

*Шестерикова Р.Е., доктор технических наук,
профессор кафедры «Химическая технология»
Северо-Кавказский Федеральный Университет
Россия, г. Ставрополь*

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА

***Аннотация:** Эффект глобального изменения климата эксперты связывают с ростом концентрации диоксида углерода в атмосфере, который связан с применением традиционных природных энергоносителей. Решение проблемы сокращения выбросов CO₂ заключается в перестройке экономики и энергетических систем – это использование низкоуглеродных технологий.*

В данной статье рассматривается способ улавливания CO₂ хемосорбцией при нормальных условиях с получением низкомолекулярных органических соединений. Приводятся результаты исследований влияния разных факторов на процесс восстановления диоксида углерода до муравьиной кислоты.

***Ключевые слова:** диоксид углерода, газовая смесь, окислительно-восстановительная реакция, соединения железа.*

***Annotation:** Experts associate the effect of global climate change with an increase in the concentration of carbon dioxide in the atmosphere, which is associated with the use of traditional natural energy sources. The solution to the problem of reducing CO₂ emissions lies in restructuring the economy and energy systems - this is the use of low-carbon technologies.*

This article discusses a method for capturing CO₂ by chemisorption under normal conditions to obtain low molecular weight organic compounds. The results

of studies of the influence of various factors on the process of reduction of carbon dioxide to formic acid are presented.

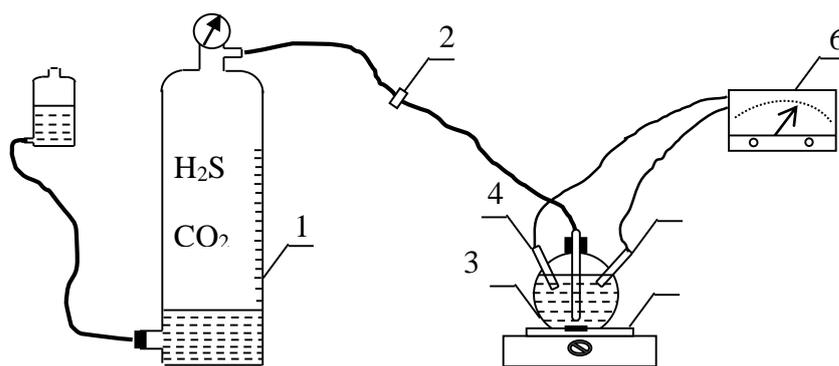
Key words: *carbon dioxide, gas mixture, redox reaction, iron compounds.*

В связи с быстрым истощением запасов нефти, развитием нефтехимических и газодобывающих производств синтез органических соединений на основе диоксида углерода приобретает важное значение. На основе CO_2 могут быть синтезированы продукты, для производства которых в настоящее время используется нефть. Такие утверждения основаны на современных представлениях термодинамики, экспериментальной физики и физической химии. За последние годы интерес к химии диоксида углерода, запасы которого в природе практически неисчерпаемы, возрос. Наиболее перспективными из природных источников являются природные газы.

Успехи, достигнутые в области металлокомплексного катализа и, прежде всего, в области активации инертных молекул, позволяют утверждать о возможности осуществления каталитических процессов с участием углекислого газа.

Анализ патентной и технической литературы показал, что известны процессы синтеза органических соединений на основе диоксида углерода. Продуктами восстановления диоксида углерода являются муравьиная, уксусная и щавелевая кислоты [1,3,4,5]. Известно также восстановление диоксида углерода в водных растворах в присутствии соединений переходных металлов с образованием карбоновых и оксикарбоновых кислот [2]. В литературе описаны процессы синтеза органических кислот из сероводорода и диоксида углерода с участием хемосинтетических бактерий, получающих энергию при окислении сульфидов при $\text{pH}=3-4$ [6].

Для экспериментальных исследований восстановления диоксида углерода до низкомолекулярных органических соединений использовалась лабораторная установка, схема которой приводится на рисунке 1.



