

УДК 542.924:541.127:546.26

**Т. Л. Ракитская, А. С. Труба, А. С. Давтян,
Л. В. Березина**Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ
ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА БАЗАЛЬТОВОМ ТУФЕ
ХЛОРОКОМПЛЕКСОВ Cu(II), Co(II) И Mn(II)**

Впервые изучена кинетика низкотемпературного разложения озона закрепленными на базальтовом туфе хлорокомплексами Cu(II), Co(II) и Mn(II), каталитическая активность которых возрастает в ряду $\text{CuCl}_2/\text{П-БТ}^* \ll \text{MnCl}_2/\text{П-БТ}^* < \text{CoCl}_2/\text{П-БТ}^*$.

Ключевые слова: озон, разложение, базальтовый туф, комплексы.

Одним из недостатков известных катализаторов разложения озона является наличие в их составе дорогостоящих носителей [1—3]. В этой связи поиск новых природных материалов, потенциальных носителей металлокомплексных катализаторов разложения озона, является актуальной задачей в области создания катализаторов экологического назначения. Данные о применении природных материалов в качестве носителей оксидных или дисперсных металлических катализаторов крайне ограничены. Кроме наших работ [4, 5], практически нет данных об их использовании в качестве носителей металлокомплексных соединений. Такая ситуация объясняется тем, что обоснованный выбор носителя усложняется переменным составом природных сорбентов и множеством факторов, влияющих на активность металлокомплексных катализаторов [6].

Цель настоящей работы — установить возможность использования природного базальтового туфа в качестве носителя комплексов Cu(II), Co(II) и Mn(II) и сравнить их каталитическую активность в реакции разложения озона.

Методика эксперимента

В качестве носителя металлокомплексных катализаторов использовали природный базальтовый туф (Ровенская обл., Польшское месторождение), добытый на глубине 20—30 м, имеющий состав, масс. %: SiO_2 — 63,62; Al_2O_3 — 19,6; Fe_2O_3 — 10,49. Далее условно обозначается П-БТ*.

Растворы хлоридов меди(II), кобальта(II) и марганца(II) готовили на бидистиллированной воде из соответствующих реактивов марок «х. ч».

Навеску подготовленного базальтового туфа фракционного состава 0,5—1,0 мм ($\bar{d}_3 = 0,75$ мм) и массой 10 г пропитывали 4 мл раствора, содержащего соответствующие соли, а затем сушили до постоянной массы в воздушной среде при 110 °С.

Кинетику реакции разложения озона изучали в проточной по газу термостатированной при 20 °С установке в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Озоно-воздушную смесь (ОВС) получали с помощью

генератора озона действием тихого электрического разряда на кислород воздуха; подачу ОВС регулировали по показаниям реометра; начальную ($C_{O_3}^n$) и конечную ($C_{O_3}^k$) концентрации озона (мг/м^3) определяли с помощью оптического газоанализатора озона типа «Циклон-Реверс»; минимально измеряемая концентрация составляла 1 мг/м^3 . Опыты проводили при одинаковых условиях: $C_{O_3}^n = 100 \text{ мг/м}^3$, линейная скорость ОВС $U = 3,2 \text{ см/с}$, масса образца $m = 10 \text{ г}$.

Скорость реакции разложения озона рассчитывали по формуле:

$$W = \frac{\omega(C_{O_3}^n - C_{O_3}^k)}{m} \text{ моль/г}\cdot\text{с}, \quad (1)$$

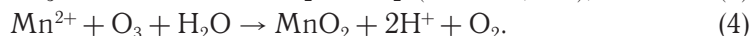
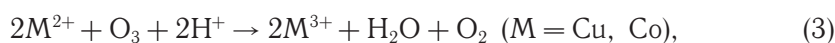
где ω — объемный расход ОВС, л/с; $C_{O_3}^n$, $C_{O_3}^k$ — начальная и конечная концентрации озона моль/л.

Константу скорости первого порядка по озону (k_1) рассчитывали по формуле:

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{O_3}^n}{C_{O_3}^k} \text{ с}^{-1}, \quad (2)$$

где τ — время реакции, с.

