

УДК 54.128.13:541.124:542.943.7:546.262.3-31:546.92*284

Т. Л. Ракитская¹, Т. А. Киосе^{1,2}, А. А. Эннан²¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра неорганической химии и химической экологии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина. E-mail: TLR@edu.onu.ua²Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека, ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082, Украина

ЗАВИСИМОСТЬ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО КАТАЛИЗАТОРА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА И ЭФФЕКТИВНОГО ВРЕМЕНИ КОНТАКТА

Установлена зависимость защитных свойств катализатора низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом воздуха от концентрации СО и эффективного времени контакта.

Ключевые слова: монооксид углерода, окисление, катализатор, трепел, время контакта.

Монооксид углерода (СО) – широко распространенный газообразный токсикант, особая опасность которого состоит в невозможности его органолептического обнаружения. Поэтому, во избежание отравления СО, попадающего с неорганизованными выбросами в рабочие помещения потенциально опасных производств, рекомендуется применение средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД), снаряженных активным катализатором окисления СО. Основной недостаток современных СИЗОД от СО – значительная масса (до 1,7 кг), эргономические неудобства при эксплуатации и незначительное время защитного действия.

Несмотря на большое число запатентованных составов катализаторов для низкотемпературной очистки воздуха от СО, на практике в СИЗОД в основном используются гопкалит и Pd/Al₂O₃, выпускаемые промышленным способом [1]. Эти катализаторы имеют существенные недостатки: отравляемость парами воды для гопкалита, высокое содержание палладия в случае катализатора Pd/Al₂O₃. В 80-е годы прошлого столетия была выпущена опытная партия катализатора КНО-Т, представляющего собой галогенидные комплексы палладия(II) и меди(II), закрепленные на носителе диатомитового происхождения – трепеле ТЗК-М [2-4]. Однако КНО-Т обеспечивал очистку воздуха от монооксида углерода ниже ПДК (20 мг/м³) только при эффективном времени контакта газовой смеси (ГВС) с катализатором не менее 1,36 с и поэтому такой катализатор рационально использовать лишь в установках санитарной очистки воздуха [1]. Вопрос разработки более активного катализатора низкотемпературного обезвреживания монооксида углерода, пригодного для снаряжения СИЗОД, является актуальным. При этом необходимо было решить вопрос замены импортируемого из России трепела ТЗК-М отечественным природным сырьем.

Предыдущие исследования показали перспективность использования в качестве носителей комплексов Pd(II) и Cu(II) природных сорбентов Украины разного минералогического и химического состава – цеолитов (клиноптилолит,

морденит), бентонитов, дисперсных кремнеземов (трепел), базальтового туфа (БТ) [5]. Все перечисленные носители, кроме трепела, требуют предварительной активации кислотно-термальным способом, что может ограничить их применение в промышленном производстве катализаторов окисления монооксида углерода. Предварительные исследования показали, что для повышения активности катализатора на основе природного трепела (Тр(К)) (Коноплянское месторождение, Кировоградская обл.) достаточно прокалить его при 300 °С в течение одного часа в воздушной среде (300-Тр(К)) [6].

Цель работы – изучить зависимость защитных свойств катализатора состава $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Тр(К)$ низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом от начальной концентрации СО в газовой смеси и эффективного времени контакта.

Методика эксперимента

В работе использовали природный трепел (ТУ У 14.2-00374485-004:2005) предварительно прокаленный при 300 °С в течение 1 ч.

Образцы катализатора получали методом импрегнирования по влагоемкости, для чего 10 г трепела со средним размером зерен 1,5 мм пропитывали 5 мл раствора, содержащего хлорид палладия(II), нитрат меди(II) и бромид калия в определенном соотношении. Полученную влажную массу сушили в воздушной среде при температуре 110 °С до постоянной массы, после чего выдерживали в эксикаторе над раствором (30-35 %) серной кислоты в течение 1 ч.

Образцы испытывали в проточной по газу термостатированной при 20 °С установке, в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Размеры реактора, дисперсность образцов и линейная скорость газовой смеси (ГВС) отвечали режиму идеального вытеснения и протеканию реакции в кинетической области.

ГВС с определенной концентрацией СО получали путем разбавления концентрированного газа (98-99 об. % СО) очищенным с помощью фильтров, заполненных фильтрующим материалом ФП и активированным углем марки СКН-К, воздухом до необходимой концентрации – 100; 200; 300, 400 мг/м³.