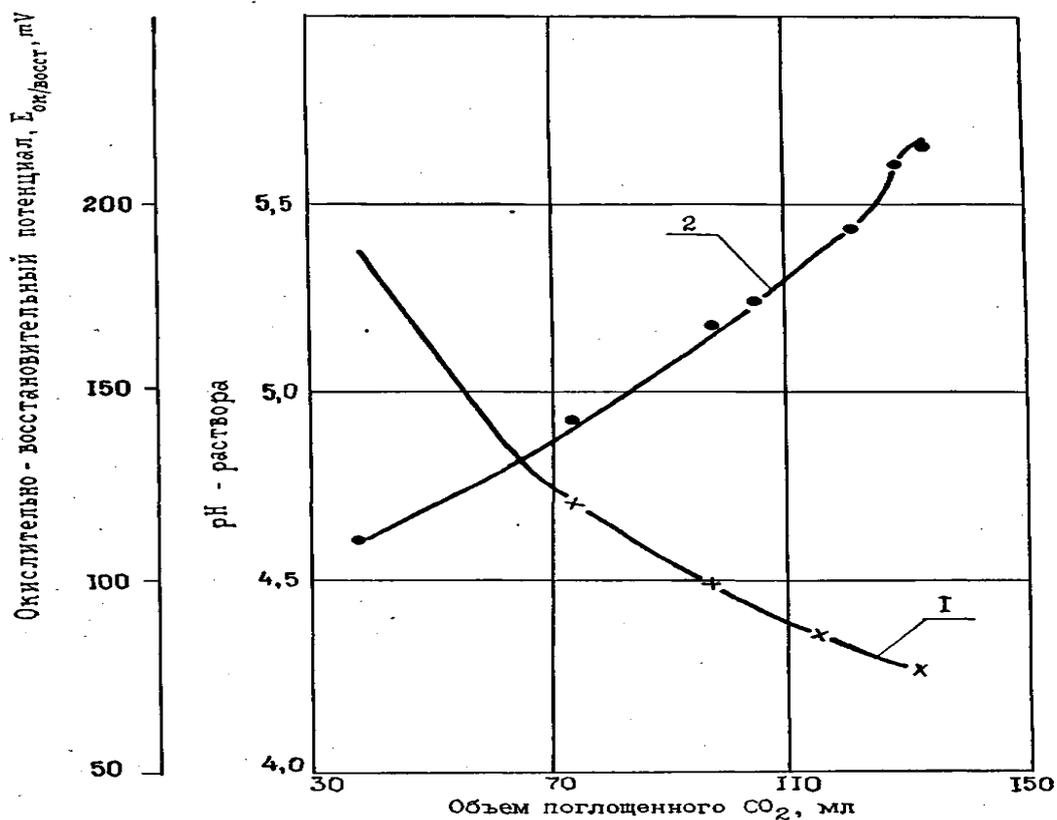
1 – емкость для газовой смеси; 2 – зажим; 3 – реакционная склянка (абсорбер); 4 – электроды; 5 – магнитная мешалка с электроподогревом; 6 – рН-метр

Рисунок 1 – Схема лабораторной установки

Методика проведения лабораторных исследований заключается в следующем: газовая смесь, содержащая диоксид углерода (и сероводород) из емкости 1 подается в реактор-абсорбер 3, предварительно заполненный исследуемым поглотительным раствором. В поглотительный раствор помещаются электроды 4 для контроля за величиной рН и окислительно-восстановительным потенциалом абсорбента. Для улучшения массообмена предусматривается перемешивание поглотительного раствора с помощью магнитной мешалки 5, предусмотрен также электроподогрев. Подача газовой смеси регулируется зажимом 2. В процессе абсорбции кислых газов из газовой смеси фиксируются следующие параметры: рН поглотительного раствора, окислительно-восстановительный потенциал, температура, количество поглощенной газовой смеси.

