

**Е.О. Кузина, М.А. Карпова, А.Р. Кобелева,  
К.Г. Кузьминых, В.З. Пойлов**

Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет

## **ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ Mn-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА (II)**

*Исследовано влияние способов получения диоксида марганца, входящего в состав катализатора, на активность окисления оксида углерода. С помощью рентгенофазового анализа исследована структура полученных диоксидов марганца.*

Большое значение в технологии катализаторов имеет метод получения и компонентный состав активной массы. В настоящее время катализатором окисления монооксида углерода является гопкалит, основными компонентами которого выступают оксид марганца (IV), полученный электрохимическим осаждением [1], оксид меди (II) и бентонитовая глина в качестве связующего [2]. Известно [3], что для окисления СО катализатор должен включать в себя основной компонент диоксид марганца в виде  $\gamma$ -модификации.

Нами исследовано влияние трех составов катализаторов и способов получения диоксида марганца на активность окисления монооксида углерода. Были синтезированы контактные массы, сходные с составом гопкалита, отличающиеся способом получения  $MnO_2$  (способы I, II, III). Формование гранул катализатора проводили методом, аналогичным с технологией формования гранул гопкалита [4].

I. В качестве активного компонента катализатора использовали отход металлургического предприятия, включающего в себя основное вещество  $MnO_2$  и примеси, содержащие  $V_2O_5$  и другие соединения.

II. Диоксид марганца получали сернокислотным способом, основанным на взаимодействии перманганата калия с солями  $Mn^{2+}$  в водном растворе.

III. Диоксид марганца синтезировали с использованием кристаллических фаз соединений  $Mn^{2+}$  и  $Mn^{7+}$  в присутствии серной кислоты.

Структуру образцов диоксида марганца, полученных по указанным способам, исследовали на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 фирмы Shimadzu. Диапазон сканирования 2Theta составлял 10–100 град, ускоряющее напряжение 40 кВ, сила тока 30 мА.

Результаты рентгенофазового анализа диоксида марганца, полученного по способу I (рис. 1), показали, что входящий в состав катализаторной массы диоксид марганца является рентгеноаморфным [5].

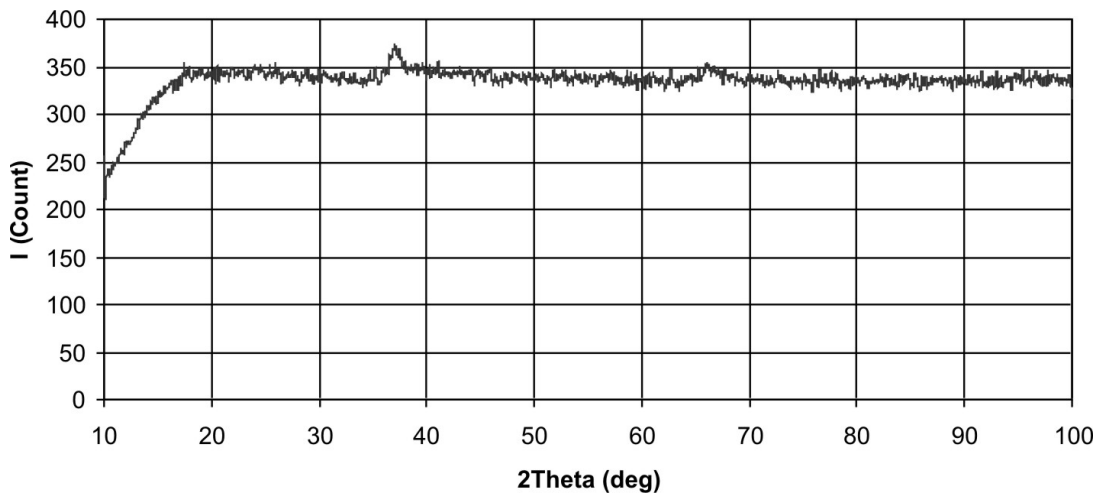


Рис. 1. Рентгенограмма диоксида марганца, синтезированного по способу I

На рис. 2 представлена рентгенограмма диоксида марганца, синтезированного по способу II.

