

УДК 546.224-31:549.67:544.723

Т. О. Кіосе

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна. E-mail: kiose79@mail.ru

**ВПЛИВ ПОПЕРЕДНЬО СОРБОВАНОГО ДІОКСИДУ СІРКИ
НА КАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ НАНЕСЕНИХ
КУПРУМ-ПАЛАДІЄВИХ КОМПЛЕКСІВ У РЕАКЦІЇ
НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ
ВУГЛЕЦЮ КИСНЕМ ПОВІТРЯ**

Встановлено негативний вплив попередньої сорбції SO_2 на каталітичні властивості нанесених купрум-паладієвих комплексів у реакції низькотемпературного окиснення CO киснем повітря.

Ключові слова: купрум-паладієві комплекси, діоксид сірки, сорбція, монооксид вуглецю, каталітичне окиснення

Сумісна присутність в повітрі виробничих приміщень багатьох виробництв та галузей промисловості газоподібних токсикантів – монооксиду вуглецю (CO) та діоксиду сірки (SO_2), вміст яких у декілька разів перевищує ГПК для робочої зони (20 мг/м^3 для CO і 10 мг/м^3 для SO_2) є великою проблемою, тому що вимагає застосування робітниками ЗІЗОД з протигазовими фільтруючими елементами від обох цих сполук, які значно відрізняються за фізико-хімічними властивостями і тому видаляються з повітря різними методами: SO_2 – переважно сорбційними, а CO – каталітичними. Як сорбенти діоксиду сірки добре вивчені алюмосилікати різного походження, але більшість даних про них отримано при високій концентрації SO_2 ($5800\text{--}28500 \text{ мг/м}^3$) у газовій суміші, що не містить кисню [1 – 4]. У світі запатентовано велику кількість різних за складом каталізаторів окиснення CO , але, як правило, вони незворотно втрачають активність через отруєння діоксидом сірки, навіть коли його концентрація в газовій суміші нижче ГПК.

Досліджено каталітичні властивості в реакції окиснення CO киснем купрум-паладієвих комплексів, нанесених на поліфазовий носій базальтовий туф, який на 70 % складається з природних алюмосилікатів [5, 6].

Мета роботи – вивчити сорбційні властивості базальтового туфу, як природного, так і хімічно-модифікованого стосовно діоксиду сірки за умови його низьких концентрацій у газоповітряній суміші та встановити вплив попередньої сорбції діоксиду сірки на каталітичну активність закріплених на базальтовому туфі комплексів Pd(II)-Cu(II) в реакції окиснення монооксиду вуглецю киснем.

Методика експерименту

В роботі використовували природний базальтовий туф (П-БТ(1)*) з родовища Полицьке II в Ровенській області, глибина залягання 20-30 м. Кислотне модифікування зразків базальтового туфу 3M HNO_3 впродовж 6 годин та отримання каталізатора методом імпрегнування кислотного-модифікованого туфу (Н-БТ(1)*-6) просочувальним розчином, що містить у заданих співвідношеннях хлорид

паладію(II), нітрат купруму(II) (при однаковому вмісті Cu(II) і Pd(II)) і бромід калію, здійснювали за методиками, описаними в роботах [7, 8].

ГПС, що містить SO₂ у концентрації 100 мг/м³, отримували шляхом змішування потоків очищеного повітря і SO₂. Початкову (C_{SO₂}ⁿ) та кінцеву (C_{SO₂}^k) концентрації діоксиду сірки визначали за допомогою приладу «Газоаналізатор 667ЭХ08» («Аналітприлад», Україна), чутливість якого – 2 мг/м³; час встановлення концентрації не більш 60 с.

Дослідження динаміки сорбції SO₂ природним і модифікованими зразками базальтового туфу здійснювали в проточній за газом термостатованій при температурі 18-20 °С установці, у реакторі з нерухомим шаром сорбенту при об'ємній витраті ГПС 1 л/хв і відносній вологості повітря ~ 65 %.

ГПС із визначеною концентрацією СО отримували розведенням концентрованого газу (98-99 об. % СО) повітрям до необхідної концентрації – 300 мг/м³. Повітря попередньо очищали за допомогою фільтрів, заповнених фільтруючим матеріалом ФП і активованим вугіллям марки СКН-К.

Початкову (C_{CO}ⁿ) і кінцеву (C_{CO}^k) концентрації монооксиду вуглецю визначали за допомогою газоаналізатора 621ЭХ 04 («Аналітприлад», Україна) чутливістю 2 мг/м³ (час встановлення показань – не більше 45 с).

