минерализации. Тем не менее, используя окислительную обработку S4, нам не удалось получить катализатор, сравнимый по своей каталитической активности и селективности в отношении глубокого окисления с лучшими металл-содержащими образцами на углеродных носителях [3—7].

Свойства рутенийсодержащих катализаторов. Результаты тестирования катализаторов 3 % Ru/C (С — исходный и окисленные образцы углеродного носителя S4) представлены в табл. 4 и на рис. 4. В присутствии катализаторов Ru/C наблюдается первый порядок реакции по субстрату, а не нулевой как для углеродных образцов (см. рис. 4), что может свидетельствовать об изменении механизма окисления. По сравнению с углеродными образцами катализаторы Ru/C показали существенно более высокую активность как в окислении фенола, так и в минерализации органического углерода. Так, на углеродных образцах конверсия фенола при 140 °С составляла от 10 до 51 % за 8 ч реакции, а на катализаторе 3 % Ru/C от 71 до 95 % за 4 ч. Степень минерализации через 8 ч реакции на окисленных углеродных образцах не превышала 24 %, а в присутствии Ru/C она достигла значений 61—78 %. Исключение составил катализатор 3 % Ru/S4-H, для которого значения χ_{PhOH} (4 ч) и χ_{OOU} (8 ч) равны 12 % и 18 %, соответственно, что ниже, чем на образце S4-H (20 % и 27 %) (см. табл. 3 и 4). Объяснить этот факт можно или изменением электронного состояния рутения в составе этого катализатора на каталитически неактивное (RuO_2) и/или слишком высокой дисперсностью. Известно, что уменьшение размеров частиц активного компонента ниже определенных критических значений может приводить к уменьшению активности катализаторов [27—30].

Активность катализаторов 3 % Ru/C на основе сильно окисленных носителей (Ru/S4-C10,3, Ru/S4-C13,5 и Ru/S4-N110), так же, как и для углеродных образцов, не содержащих рутений, оказалась

ниже активности катализатора на основе исходного S4. Так, в присутствии Ru/S4 $\chi_{\text{ООУ}}$ составляет 77 % после 8 ч реакции. Для катализаторов на носителях, окисленных HNO_3 и NaOCl и содержащих максимальные концентрации поверхностных функциональных групп [21], $\chi_{\text{ООУ}}$ составляет только 61–63 %. Конверсия фенола в присутствии катализаторов Ru/S4-Cl0,3, Ru/S4-Cl3,5 и Ru/S4-N110 на 10–20 % ниже, чем в присутствии Ru/S4.

Образцы Ru/S4-O20 и Ru/S4-N90 с высоким содержанием карбонильных групп относительно карбоксильных [21] показали следующие каталитические свойства: Ru/S4-O20 — аналогичен Ru/S4, а Ru/S4-N90 более активен в окислении фенола, чем Ru/S4, но не в уменьшении концентрации ООУ, т.е. минерализации органики. Из кинетических данных (см. табл. 4) следует, что в присутствии катализатора Ru/S4-O20 в тех же условиях проведения реакции 99 %-ная конверсия фенола будет достигнута через 10 ч, а в присутствии Ru/S4-N90 — примерно через 7 ч. Такой конверсии достаточно для того, чтобы фенолсодержащие сточные воды были отправлены на биологическую очистку.

После окончания реакции (8 ч) реакционные растворы были проанализированы на содержание рутения методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Обнаружено, что из катализатора, приготовленного на основе исходного S4, вымывается 1,9 % исходного количества рутения, введенного в катализатор. Катализаторы, приготовленные на основе окисленных носителей, оказались более устойчивыми к вымыванию активного компонента (0,8–1,0 %). Наименьшее количество рутения (0,8 %) вымывается из образцов на S4-O20, S4-N90 и S4-N110. Большую устойчивость к вымыванию активного компонента катализаторов, приготовленных на основе окисленного Сибунита, можно объяснить более высокой дисперсностью активного компонента таких катализаторов и соответственно более сильным связыванием активного компонента с поверхностью. Заметной корреляции между каталитическими свойствами рутениевых образцов и дисперсностью активного компонента не обнаруживается, о чем свидетельствуют значения TOF (см. табл. 4).