Начальную и конечную концентрации монооксида углерода определяли с помощью газоанализатора 621ЭХ 04 («Аналітприлад», Украина) чувствительностью 2 мг/м³. Влажность ГВС ($j_{ГВС}$) поддерживали постоянной (67 %).

Скорость реакции рассчитывали по формуле:

$$W = \frac{\omega(C_{CO}^H - C_{CO}^K)}{m_k}, \text{ моль/(г·с)}, \quad (1)$$

где $w = 1,68 \times 10^{-2}$ – объемный расход ГВС, л/с; C_{CO}^H , C_{CO}^K – начальная и конечная концентрации СО, моль/л; m_k – масса катализатора, г.

Принимая во внимание первый порядок реакции по СО и протекание процесса в кинетической области, для стационарных участков экспериментальных кинетических кривых константу скорости реакции находили по формуле

$$k_1 = \frac{1}{\tau'} \ln \frac{C_{CO}^H}{C_{CO}^K}, \text{ с}^{-1} \quad (2)$$

где τ' – эффективное время контакта ГВС с катализатором, с.

Опытное количество окисленного СО ($Q_{\text{он}}^{\text{K}}$) определяли с учетом экспериментальной функции $\Delta C_{\text{CO}}^{\text{K}} - \tau$. Степень превращения СО ($h_{\text{ст}}$) и число каталитических циклов (n) на моль Pd(II) ($Q_{\text{Pd(II)}}$) рассчитывали по формулам:

$$\eta_{\text{ст}} = \frac{(C_{\text{CO}}^{\text{H}} - C_{\text{CO}}^{\text{K}})}{C_{\text{CO}}^{\text{H}}} \cdot 100, \% \quad (3)$$

$$n = Q_{\text{он}}^{\text{K}} / Q_{\text{Pd(II)}} \quad (4)$$

Результаты и их обсуждение

Начальную концентрацию монооксида углерода в ГВС варьировали от 100 до 400 мг/м³. В качестве примера, на рис. 1 показаны данные по изменению C_{CO}^{K} во времени при окислении монооксида углерода кислородом в присутствии катализатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/300\text{-Tr}(\text{K})$ массой 10 г. Кинетические кривые характеризуются выходом на стационарные участки.

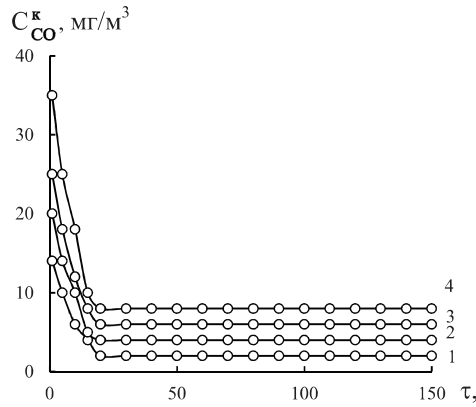


Рис. 1. Изменение C_{CO}^{K} во времени при окислении СО кислородом в присутствия катализатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/300\text{-Tr}(\text{K})$ при разных C_{CO}^{H} (мг/м³) в ГВС: 1 – 100; 2 – 200; 3 – 300; 4 – 400 (мк = 10 г; $C_{\text{Pd(II)}} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $U = 6,2$ см/с; $d_3 = 1,5$ мм).

При этом из данных рис. 2 и табл. 1 видно, что $W_{\text{ст}}$ прямо пропорционально возрастает с увеличением C_{CO}^{H} в ГВС, что не противоречит данным [1].

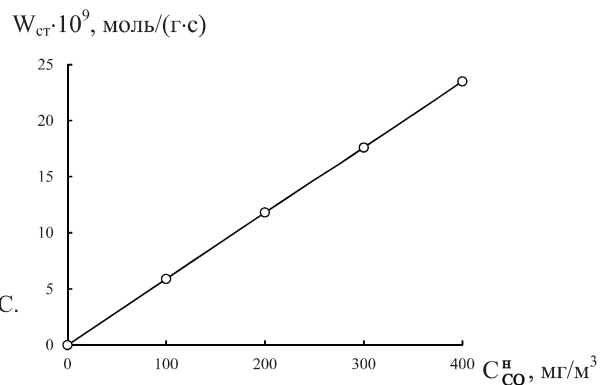
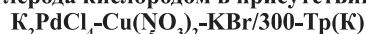


Рис. 2. Зависимость $W_{\text{ст}}$ от C_{CO}^{H} в ГВС. Условия рис. 1.