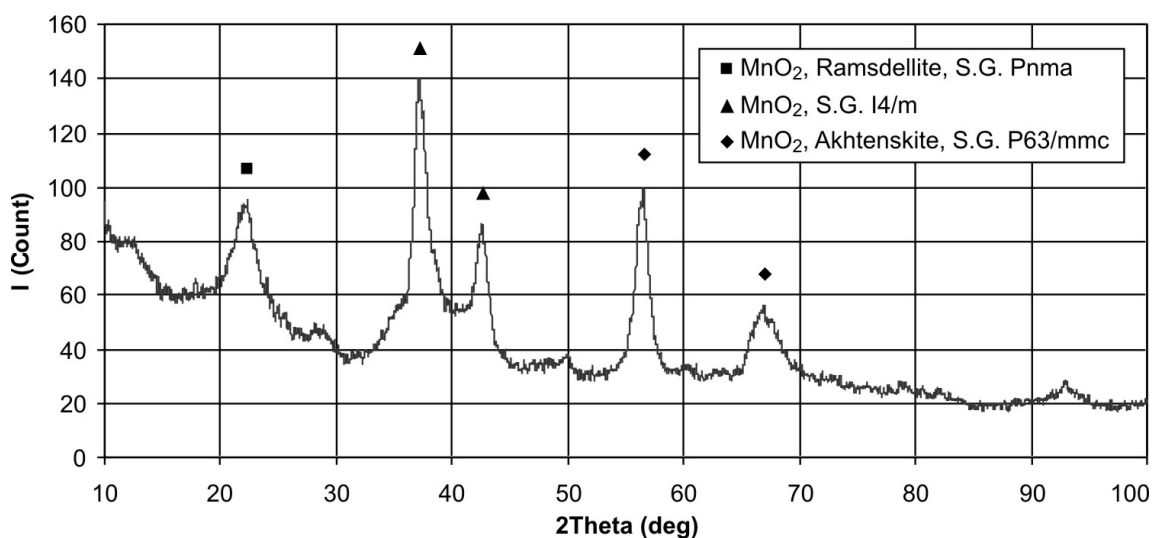


Рис. 2. Рентгенограмма диоксида марганца, синтезированного по способу II

Рефлекс на рентгенограмме (см. рис. 2) в диапазоне сканирования от 20 до 25 град свидетельствует о наличии в катализаторной массе диоксида марганца  $\gamma$ -модификации.

Катализаторные массы, синтезированные по способу III, не содержат в своем составе диоксид марганца  $\gamma$ -модификации в связи с отсутствием на рентгенограмме рефлекса в диапазоне сканирования от 20 до 25 град (рис. 3).