Ступінь перетворення СО (η) визначали за формулою:

$$\eta = \frac{(C_{CO}^n - C_{CO}^k)}{C_{CO}^n} \cdot 100, \%$$

Результати та їх обговорення

Нами вивчалася динаміка сорбції діоксиду сірки природним та хімічно-модифікованими зразками базальтового туфу при низьких температурах з газоповітряної суміші, в якій вміст SO₂ складав 100 мг/м³.

Отримані результати (рис. 1, табл. 1) свідчать про те, що для П-БТ(1)* (крива 1) через 130 хв кінцева концентрація діоксиду сірки досягає початкової (C_{SO₂}ⁿ = 100 мг/м³), а час захисної дії (τ_{ГПК}) становить більш ніж 60 хв.

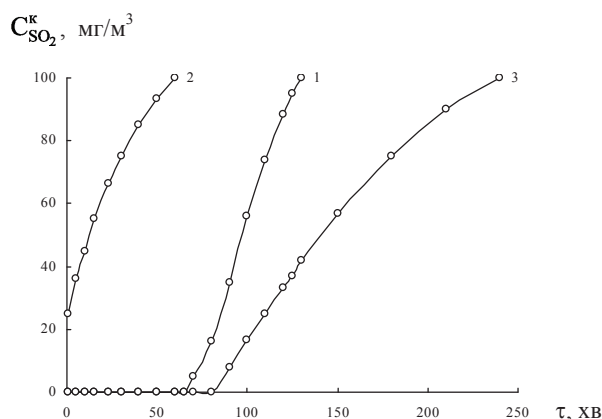


Рис. 1. Динаміка взаємодії діоксиду сірки з природним та хімічно-модифікованим базальтовим туфом:
1 – П-БТ(1)*; 2 – Н-БТ(1)*-6;
3 – Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)*-6

(C_{SO₂}ⁿ = 100 мг/м³; m = 10 г;
U = 4,2 см/с; w = 1 л/хв).

Кислотно-модифікований базальтовий (Н-БТ(1)*-6) (крива 2) вже через годину повністю втрачає сорбційні властивості і не демонструє захисні властивості, тобто кислотна обробка майже повністю видаляє центри адсорбції SO₂. В обох випадках (криві 1,2) має місце фізична адсорбція, оскільки продувка чистим повітрям призводить до повної десорбції SO₂.

Таблиця 1

Динаміка сорбції діоксиду сірки природним та хімічно-модифікованими зразками базальтового туфу

$$C_{SO_2}^n = 100 \text{ мг/м}^3; m_k = 10 \text{ г}; U = 4,2 \text{ см/с}; C_{Pd(II)} = 3,1 \times 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 2,9 \times 10^{-5}; C_{Br^-} = 1,02 \times 10^{-4} \text{ (моль/г)}; Q_{теор} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ моль}$$

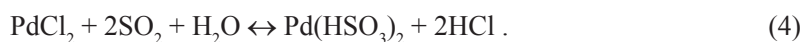
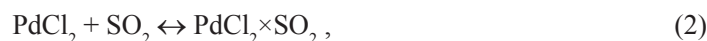
Зразок	$\tau_{ГПК}$, хв	$Q_{експ}^a \cdot 10^4$, моль SO ₂	$Q_{експ}^a$, мг SO ₂	q^a , мг/г
П-БТ(1)*	60	1,4	8,7	0,9
Н-БТ(1)*-6	-	0,2	1,2	0,1
Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)*-6 ^б	80	2,0	12,8	1,3

^a Значення $Q_{експ}$, і q відповідають моменту, коли $C_{SO_2}^* = C_{SO_2}^n = 100 \text{ мг/м}^3$

^б Сорбцію SO₂ купрум-паладієвою композицією на П-БТ(1)* не досліджували, тому що та система не виявила каталітичної активності у відношенні CO

Динаміка сорбції каталітичною системою Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)*-6 (крива 3) дуже близька до отриманої в разі П-БТ(1)*, однак сорбційні властивості поліпшуються: зростає сорбційна ємність (табл. 1) і час захисної дії дорівнює 80 хв. Але, на відміну від П-БТ(1)*, має місце хемосорбція SO₂. Про те свідчать наступні факти: 1) кислотна модифікація майже повністю видаляє центри фізичної адсорбції SO₂ (рис. 1, крива 2); 2) продувка чистим повітрям не призводить до його видалення (графічні дані не наведені).

Відомо [9 – 12], що SO₂ є отрутою для багатьох каталізаторів окиснення монооксиду вуглецю, які вміщують паладій(II), тому і для складної каталітичної системи K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr-H₂O/Н-БТ(1)*-6 визначальною є взаємодія SO₂ з паладієм(II), яка супроводжується утворенням сполук різного складу:



Якщо комплекс, що формується за (2), нестійкий і руйнується вже під час продувки зразка повітрям протягом однієї години, то сполуки, що утворюються за реакціями (3) і (4), розкладаються лише при високих температурах (300-350 °C).

