

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

Т. А. Куоце

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

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ Li^+ , Na^+ , K^+ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИЦИЙ Pd(II)-Cu(II)/БАЗАЛЬТОВЫЙ ТУФ В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Установлено, что каталитическая активность в реакции окисления монооксида углерода кислородом сложных композиций, содержащих $\text{M}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Li}^+$, K^+ , Na^+) и кислотно-модифицированный базальтовый туф возрастает в ряду $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$.

Ключевые слова: монооксид углерода, окисление, катализатор, кислотно-модифицированный базальтовый туф.

Известно [1], что в составе сложных медно-палладиевых композиций, закрепленных на различных носителях, применяемых для низкотемпературного окисления CO кислородом, определяющая роль принадлежит палладию(II), поскольку именно он координирует и активирует молекулу CO, а медь(II) играет роль сокатализатора. Палладий(II) вводят в состав катализатора чаще всего в виде соли M_2PdCl_4 , где $\text{M} = \text{Li}^+$, K^+ , Na^+ . С применением природных сорбентов (клиноптилолит, морденит, монтмориллонит, базальтовый туф и др.) в качестве носителей Pd(II)-Cu(II) – катализатора [2,3] нельзя не учитывать влияние катионов на локализацию ионов металлов, а следовательно, их координационное окружение в цеолитной матрице [4,5,6], что приведет к изменению активности указанного выше катализатора.

Цель работы – установить влияние катионов щелочных металлов на каталитическую активность в реакции окисления монооксида углерода кислородом сложных композиций, содержащих $\text{M}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$ и кислотно-модифицированный базальтовый туф.

Методика эксперимента

В качестве носителя металлокомплексного катализатора использовали природный базальтовый туф (БТ(1)^{*}) (Ровенская обл., Польшское месторождение, глубина залегания пласта – 20-30 м) после его кислотного модифицирования 3М HNO_3 в течение 6 часов при температуре 110 °С (Н-БТ(1)^{*}-6) по методике, описанной в [7].

Стандартный образец катализатора получали методом импрегнирования Н-БТ(1)^{*}-6 пропиточным раствором, содержащим нитрат меди(II), бромид-ионы и в заданных соотношениях M_2PdCl_4 ($\text{M} = \text{Li}^+$, K^+ , Na^+)[8].

Влажные, рыхлые образцы выдерживали в закрытой чашке Петри при комнатной температуре в течение 20 ч для «созревания» катализатора после чего сушили в воздушной среде при температуре 110 °С до постоянной массы; образец выдерживали в течение 1 ч в эксикаторе над 30-35%-ным раствором серной кислоты для дополнительной адсорбции паров воды, составляющих 0,03 г H_2O на 1г носителя.

Образцы катализатора на способность окислять монооксид углерода кислородом воздуха тестировали в проточной по газу термостатированной при 20 °С установке, в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Размеры реактора, дисперсность образцов катализатора и линейная скорость газовой смеси (ГВС) соответствовали режиму идеального вытеснения и протеканию изучаемой реакции в кинетической области. Относительную влажность ГВС ($\varphi_{\text{ГВС}}$) поддерживали постоянной (67 %).

Начальную (C_{CO}^{H}) и конечную (C_{CO}^{K}) концентрации монооксида углерода определяли с помощью газоанализатора 621 ЭХ04 (“Аналитприлад”, Украина) чувствительностью 2 мг/м³.

Скорость реакции рассчитывали по формуле:

$$W = \frac{w(C_{\text{CO}}^{\text{H}} - C_{\text{CO}}^{\text{K}})}{m_{\text{к}}}, \text{ моль}/(\text{г}\cdot\text{с}) \quad (1)$$

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; $m_{\text{к}}$ – масса образца катализатора, г.

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

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

где τ' – эффективное время контакта ГВС с образцом, с, рассчитанное как отношение высоты слоя к линейной скорости ГВС [9].

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

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

$$n = Q_{\text{оп}}/Q_{\text{Pd(II)}}. \quad (4)$$

Результаты эксперимента и их обсуждение

Для опытов использовали композиции $M_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O/H-БТ}(1)^*\text{-6}$, для которых $M = \text{K}^+$ (рис. 1а), Na^+ (рис. 1б), Li^+ (рис. 1в), а содержание палладия(II) для каждой системы изменялось от $8,0 \times 10^{-7}$ до $2,72 \times 10^{-5}$ моль/г.