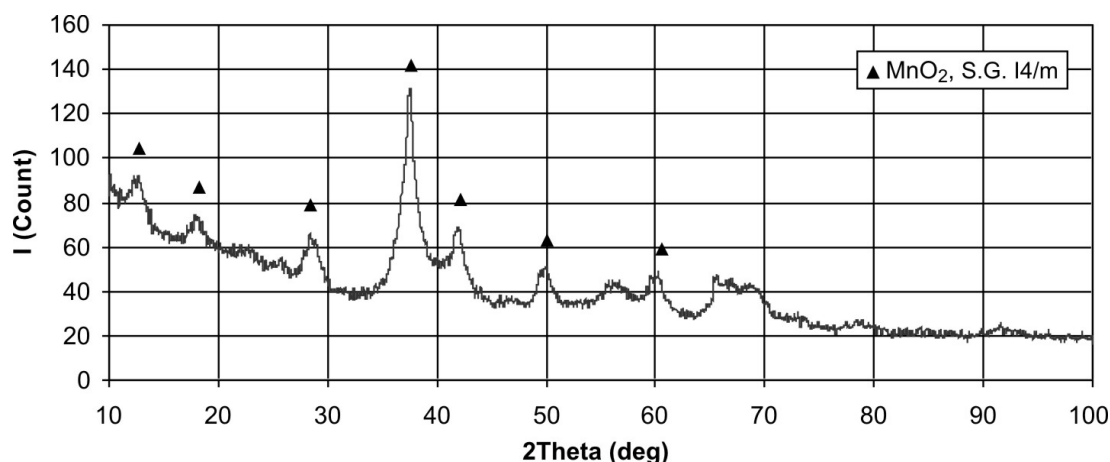


Рис. 3. Рентгенограмма диоксида марганца, синтезированного по способу III

Для оценки эффективности полученных составов катализаторов изучали их активность по отношению к реакции окисления оксида углерода (II). Установка исследования активности катализаторов включала в себя генератор монооксида углерода 1, реактор с катализатором 6, газоанализатор 7 (рис. 4).

Газовоздушная смесь, получаемая в смесителе 4 с концентрацией CO 0,186 мг/дм<sup>3</sup>, поступала в термостатируемый реактор 6 с объемом катализатора 2,65 см<sup>3</sup>. Концентрация CO на входе и на выходе из реактора фиксировалась газоанализатором 7 марки «ГАНК-4».

Каталитическую активность катализаторов определяли по времени эффективного действия MnO<sub>2</sub> на окисление монооксида углерода, для чего фиксировали время начала проскока неокисленного CO за слоем катализатора.

На рис. 5 представлена зависимость текущей концентрации оксида углерода (II) после слоя катализатора, для сравнения методов получения катализаторов также приведена зависимость работы катализатора гопкалита (кривая IV).

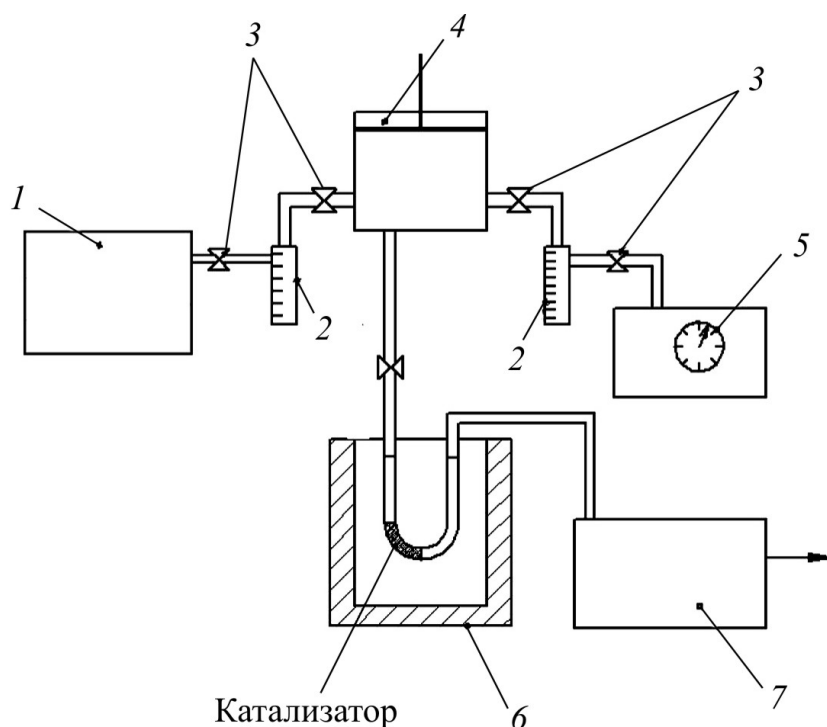


Рис. 4. Установка для исследования активности катализатора:  
 1 – генератор монооксида углерода; 2 – расходомеры CO и воздуха;  
 3 – краны; 4 – смеситель; 5 – компрессор; 6 – каталитический  
 термостатируемый реактор; 7 – газоанализатор