Результати табл. 1 показують, що експериментально визначена кількість SO₂, сорбованого системою Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)*-6, ($Q_{експ} = 2,0 \times 10^{-4}$ моль) менша, ніж теоретично розрахована ($Q_{теор} = 3,1 \times 10^{-4}$ моль), якщо вважати, що взаємодія відбувається у співвідношенні 1 : 1, тобто за рівняннями (2), (3). Ще більшою буде різниця між $Q_{експ}$ та $Q_{теор}$, якщо припустити, що реакція відбувається у співвідношенні 1 : 2, тобто за рівнянням реакції (4).

На основі вищевказаного, можна припустити, що утворення міцних комплексів SO_2 з Pd(II) зменшує кількість паладію(II), здатного активувати CO . Як приклад, в табл. 2 і на рис. 2 наведені результати щодо впливу попередньої сорбції діоксиду сірки на активність каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O/H-БТ(1)}^*\text{-6}$ в реакції окиснення CO .

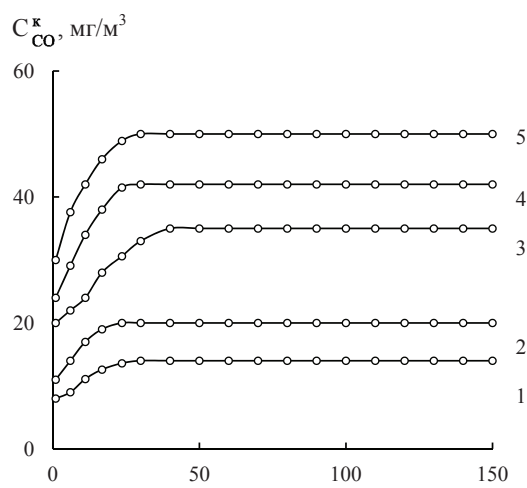


Рис. 2. Зміна C у часі при окисненні монооксиду вуглецю у присутності каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O/H-БТ(1)}^*\text{-6}$, який попередньо адсорбував діоксид сірки:
 $Q_{\text{SO}_2} \cdot 10^4$, моль: 1 – 0; 2 – 0,58; 3 – 0,88; 4 – 1,18; 5 – 2,00
 $(C_{\text{CO}}^{\text{II}} = 300 \text{ мг/м}^3; C_{\text{Pd(II)}} = 3,1 \cdot 10^{-5}; C_{\text{Cu(II)}} = 2,9 \cdot 10^{-5}; C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г})$

Через каталізатор протягом 1, 2, 3 і 4 годин пропускали газоповітряну суміш, яка містила 100 мг/м^3 (10 ГПК) діоксиду сірки, за умови $T = 293 \text{ К}$, $U = 4,2 \text{ см/с}$; $w = 1,0 \text{ л/хв}$; $m_k = 10,0 \text{ г}$. З рис. 2 видно, що із збільшенням кількості діоксиду сірки (Q_{SO_2}), адсорбованого каталізатором, кінетика реакції не змінюється, але в стаціонарному режимі зростає кінцева концентрація монооксиду вуглецю (тільки при сорбції впродовж 1 год вона дорівнює ГПК, а потім перевищує її). Ступінь очистки повітря від CO знижується з 95 % до 83 % (табл. 2).

Таблиця 2

Вплив попередньо сорбованого SO_2 на активність каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O/H-БТ(1)}^*\text{-6}$
 $C_{\text{Pd(II)}} = 3,1 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$; $C_{\text{CO}}^{\text{II}} = 300 \text{ мг/м}^3$;
 $U = 4,2 \text{ см/с}$; $T = 293 \text{ К}$; $j = 76 \%$

Тривалість затруєння каталізатора, год.	$Q_{\text{експ}}^*$, мг SO_2	$Q_{\text{SO}_2} \times 10^4$, моль	C_{CO}^{K} , мг/м ³ (стаціонарний режим)	$\eta_{\text{ст}}$, %
0	0	0	14	95
1	4,0	0,58	20	93
2	6,0	0,88	35	88
3	8,0	1,18	42	86
4	12,8	2,00	50	83

Таким чином, встановлено, що внаслідок затруєння SO₂ металокомплексного каталізатора Pd(II)-Cu(II)/H-БТ(1)*-6 він втрачає каталітичну активність в реакції окиснення монооксиду вуглецю через незворотне зв'язування частини паладію(II) з діоксидом сірки.

З отриманих результатів випливає, що виходом з цієї ситуації є застосування в засобах захисту органів дихання від СО фільтруючих елементів, споряджених сорбентами діоксиду сірки для попередньої очистки від нього повітря. Таким сорбентом може бути, наприклад, природний не модифікований базальтовий туф П-БТ(1)*, який продемонстрував достатньо високу сорбційну ємність.