Расчет опытного количества озона ($Q_{\text{оп}}$, моль O_3) осуществляли с учетом экспериментальной функции $\Delta C_{O_3} - \tau$. Теоретическое значение (Q_{τ}) количества озона, вступившего в реакцию, рассчитывали с учетом стехиометрических уравнений



Число каталитических циклов разложения озона определяли отношением:

$$n = Q_{\text{оп}}/Q_{\tau}. \quad (5)$$

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Система $\text{CuCl}_2/\text{П-БТ}^*$. При изучении кинетики разложения озона в системе $\text{CuCl}_2/\text{П-БТ}^*$ концентрацию хлорида меди(II) варьировали от $1,2 \cdot 10^{-7}$ до $3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г. С увеличением концентрации хлорида меди(II) вид кинетических кривых меняется (рис. 1). При $C_{\text{CuCl}_2} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г на кинетической кривой наблюдается начальный участок, на котором конечная концентрация озона близка к нулю; далее происходит плавное нарастание. Дальнейшее увеличение C_{CuCl_2} приводит к понижению активности образцов $\text{CuCl}_2/\text{П-БТ}^*$ в реакции разложения озона, уже на первой минуте $C_{O_3}^k = 20 \text{ мг/м}^3$. На рис. 1 представлены только кривые изменения во времени, демонстрирующие особенности кинетики реакции в зависимости от C_{CuCl_2} . Полностью данные серии опытов представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что при повышении C_{CuCl_2} от $1,2 \cdot 10^{-7}$ до $3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г значения константы скорости реакции первого порядка k_1 , рассчитанные по начальному ниспадающему участку кинетической кривой (первые 10 минут от начала опыта), времени полупревращения озона ($\tau_{1/2}$) и количества озона ($Q_{\text{оп}}$), вступившего в реакцию, проходят через максимум

при $C_{\text{CuCl}_2} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г. Однако только при низком содержании Cu(II) коэффициент $n_{\text{Cu}} > 1$, при повышении концентрации меди(II) число каталитических циклов резко снижается.

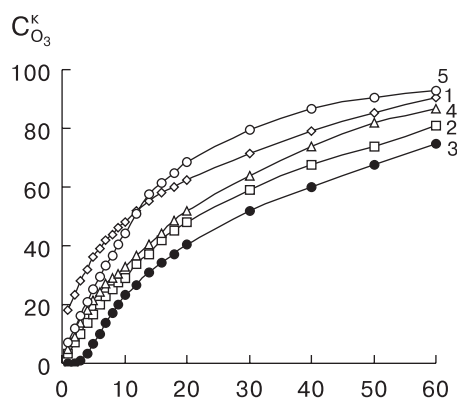


Рис. 1. Изменение $C_{\text{O}_3}^к$ во времени при разложении озона $\text{CuCl}_2/\text{П-БТ}^*$ -комплексами при разных $C_{\text{CuCl}_2} \cdot 10^5$, моль/г: 1 — 0,012; 2 — 0,12; 3 — 12,0; 4 — 24,0; 5 — 30,0 ($C_{\text{O}_3}^н = 100 \text{ мг/м}^3$)

Таблица 1

Влияние $C_{\text{Cu(II)}}$ на кинетические и стехиометрические параметры реакции разложения озона $\text{CuCl}_2/\text{П-БТ}^*$ -комплексами ($C_{\text{O}_3}^н = 100 \text{ мг/м}^3$)

$C_{\text{Cu(II)}} \cdot 10^5$ моль/г	$W_n \cdot 10^{10}$ моль/г·с	$\tau_{1/2}$, с	$k_1 \cdot 10^3$, с ⁻¹	$Q_{\text{оп}} \cdot 10^5$, моль O_3	$Q_T \cdot 10^5$ моль O_3	n_{Cu}
0,012	28,7	660	0,86	3,34	0,06	56,0
0,12	33,6	1320	3,57	4,69	0,6	8,0
1,2	35,0	1500	5,0	5,19	6,0	0,9
12,0	35,0	1680	7,8	5,49	60,0	0,1
18,0	34,3	1200	4,76	4,56	90,0	0,05
24,0	34,3	1140	2,63	4,09	120,0	0,03
30,0	32,9	720	1,96	2,90	150,0	0,02