Таким образом, наиболее высокую каталитическую активность и устойчивость к вымыванию активного компонента показали катализаторы 3 % Ru/S4-O20 и 3 % Ru/S4-N90. Каталитические свойства этих образцов сравнимы с активностью лучших

из описанных в литературе рутениевых катализаторов как на углеродных носителях [31–33], так и на оксидах церия и циркония. Учитывая то, что приготовление носителя S4-O20 путем окисления влажным воздухом значительно менее трудоемко, чем окисление азотной кислотой, рутенийсодержащий катализатор на основе этого носителя может быть предложен для практической разработки процессов глубокого аэробного окисления фенола и его производных в сточных водах при температуре 140–160 °С и давлении воздуха 5,0 МПа. Однако для каждого конкретного практического случая в рамках НИОКР должны быть выполнены дополнительные исследования кинетики окисления конкретных соединений класса фенолов в зависимости от параметров процесса (температура, концентрации и т.д.), а также состава промежуточных и конечных продуктов окисления.

Заключение

Углеродный материал Сибунит-4 (S4), окисленный в различных условиях, проявляет каталитическую активность в аэробном жидкофазном окислении фенола. Увеличению активности способствует мягкое окисление исходного углеродного материала (кислородом и пероксидом водорода), приводящее к образованию на поверхности преимущественно фенольных и карбонильных групп. Более жесткие условия окисления (гипохлоритом натрия или азотной кислотой) создают на поверхности высокую концентрацию карбоксильных и лактонных групп, что обуславливает снижение каталитической активности.

Активность рутениевых катализаторов, приготовленных на основе исходного и окисленных образцов Сибунита-4, значительно выше активности углеродных образцов. Каталитические свойства образцов на носителях, окисленных влажным воздухом и азотной кислотой при умеренной температуре и содержащих большее количество карбонильных и фенольных групп, чем карбоксильных и лактонных, оказались немного лучше свойств катализатора, приготовленного на неокисленном Сибуните-4. Активность таких катализаторов сравнима с активностью лучших рутениевых катализаторов на основе углеродных носителей, описанных в литературе. Очень высокая дисперсность активного компонента, достигаемая на носителе, окисленном пероксидом водорода, когда все атомы рутения доступны

для реагентов, приводит к уменьшению каталитической активности.

Рутенийсодержащие катализаторы на основе окисленного Сибунита-4 более устойчивы к вымыванию активного компонента по сравнению с катализатором на исходном носителе, что обусловлено формированием на окисленном носителе частиц рутения меньшего среднего диаметра с более узким распределением по размерам.

Катализатор 3 % Ru/C на основе Сибунита-4, окисленного влажным воздухом, может быть предложен для разработки промышленных процессов окислительной очистки сточных вод от органических экотоксикантов класса фенолов методом аэробного жидкофазного окисления.

Авторы благодарят А.В. Ищенко за анализ катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии. Финансовая поддержка исследований осуществлялась Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 09-03-93114 и 12-03-93116), проектом Минобробразования «Поддержка научных исследований, проводимых коллективами под руководством приглашенных исследователей» (грант 8530), ИП СО РАН-НАН Беларуси № 24 и Российско-французской лабораторией по катализу.

Полянская Е.М. выражает отдельную благодарность посольству Франции в России за аспирантскую стипендию.