Хотя вид всех кинетических кривых аналогичен, расчеты показывают, что кинетические и стехиометрические параметры реакции зависят от природы внешнесферного катиона (табл. 1). Даже при $C_{\text{Pd(II)}} \leq 0,15 \times 10^{-5}$ моль/г, когда на кинетических кривых отсутствуют стационарные участки, в случае K_2PdCl_4 и Na_2PdCl_4 число каталитических циклов составляет 7,5 и 3,3, соответственно. В тоже время при $C_{\text{Li}_2\text{PdCl}_4} = 0,15 \times 10^5$ моль/г коэффициент $n = 0,7$. Для стационарных участков при одинаковых $C_{\text{Pd(II)}}$ все параметры реакции ($W_{\text{н}}$, $W_{\text{ст}}$, k_1 , $\eta_{\text{ст}}$, n) убывают в такой последовательности $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. Влияние природы внешнесферного катиона на активность системы $M_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O/H-БТ}(1)^*\text{-6}$ наглядно демонстрирует также зависимость $W_{\text{ст}} = f(C_{\text{Pd(II)}})$ (рис. 2).

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о специфическом влиянии природы внешнесферных катионов щелочных металлов в составе $M_2\text{PdCl}_4$ на каталитическую активность медно-палладиевых композиций, закрепленных на кислотно-модифицированном базальтовом туфе: в ряду $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ активность композиции $M_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O/H-БТ}(1)^*\text{-6}$ убывает.

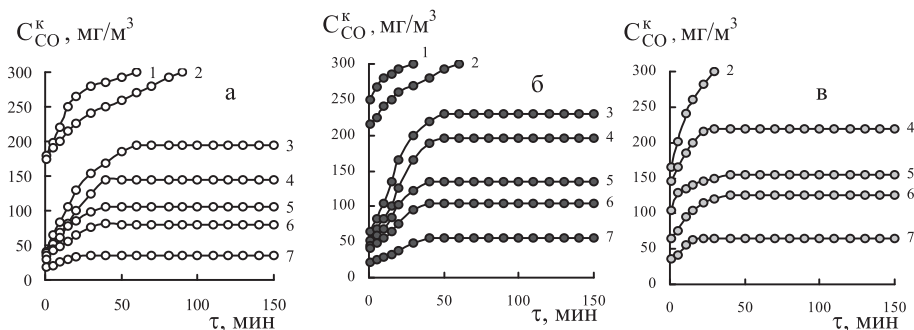


Рис. 1. Изменение C во времени при окислении CO кислородом при разном содержании K_2PdCl_4 (рис. 1а), Na_2PdCl_4 (рис. 1б) и Li_2PdCl_4 (рис. 1в) в составе образцов: $M_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/H-БТ(1)^*-6$

$C_{Pd(II)} \cdot 10^5$ моль/г: 1– 0,08; 2– 0,15; 3 – 0,20; 4 – 0,30; 5 – 0,68; 6 – 1,36; 7 – 2,72
 $(C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $U = 4,2$ см/с; $d_3 = 1,5$ мм).

Таблица 1

Влияние концентрации палладия(II) в составе образцов $M_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/H-БТ^*-6$ ($M = K^+, Na^+, Li^+$) на кинетические и стехиометрические параметры реакции окисления CO кислородом

$C_{Cu(NO_3)_2} = 2,90 \cdot 10^{-5}$ моль/г; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C = 300$ мг/м³