Значения константы k_1 и степени превращения CO ($h_{ст}$) не зависят от C_{CO}^H , что также подтверждает первый порядок по CO и правильность применения уравнения (2) для расчета k_1 .

Таблица 1

Влияние C_{CO}^K на кинетические и стехиометрические параметры реакции окисления монооксида углерода кислородом в присутствии катализатора



$m_k = 10$ г; $C_{Pd(II)} = 3,05 \times 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \times 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \times 10^{-4}$ моль/г; $d_3 = 1,5$ мм; $U = 6,2$ см/с

C_{CO}^H , мг/м ³	$W \times 10^9$, моль/(г×с)		C_{CO}^K , мг/м ³	k_1 , с ⁻¹	$\eta_{ст}$, %	$Q_{от} \times 10^4$, моль CO	n
	W_n	$W_{ст}$					
100	5,4	5,9	2	8,1	98	5,0	1,6
200	11,2	11,8	4	8,1	98	10,1	3,3
300	16,9	17,6	6	8,1	98	15,1	5,0
400	22,5	23,5	8	8,1	98	20,1	6,6

При начальных концентрациях монооксида углерода 100, 200, 300, 400 мг/м³ и постоянной линейной скорости ГВС ($U = 6,2$ см/с) варьировали эффективное время контакта катализатора (τ') путем изменения массы катализатора от 2,5 до 10,0 г (табл. 2). Кинетика реакции окисления CO при разных τ' и C_{CO}^H (рис. 3 а-г)

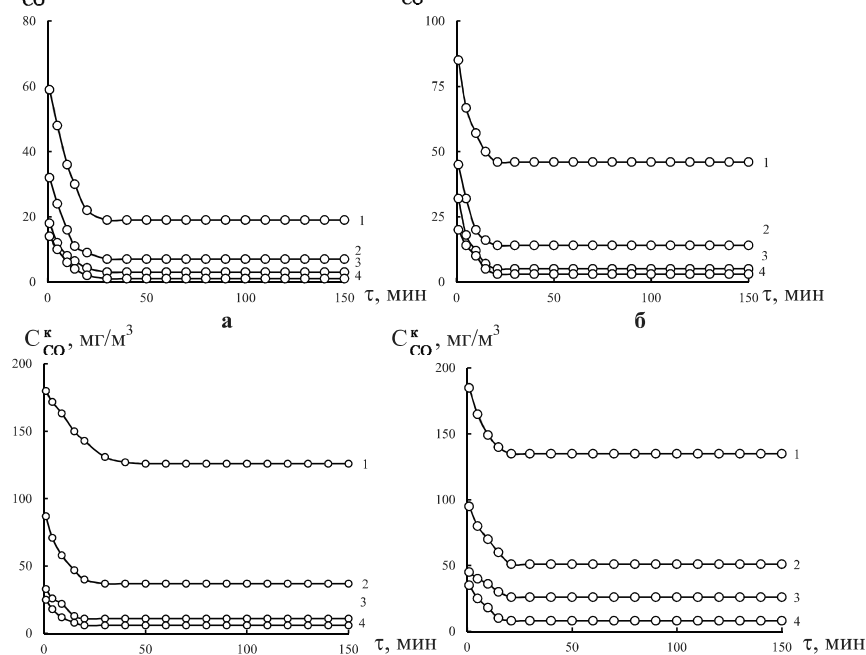


Рис. 3. Изменение C во времени при окислении CO кислородом в присутствии катализатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr(K)$ при эффективном времени контакта τ' , с: 1 - 0,31; 2 - 0,58; 3 - 0,87; 4 - 1,13 (мг/м³) в ГВС: а - 100; б - 200; в - 300; г - 400 ($C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $U = 6,2$ см/с; $d_3 = 1,5$ мм).

демонстрирует подобие кинетических кривых, что свидетельствует об одинаковом механизме протекания реакции.

Из представленных данных следует, что при каждой C_{CO}^H с увеличением эффективного времени контакта ГВС с катализатором уменьшается конечная концентрация монооксида углерода в стационарном режиме.