Література

1. Смола В.И., Кельцев Н.В. Защита атмосферы от двуокиси серы. – М. Metallurgy, 1976. – С.134-155.
2. Mello M., Eic M. Adsorption of sulfur dioxide from pseudo binary mixtures on hydrophobic zeolites: modeling of the breakthrough curves // Adsorption. – 2002. – Vol.8, N 2. – P.279-289.
3. Rouf S.A., Eic M. Adsorption of SO₂ from wet mixtures on hydrophobic zeolites // Adsorption. – 1998. – Vol.4, N 1. – P.25-33.
4. Gupta A., Gaur V., Verma N. Breakthrough analysis for adsorption of sulfur-dioxide over zeolites // Chem. Eng. Process. – 2004. – Vol.43, N 1. – P.9-22.
5. Влияние кислотного модифицирования базальтового туфа на каталитическую активность закрепленных ацидокомплексов палладия(II) и меди(II) в реакции окисления монооксида углерода кислородом воздуха / Т.Л. Ракитская, Т.А. Киосе, А.Г. Волощук [и др.] // Журн. приклад. химии. – 2009. – Т.82, № 2. – С. 204-208.
6. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Резник Л.И. Природные и химически-модифицированные базальтовые туфы. Фазовый состав и каталитическая активность поверхностных Cu(II)-Pd(II)-комплексов в реакции окисления монооксида углерода кислородом // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2012. – Т.3, № 2. – С. 215-222.
7. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я., Волощук А.Г. Влияние dealминирования природного цеолита на активность Pd(II)-Cu(II)-катализатора окисления монооксида углерода кислородом // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2005. – 10, вип.2. – С.184-191.
8. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я., Барбул О.Л. Обгрунтування способу одержання каталізатора на основі Pd(II), Cu(II) і базальтового туфу для низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2008. – Т.13, вип.11. – С. 5-14.
9. Пат. 4158643 США, МКИ В 01 J 21/18. Catalytic carbon for oxidation of carbon monoxide in the presence of sulphur dioxide / Sinha R.K.; applicant and patentholder Calgon Corp. – № 832043; заявл. 09.07.77, № 705649; заявл. 15.07.76, № 557209; заявл. 12.03.75; опубл. 19.06.79
10. Low temperature oxidation of CO over supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts / D.J. Koh, J.H. Song, S.-W. Ham [et al.] // Korean J. Chem. – 1997. – Vol. 14, No. 6. – P. 486-490.
11. Заявка 1498571 Великобритания, МКИ В 01 J 33/00, В 01 D 53/34. Preparation of active-carbon-supported catalysts / Sinha R.K.; applicant and patentholder Calgon Corp. – № 9344/74; заявл. 09.03.7 (приор. США № 557209 от 12.03.75); опубл. 18.01.78
12. Заявка 1498572 Великобритания, МКИ В01 J 37/12, В01 D 53/34. Preparation of active carbon-supported oxidation catalysts / Sinha R.K.; applicant and patentholder Calgon Corp. – № 6262/77; заявл. 09.03.76 (приор. США № 557209 от 12.03.75); опубл. 18.01.78.

Стаття надійшла до редакції 23.02.13

Т. А. Киосе

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии, ул. Дворянская, 2, Одесса,
65026, Украина. E-mail: kiose79@mail.ru

**ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО АДсорБИРОВАННОГО
ДИОКСИДА СЕРЫ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ
НАНЕСЕННЫХ МЕДНО-ПАЛЛАДИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ
В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ
МОНООКСИДА УГЛЕРОДА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА**

Резюме

Установлено отрицательное влияние предварительной адсорбции SO₂ на каталитические свойства нанесенных медно-палладиевых комплексов в реакции низкотемпературного окисления CO кислородом воздуха.

Ключові слова: медно-палладієві комплекси, діоксид сери, адсорбція, монооксид вуглецю, каталітичне окислення.

T. A. Kiose

Odessa I.I. Mechnikov National University, Department
of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine.
E-mail: kiose79@mail.ru

**THE EFFECT OF SULFUR DIOXIDE ADSORPTION ON THE
CATALYTIC ACTIVITY OF SUPPORTED COPPER-PALLADIUM
COMPLEXES IN THE REACTION OF LOW-TEMPERATURE
CARBON MONOXIDE OXIDATION WITH AIR OXYGEN**

Summary

The negative effect of preliminary SO₂ adsorption on catalytic properties of supported copper-palladium complexes in the reaction of low-temperature CO oxidation with air oxygen has been found.

Keywords: copper-palladium complexes, sulfur dioxide, adsorption, carbon monoxide, catalytic oxidation