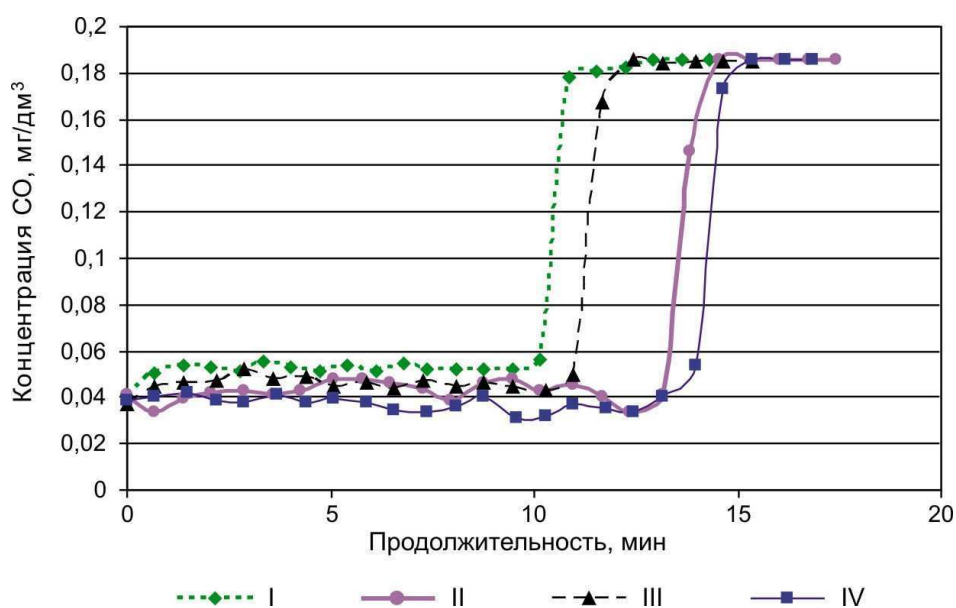


Рис. 5. Длительность работы катализаторов, полученных из диоксида марганца по способам (I, II, III)

Результаты исследований показали, что наибольшим временем защитного действия по CO обладает катализатор, образованный серно-кислотным способом (II), основанным на взаимодействии перманганата калия с солями  $Mn^{2+}$  в водном растворе. Длительность его работы не-

значительно меньше работы гопкалита. Структура активного компонента  $MnO_2$  в такой катализаторной массе отвечает  $\gamma$ -модификации.

Контактная масса, синтезированная по способу III, не содержит в своем составе активной формы диоксида марганца и является менее эффективной, поскольку время срабатывания катализатора окисления монооксида углерода меньше, чем у катализатора, полученного серно-кислотным способом (II).

Наименьшей продолжительностью защитного действия обладает катализатор, в котором основным компонентом является отход металлургического предприятия, что, вероятно, связано с наличием примесей в катализаторе, уменьшающих количество активных центров или перекрывающих их на поверхности катализатора.

### Список литературы

1. Пат. 2064977 РФ, МПК C25B1/00. Способ получения электролитического диоксида марганца / Мухин В.М., Киреев С.Г., Васильев Н.П. [и др.]. – Оpubл. 10.08.1996.

2. Пат. 2105606 РФ, МПК B01J23/84, B01J21/16. Катализатор окисления оксида углерода / Аникин С.К., Быков Г.П., Васильев Н.П. [и др.]. – Оpubл. 27.02.1998.

3. Пат. 2032620 РФ, МПК C01G45/02. Способ получения диоксида марганца  $\gamma$ -модификации / Марков С.С., Красильников А.А., Цветков В.С. [и др.]. – Оpubл. 10.04.1995.

4. Пат. 2103066 РФ, МПК B01J37/04, B01J23/889, B01J23/889, B01J101: 64. Способ получения катализатора окисления оксида углерода / Аникин С.К., Быков Г.П., Васильев Н.П. [и др.]. – Оpubл. 27.01.1998.

5. Исследование характеристик гопкалитов различных производителей / Е.О. Кузина, К.Г. Кузьминых, В.З. Пойлов [и др.] // Вестник ПГТУ. Химическая технология и биотехнология. – Пермь, 2011. – № 12. – С. 61–66.

Получено 20.06.2012