Из данных рис. 4 и табл. 2 следует, что при заданных значениях τ' только при $C_{CO}^H = 100 \text{ мг/м}^3$ конечная концентрация монооксида углерода ниже ПДК для рабочей зоны, более того при $\tau' \geq 0,87 \text{ с}$ катализатор обеспечивает санитарную норму очистки воздуха для населенных пунктов (3 мг/м^3). С увеличением C_{CO}^H (200, 300, 400 мг/м^3) возрастают значения τ' , при которых обеспечивается очистка воздуха ниже ПДК (табл. 2, рис. 4).

Таблица 2

Влияние эффективного времени контакта катализатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr(K)$ на его активность в реакции окисления CO кислородом при разной начальной концентрации монооксида углерода в ГВС

$$C_{Pd(II)} = 3,05 \times 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 8,8 \times 10^{-5}; C_{KBr} = 1,02 \times 10^{-4} \text{ моль/г}; U = 6,2 \text{ см/с}; d_s = 1,5 \text{ мм}$$

$\tau', \text{ с}$	$m_k, \text{ г}$	$h, \text{ см}$	$W \times 10^9, \text{ моль/}$ $(\text{г} \times \text{с})$		$C_{CO}^K, \text{ мг/м}^3$	$k_p, \text{ с}^{-1}$	$\eta_{cr}, \%$	$Q_{on} \times 10^4, \text{ моль CO}$	n
			W_u	W_{cr}					
$C_{CO}^H = 100 \text{ мг/м}^3$									
0,31	2,5	1,9	12,5	19,4	19	12,7	81	4,1	1,3
0,35	3,0	2,2			14				
0,58	5,0	3,6	9,1	11,2	7	12,6	93	4,6	1,5
0,87	7,5	5,4	7,0	7,8	3	9,0	97	4,9	1,6
1,13	10,0	7,0	5,4	5,9	2	8,2	99	5,0	1,6
$C_{CO}^H = 200 \text{ мг/м}^3$									
0,31	2,5	1,9	32,0	37,0	46	11,3	77	7,9	2,6
0,58	5,0	3,6	20,2	22,3	14	12,6	93	9,5	3,1
0,87	7,5	5,4	14,6	15,6	5	9,5	98	10,0	3,3
1,13	10,0	7,0	11,2	11,8	4	8,2	99	10,1	3,3
$C_{CO}^H = 300 \text{ мг/м}^3$									
0,31	2,5	1,9	30,8	41,8	126	6,7	58	8,8	2,9
0,58	5,0	3,6	27,5	31,6	37	12,6	88	13,4	4,4
0,87	7,5	5,4	21,9	23,1	11	8,5	96	14,8	4,9
1,13	10,0	7,0	16,9	17,6	6	8,2	98	15,1	5,0
$C_{CO}^H = 400 \text{ мг/м}^3$									
0,31	2,5	1,9	56,4	63,6	135	8,4	66	13,6	4,5
0,58	5,0	3,6	38,4	41,9	51	12,6	87	17,9	5,9
0,87	7,5	5,4	28,8	29,9	26	7,0	94	19,2	6,3
1,13	10,0	7,0	22,5	23,5	8	8,2	98	20,1	6,6

Таким образом на основании полученной совокупности данных о влиянии C_{CO}^H и эффективного времени контакта катализатора с ГВС на защитные

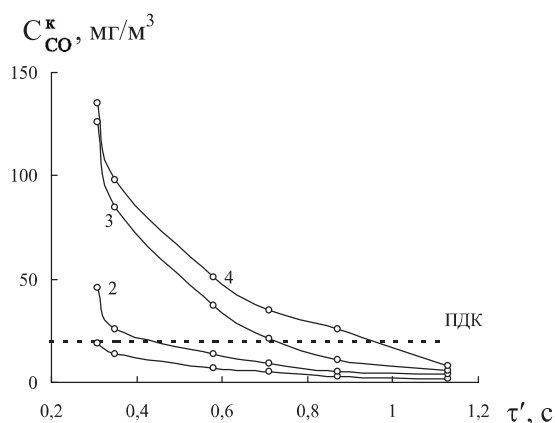


Рис. 4. Влияние эффективного времени контакта катализатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr(K)$ на конечную концентрацию CO в стационарном режиме при разных C_0 , мг/м³:
 1 – 100; 2 – 200; 3 – 300; 4 – 400 ($C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$;
 $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г;
 $U = 6,2$ см/с; $T = 20$ °C; $d_3 = 1,5$ мм).