Результаты экспериментов показывают, что при обработке газовой смеси, содержащей диоксид углерода, водным раствором хлорида аммония в присутствии солей железа II и железа III при нормальных условиях происходят окислительно-восстановительные реакции между соединениями железа и диоксидом углерода. Продуктами этих реакций являются низкомолекулярные

органические соединения. Экспериментально установлено, что окислителем в системе $[\text{CO}_2 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{Fe}^{+2} - \text{H}_2\text{O}]$ является диоксид углерода. Опытным путем необходимо было изучить влияние разных факторов на процесс поглощения CO_2 раствором хлорида аммония с добавками соединений железа. Результаты исследований приводятся на рисунке 2 и в таблице 1.



Объем раствора - 150 мл; концентрация NH_4Cl -260 г/л; концентрация Fe^{+2} - 3,5 г/л.

1 - pH.; 2 - $E_{\text{ок/восст}}$.

Рисунок 2 – Изменение pH и величины окислительно-восстановительного потенциала при насыщении раствора диоксидом углерода.

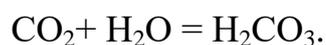
Таблица 1

Поглощение диоксида углерода растворами разного состава

Объем раствора, мл	Состав раствора, г/л			Поглотилось CO ₂ , мл	Емкость раствора по CO ₂ , мл/мл
	NH ₄ Cl	Fe ⁺³	Fe ⁺²		
135	160	0,5	0,5	683	5,06
135	160	1,0	0	249	1,84
110	160	0	1,0	146	1,33
100	0	0,5	0,5	75	0,75
150	200	0	0	120	0,80

Из данных таблицы 1 следует, что процесс поглощения диоксида углерода исследуемым раствором протекает только в условиях, когда в растворе одновременно присутствуют хлористый аммоний, железо-III и железо-II. Отсутствие же в растворе какого-либо из этих компонентов приводит либо к замедлению процесса, либо вообще к его прекращению. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что процесс поглощения диоксида углерода водным раствором, содержащим хлорид аммония и соединения железа в окислительной и восстановительной формах, сопровождается химическими реакциями между компонентами раствора и диоксидом углерода. Какие реакции могут привести к активации молекулы диоксида углерода?

Растворение диоксида углерода



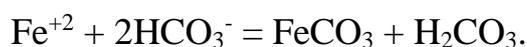
Потенциал Гиббса $\Delta G^{\circ}_{298} = 0,04$ кДж.

Константа равновесия $K_p = 0,98$.

Низкая константа равновесия данного процесса указывает на то, что исследуемый процесс протекает медленно. В растворе происходит диссоциация угольной кислоты



Далее в присутствии катиона Fe^{+2} бикарбонат-ион вступает в химическое взаимодействие