$C_{Pd(II)} \cdot 10^5$, моль/г	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^k , мг/м ³	k_p , с ⁻¹	$\eta_{ст}$, %	$Q_{оп} \cdot 10^4$, моль CO	n
	W_H	$W_{ст}$					
$K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/H-БТ(1)^*-6$							
0,08	6,1	-	300	-	-	0,5	6,0
0,15	6,6	-	300	-	-	1,1	7,5
0,20	14,1	6,3	195	0,5	35	6,2	31,1
0,30	14,9	9,3	145	0,9	52	8,4	28,0
0,68	15,3	11,6	106	1,3	65	10,2	15,0
1,36	15,5	13,2	80	1,7	73	11,5	8,5
2,72	16,7	15,8	36	2,7	88	13,6	5,0
$Na_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/H-БТ(1)^*-6$							
0,08	2,0	-	300	-	-	0,1	1,3
0,15	4,5	-	300	-	-	0,5	3,3
0,20	13,0	4,2	230	0,3	23	4,3	21,5
0,30	13,9	6,3	195	0,5	35	6,1	20,3
0,68	14,5	9,9	135	1,0	55	8,8	12,9
1,36	15,1	11,7	105	1,3	65	10,3	7,6
2,72	16,4	14,6	56	2,1	81	12,7	4,7
$Li_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/H-БТ(1)^*-6$							
0,15	1,9	-	300	-	-	0,1	0,7
0,34	8,1	4,8	220	0,4	27	4,3	12,6
0,68	12,8	8,7	155	0,8	48	7,6	11,2
1,36	13,5	10,5	125	1,1	58	9,2	6,8
2,72	15,5	14,1	65	1,9	78	12,1	4,4

Литература

1. Ракицкая Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. 191 с.
2. Адсорбционно-десорбционные свойства базальтовых туфов и каталитическая активность ацидокомплексов палладия(II) и меди(II) в реакции окисления оксида углерода(II) кислородом / Т.Л. Ракицкая, В.О. Василечко, Т.А. Киосе, Г.В. Грищук, В.Я. Волкова // Журн. приклад. химии. – 2010. – Т. 83, № 7. – С. 1079–1084.
3. Ракицкая Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я., Эннан А.А. Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ / Энерготех. ресурсосбер. – 2009. – № 6. – С.18–23.

4. Природные цеолиты / Г.В. Цицишвили, Т.Г. Андроникашвили, Г.Н. Киров, Л.Д. Филюзова. – М.: Химия, 1985. – 396 с.
5. Armbruster T. Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research // Stud. Surf. Sci. Catal. – 2001. – Vol. 135. – P. 13–27.
6. Zhao D., Szostak R., Kevan L. Electron spin resonance and electron spin echo modulation spectroscopic studies of cupric ion-adsorbate interactions in synthetic clinoptilolite / J. Phys. Chem. B. – 1997. – Vol. 101, No. 27. – P. 5382–5390.
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. Обґрунтування способу одержання каталізатора на основі Pd(II), Cu(II) і базальтового туфу для низькотемпературного окиснення монооксида вуглецю киснем // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2008. – Т.13, вип.11. – С. 5-14.
9. Технология катализаторов / И.П. Мухленов, Е.И. Добрыкина, В.И. Дерюжжина, В.Е. Сорока – Л.: Химия, 1979. – 328 с.

Т. О. Киосе

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра неорганической химии та хімічної екології, вул. Дворянская, 2, Одеса, 65026, Україна. E-mail: truba@edu.onu.ua

ВПЛИВ КАТИОНІВ Li⁺, Na⁺, K⁺ НА КАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ КОМПОЗИЦІЙ PD(II)-CU(II)/БАЗАЛЬТОВИЙ ТУФ В РЕАКЦІЇ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

Резюме

Встановлено, що каталітична активність складних композицій, що містять M₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂ (M = Li⁺, K⁺, Na⁺) і кислотно-модифікований базальтовий туф, в реакції окиснення монооксида вуглецю киснем зростає в ряду Li⁺ < Na⁺ < K⁺.

Ключові слова: монооксид вуглецю, окиснення, катализатор, кислотно-модифікований базальтовий туф.

Т. А. Киосе

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

EFFECT OF Li⁺, Na⁺, AND K⁺ CATIONS ON THE CATALYTIC ACTIVITY OF PD(II)-CU(II)/BASALT TUFF COMPOSITIONS IN THE REACTION OF LOW-TEMPERATURE CARBON MONOXIDE OXIDATION

Summary

It has been found that the catalytic activity of complicated compositions consisting of M₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂ (M = Li⁺, K⁺, Na⁺) and acid-modified basalt tuff in the reaction of carbon monoxide oxidation increases in the following sequence: Li⁺ < Na⁺ < K⁺.

Keywords: carbon monoxide, oxidation, catalyst, acid-modified basalt tuff