свойства катализатора состава $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr(K)$ определены условия надежного применения СИЗОД, снабженного разработанным катализатором. Катализатор, содержащий термически модифицированный трепел, прошел длительные лабораторные ($C_{CO}^H = 100$ мг/м³) и производственные ($C_{CO}^H = 20-60$ мг/м³) испытания защитных свойств.

Технические характеристики катализатора представлены в табл. 3, в которой также приведена масса катализатора, необходимая для снаряжения противогазового патрона при объемном расходе воздуха 30 л/мин.

Испытания сопротивления воздушному потоку фильтрующего патрона с катализатором при температуре окружающей среды 20 °C, атмосферном давлении

100,5 кПа, относительной влажности воздуха 67 % и объемном расходе воздуха 30 л/мин показали возможность применения катализатора в качестве средства индивидуальной защиты органов дыхания.

Таблица 3

Технические характеристики катализатора низкотемпературного окисления монооксида углерода

Характеристика	Значение
Содержание $PdCl_2$ в перерасчете на палладий в сухом катализаторе, масс. %	0,32
Содержание $Cu(NO_3)_2$ в перерасчете на медь в сухом катализаторе, масс. %	1,85
Эффективное время контакта (τ'), с	0,31-0,35
Начальная концентрация CO (C_{CO}^H), мг/м ³	100
Конечная концентрация CO (C_{CO}^K), мг/м ³	< 20
Рабочая температура, °C	15-35
Время защитного действия, ч	
Масса катализатора для снаряжения противогазового патрона, кг	



На основании совокупности проведенных исследований и испытаний катализатор может быть рекомендован к использованию в облегченном респираторе

типа «Одиссей» (ТУ У33.1 – 01530125.013 –2004, Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека).

Литература

1. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. 191 с.
2. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Паина В.Я. О низкотемпературном окислении окиси углерода в присутствии нанесенных металлокомплексных катализаторов // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. – 1978. – Т.21, вып.7. – С.1007-1010.
3. Ракитская Т.Л., Паина В.Я., Эннан А.А. Состав и каталитическая активность гидрособромидных комплексов палладия(II) в реакциях окисления монооксида углерода // Координац. химия. – 1987. – Т.13, № 10. – С.1393-1397.
4. Ракитская Т.Л., Паина В.Я. Влияние содержания воды на каталитическую активность нанесенных комплексов Pd(II) и Cu(II) в реакции окисления монооксида углерода кислородом // Кинетика и катализ. – 1990. – Т.31, вып.2. – С.371-375.
5. Ракитская Т.Л., Кюсе Т.А., Волкова В.Я., Эннан А.А. Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ / Энерготех. ресурсобер. – 2009. – № 6. – С.18–23.
6. Пат. Україна, МПК В 01 J 23/44, В 01 J 23/72. Спосіб виготовлення катализатора для очистки повітря від оксиду вуглецю / Ракитська Т.Л., Кюсе Т.О., Эннан А.А.-А., Волкова В.Я. – № u201206893; заяв. 05.06.2012; надр. 25.12.2012, Бюл. № 24.

Стаття надійшла до редакції 27.01.13

Т. Л. Ракитська¹, Т. О. Кюсе^{1,2}, А. А. Эннан²

¹ Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної екології, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна, E-mail: TLR@onu.edu.ua

² Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини, вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082, Україна.

ЗАЛЕЖНІСТЬ ЗАХИСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО КАТАЛІЗАТОРА ВІД КОНЦЕНТРАЦІЇ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ ТА ЕФЕКТИВНОГО ЧАСУ КОНТАКТУ

Резюме

Встановлено залежність захисних властивостей катализатора низкотемпературного окиснення монооксида вуглецю киснем повітря від концентрації СО та ефективного часу контакту.

Ключові слова: монооксид вуглецю, окиснення, катализатор, трепел, час контакту

T. L. Rakitskaya¹, T. A. Kiose^{1,2}, A. A. Ennan²

¹ Odessa I.I. Mechnikov National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

² Physico-Chemical Institute of Environment and Human' Protection, Preobrazhenskaya St., 3, Odessa, 65082, Ukraine

THE DEPENDENCE OF PROTECTIVE PROPERTIES OF A NEW LOW-TEMPERATURE CATALYST ON CARBON MONOXIDE CONCENTRATION AND THE EFFECTIVE RESIDENCE TIME

Summary

The dependence of protective properties of a new catalyst for low-temperature carbon monoxide oxidation with air oxygen on CO concentration and the effective residence time has been found.

Keywords: carbon monoxide, oxidation, catalyst, tripoli, residence time