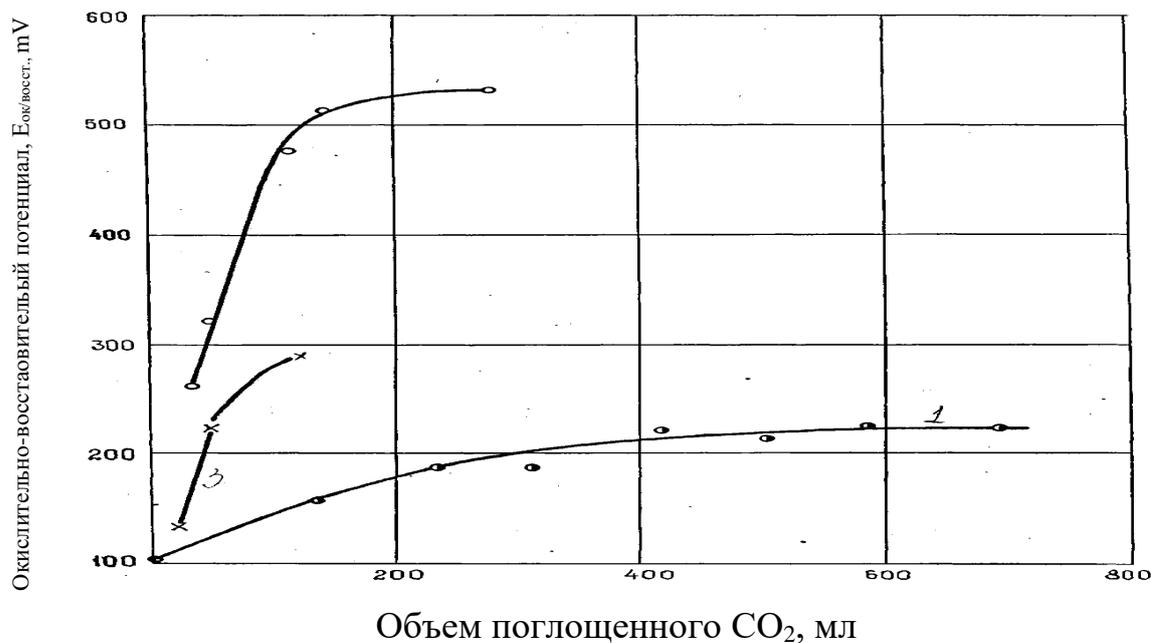


Термодинамическая вероятность данного процесса высока, т.к. потенциал Гиббса составляет $\Delta G^{\circ}_{298} = -31,27$ кДж, константа равновесия $K_p = 3,06 \cdot 10^5$.

Уравнение взаимодействия железа с бикарбонат-ионом показывает, что в протонной среде ($\text{pH} = 4,7$) катион Fe^{+2} активизирует молекулу диоксида углерода, другого источника активации молекулы CO_2 в данной системе нет. Экспериментально установлено, что процесс поглощения CO_2 раствором хлорида аммония и соединениями железа сопровождается образованием низкомолекулярной органики, в продуктах реакции выделена муравьиная кислота, процесс протекает в среде при $\text{pH} = 4,5 \div 4,7$.

Анализ данных рисунка 1 свидетельствует, что процесс поглощения диоксида углерода водным раствором хлорида аммония с добавками катиона Fe^{+3} сопровождается снижением pH раствора от 5,4 до 4,3, окислительно-восстановительный потенциал раствора при этом возрастает от +75 мВ до +220 мВ. Обращает на себя внимание тот факт, что pH раствора стабилизируется, хотя происходит дальнейшее растворение диоксида углерода. Постоянство показателя pH указывает на то, что в результате взаимодействия диоксида углерода с компонентами раствора образуются соединения, обладающие щелочными свойствами.

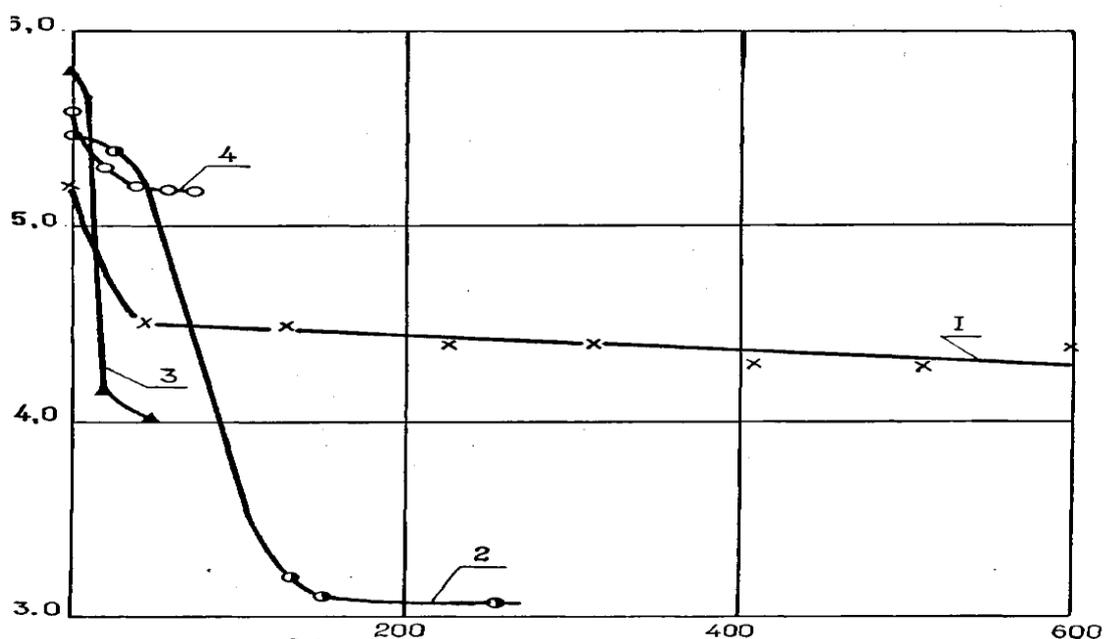
Результаты исследований, приведенные на рисунке 3, указывают на постоянство окислительно-восстановительного потенциала в системе при поглощении CO_2 раствором, содержащим катионы железа в обеих формах.