Литература

1. Luck F. // *Catalysis Today*. 1996. Vol. 27. № 1–2. P. 195.
2. Luck F. // *Catalysis Today*. 1999. Vol. 53. № 1. P. 81.
3. Mishra V.S., Mahajani V.V., Joshi J.B. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. Vol. 34. № 1. P. 2.
4. Stüber F., Font J., Fortuny A., Bengoa C. et al. // *Topics of Catalysis*. 2005. Vol. 33. № 1. P. 3.
5. Bhargava S.K., Tardio J., Prasad J., Föger K. et al. // *Industrial Engineering Chemistry Research*. 2006. Vol. 45. № 4. P. 1221.
6. Kim K.H., Ihm S.K. // *Journal of Hazardous Materials*. 2011. Vol. 186. № 1. P.16.
7. Jing G., Luan M., Chen T. // *Arabian Journal of Chemistry*. doi: 10.1016 / j. arabjc. 2012.01.001.
8. Gallezot P., Chaumet S., Perrard A, Isnard P. // *Journal of Catalysis*. 1997. Vol. 168. № 1. P. 104.
9. Ukropec R., Kuster B.F.M., Schouten J.C., van Santen R.A. // *Applied Catalysis B: Environment*. 1999. Vol. 23. № 1. P. 45.
10. Torre T., Aricó A.S., Alderucci V., Antonucci V. et al. // *Applied Catalysis A: Gen.* 1994. Vol. 114. № 2. P. 257.
11. Ovejero G., Sotelo J.L., Romero M.D., Rodriguez A. et al. // *Industrial Engineering Chemistry Research*. 2006. Vol. 45. № 7. P. 2206.
12. Tang T., Yin Ch., Xiao N., Guo M. et al. // *Catalysis Letters*. 2009. Vol. 127. № 3–4. P. 400.
13. Quintanilla A., Casas J.A., Rodriguez J.J. // *Applied Catalysis B: Environment*. 2007. Vol. 76. № 1–2. P. 135.
14. Dobrynkin N.M., Batygina M.V., Noskov A.S., Tsyrlnikov P.G. et al. // *Topics of Catalysis*. 2005. Vol. 33. № 1–4. P. 69.
15. Fortuny A., Font J., Fabregat A. // *Applied Catalysis B: Environment*. 1998. Vol. 19. № 3–4. P. 165.
16. Santiago M., Stüber F., Fortuny A., Fabregat A. et al. // *Carbon*. 2005. Vol. 43. № 10. P. 2134.
17. Santos A., Yustos P., Cordero T., Gomis S. et al. // *Catalysis Today*. 2005. Vol. 102–103 P. 213.
18. Santos A., Yustos P., Rodriquez S., Garcia-Ochoa F. et al. // *Industrial Engineering Chemistry Research*. 2007. Vol. 46. № 8. P. 2423.
19. Taran O., Polyanskaya E., Ogorodnikova O., Kuznetsov V., Parmon V., Besson M., Descorme C. // *Appl. Catal. A*. 2010. Vol. 387. № 1–2. P. 55.
20. Таран О.П., Полянская Е.М., Огородникова О.Л., Декком К., Бессон М., Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. 2011. № 1. С. 50.
21. Таран О.П., Полянская Е.М., Огородникова О.Л., Декком К., Бессон М., Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. 2010. № 6. С. 48.
22. Pham Minh D., Aubert G., Gallezot P., Besson M. // *Appl. Catal. B*. 2007. Vol. 73. № 3–4. P. 236.
23. Андерсон, Дж. Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978. С. 482.
24. Parmon V.N. // *Dokl. Phys. Chem.* 2007. Vol. 413. P. 42.
25. Gallezot P., Laurain N., Isnard P. // *Applied Catalysis B: Environment*. 1996. Vol. 9. № 1–4. P. L11.
26. Gallezot P., Chaumet S. et. al. // *J. Catal.* 1997. Vol. 168. № 1. P. 104–109.
27. Beck I.E., Bukhtuyarov V.I. et. al. // *J. Catal.* 2009. Vol. 268. № 1. P. 60.
28. Hicks R.F., Qi H., Young M.L., Lee R.G. // *J. Catal.* 1990. Vol. 122. № 2. P. 280–294.
29. Otto K. // *Langmuir*. 1989. Vol. 5. № 6. P. 1364.
30. Delidovich I.V., Taran O.P. et. al. // *Chem. Eng. J. submitted*.
31. Oliviero L., Barbier J. et. al. // *Appl. Catal. B*. 2000. Vol. 25. № 4. P. 267.
32. Castillejos-López E., Maroto-Valiente A. et. al. // *Catal. Today*. 2009. Vol. 143. № 3–4. P. 355.
33. Keav S., Martin A., Barbier J., Duprez D. // *Catal. Today*. 2010. Vol. 151. № 12. P. 143.