- 1 – $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 160$ г/л; $C_{\text{Fe}^{+3}} = 0,5$ г/л; $C_{\text{Fe}^{+2}} = 0,5$ г/л;
 2 – $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 160$ г/л; $C_{\text{Fe}^{+3}} = 1,0$ г/л; $C_{\text{Fe}^{+2}} = 0,0$ г/л;
 3 – $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 160$ г/л; $C_{\text{Fe}^{+3}} = 0,0$ г/л; $C_{\text{Fe}^{+2}} = 1,0$ г/л.

Рисунок 3 – Изменение величины окислительно-восстановительного потенциала при поглощении диоксида углерода растворами различного состава

Во всех других случаях, когда отсутствует в поглотительном растворе какой-либо катион железа, наблюдается резкое снижение pH и рост окислительно-восстановительного потенциала. Рост величины окислительно-восстановительного потенциала системы $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{Fe}^{+2} - \text{Fe}^{+3} - \text{H}_2\text{O}$ при поглощении диоксида углерода указывает на то, что в системе возрастает концентрация окислителя или снижается концентрация восстановителя.



Объем поглощенного диоксида углерода

- | | | |
|---|---------------------------------|---------------------------------|
| 1 – $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 160$ г/л; | $C_{\text{Fe}^{+3}} = 0,5$ г/л; | $C_{\text{Fe}^{+2}} = 0,5$ г/л; |
| 2 – $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 160$ г/л; | $C_{\text{Fe}^{+3}} = 1,0$ г/л; | $C_{\text{Fe}^{+2}} = 0,0$ г/л; |
| 3 – $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 160$ г/л; | $C_{\text{Fe}^{+3}} = 0,0$ г/л; | $C_{\text{Fe}^{+2}} = 1,0$ г/л; |
| 4 – $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0$ г/л; | $C_{\text{Fe}^{+3}} = 0,5$ г/л; | $C_{\text{Fe}^{+2}} = 0,5$ г/л. |

Рисунок 4 – Изменение pH при поглощении диоксида углерода растворами различного состава

Результаты исследований, приведенные на рисунке 3 и 4 показывают только изменение физико-химических характеристик поглотительных растворов в процессе их насыщения CO_2 и не дают количественной оценки их по поглотительной способности. Для этого были проведены опыты, результаты которых приводятся в таблице 2.

Таблица 2

**Результаты определения поглотительной способности системы
[NH₄Cl – Fe⁺² – Fe⁺³ – H₂O] при насыщении диоксидом углерода**

Объем абсорбента, мл	Состав абсорбента, г/л			Показатель pH абсорбента		Объем поглощенного CO ₂ , мл	Емкость абсорбента, кг/м ³
	NH ₄ Cl	Fe ⁺²	Fe ⁺³	исходного	отработанного		
320	160	,5	,5	5,3	4,4	18579	164

Примечание - Отработанный абсорбент имел E_{ок/вос} = +169 мВ, полного насыщения достичь не удалось. Для сравнения: поглотительная емкость 20 % раствора поташа по CO₂ составляет 63 кг/м³.

В таблице 3 приводятся результаты экспериментов по определению поглотительной емкости исследуемого раствора по сероводороду и диоксиду углерода.

Таблица 3

Поглотительная емкость растворов NH₄Cl – Fe⁺² – Fe⁺³ – H₂O по сероводороду и диоксиду углерода

Объем раствора, мл	Состав раствора, г/л			Газовая смесь H ₂ S:C O ₂	Поглощено, мл		Емкость раствора, кг/м ³	
	NH ₄ Cl	Fe ⁺³	Fe ⁺²		H ₂ S	CO ₂	по H ₂ S	по CO ₂
385	25,4	1,0	-	1:4	9902	23235	42,3	128,0
18	160	0,5	-	1:3,5	1613	7887	136,0	474,0
140	160	0,1	-	1:4	1500	6000	16,2	85,8
140	200	1,0	-	1:2,6	382	993	4,1	14,2
140	180	0,1	-	1:2	932	1868	10,2	26,6
500	160	0,1	-	1:9	2266	12488	6,7	50,0

Необходимо отметить, что в лабораторных условиях не удалось достичь полного насыщения поглотительного раствора как сероводородом, так и диоксидом углерода. Однако, полученные результаты проведенных экспериментов позволяют сделать вывод о высокой поглотительной способности системы $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{Fe}^{+2} - \text{Fe}^{+3} - \text{H}_2\text{O}$, по сероводороду эта величина составила 136 кг/м^3 , превысив емкость растворов МЭА (88 кг/м^3) в 2 раза. Водный раствор состава ($\text{NH}_4\text{Cl} - \text{Fe}^{+2} - \text{Fe}^{+3} - \text{H}_2\text{O}$) извлекает из газа сероводород только при наличии диоксида углерода, т.е. извлекает из газа как сероводород, так и диоксид углерода.

Для получения результатов по максимальной величине удельной поглотительной емкости абсорбента опыты были продолжены в условиях газовых промыслов. Для насыщения растворов абсорбента использовались природные газы различного состава. Эксперименты были проведены на Оренбургском ГКМ, на месторождениях ООО «Кубаньгазпром» и Узбекистана. Полученные значения поглотительной емкости по сероводороду составили 190 кг/см^3 по диоксиду углерода 2700 кг/м^3 и полностью подтвердили высокую эффективность разработанного абсорбента.

Однако, из результатов проведенных лабораторных испытаний следует, что скорость реакции взаимодействия и сероводорода и диоксида углерода с абсорбентом низкая. При практической реализации процесса необходимо будет иметь массообменное оборудование больших размеров.

Выводы:

1. Результаты экспериментов позволяют сделать вывод о том, что между компонентами разработанного поглотительного раствора, сероводородом и диоксидом углерода при нормальных условиях протекают химические процессы, не описанные в соответствующей литературе. В продуктах реакции обнаружены органические соединения кислотного, основного характера и выделена муравьиная кислота. Однако, в продуктах реакции не обнаружено серы, сульфатов, полисульфидов, тиосульфатов.

2. Поглотительный раствор с высокой концентрацией образовавшихся органических соединений может служить дешевым сырьем для выделения товарных низкомолекулярных органических соединений.

Использованные источники:

1. Лapidус А.Л., Бин Ян Юн Органические синтезы на основе CO_2 . – Успехи химии, 1981. – вып. 1.
2. Реакция серы с органическими соединениями. – Новосибирск.: Наука, 1979. – 368 с.
3. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1981. – 476 с.
4. Лысяк Т.В., Конаш Е.А., Руднев А.В. и др. Радиоллиз системы $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ в присутствии фосфомолибдата натрия // Журнал неорганической химии. – 1983. – Вып. 6. – Т. 28. – С. 1603-1604.
5. Лысяк Т.В., Харитонов Ю.Я., Коломников И.С. Восстановление CO_2 в водных растворах в присутствии соединений переходных металлов // Журнал неорганической химии. – 1983. – Вып. 6. – Т. 28. – С. 2562-2563.
6. Бирштехер Э. Нефтяная микробиология. Введение в микробиологию нефтяной промышленности: Пер. с англ. – Л., 1957. – 251 с.
7. Сигэру Оаз, Химия органических соединений серы/ Пер.с япон. под редакцией Е.Н. Прилежаевой. – М.: Химия, 1975. – 512 с.