Система $\text{CoCl}_2/\text{П-БТ}^*$. Кинетику разложения озона $\text{CoCl}_2/\text{П-БТ}^*$ -комплексами изучали при $C_{\text{Co(II)}}$ от $1,2 \cdot 10^{-7}$ до $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г. Из кинетических зависимостей (рис. 2) видно, что с увеличением концентрации Co(II) активность комплексов возрастает, а при $C_{\text{CoCl}_2} \geq 1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/г в течение 20—60 мин концентрация озона на выходе не превышает 1 мг/м³. При $C_{\text{Co(II)}} \geq 6,0 \cdot 10^{-5}$ моль/г наблюдается плавное нарастание конечной концентрации озона и появляется тенденция к установлению стационарного режима при $C_{\text{O}_3}^к \approx 15\text{—}30 \text{ мг/м}^3$, что свидетельствует о каталитическом разложении озона комплексами Co(II) .

Расчет кинетических и стехиометрических параметров реакции разложения озона системой $\text{CoCl}_2/\text{П-БТ}^*$ показал (табл. 2), что с увеличением содержания Co(II) в образцах возрастало время полупревращения озона, а для образцов при $C_{\text{CoCl}_2} \geq 6,0 \cdot 10^{-5}$ моль/г опыт прекратили через 10 часов, не достигнув 50 % превращения. Константу скорости реакции первого порядка рассчитать не представляется возможным из-за нулевых участков на кинетических кривых. Количество разложившегося озона с увеличением C_{CoCl_2} возрастает, а число каталитических циклов существенно уменьшается.

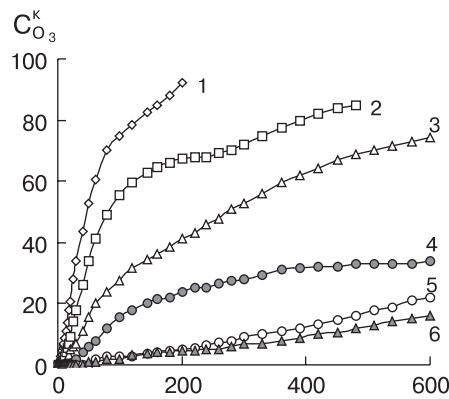


Рис. 2. Изменение $C_{\text{O}_3}^k$ во времени при разложении озона $\text{CoCl}_2/\text{П-БТ}^*$ -комплексами при разных $C_{\text{CoCl}_2} \cdot 10^5$, моль/г: 1 — 0,012; 2 — 0,12; 3 — 1,2; 4 — 6,0; 5 — 12,0; 6 — 24,0 ($C_{\text{O}_3}^0 = 100$ мг/м³)

Таблица 2

Влияние $C_{\text{Co(II)}}$ на кинетические и стехиометрические параметры реакции разложения озона $\text{CoCl}_2/\text{П-БТ}^*$ -комплексами ($C_{\text{O}_3}^0 = 100$ мг/м³)

$C_{\text{Co(II)}} \cdot 10^5$ моль/г	$W_n \cdot 10^{10}$ моль/г·с	$\tau_{1/2}$, с	$k_1 \cdot 10^3$, с ⁻¹	$Q_{\text{оп}} \cdot 10^4$, моль O_3	$Q_r \cdot 10^5$, моль O_3	n_{Co}
0,012	35,0	3000	3,8	1,39	0,06	232,0
0,12	35,0	4800	—	3,06	0,6	51,0
1,2	35,0	16800	—	5,56	6,0	9,0
6,0	35,0	—**	—	9,08	30,0	3,0
12,0	35,0	—**	—	10,9	60,0	2,0
24,0	35,0	—**	—	11,3	120,0	0,9

** — $C_{\text{O}_3}^k < 50$ мг/м³.

Система $\text{MnCl}_2/\text{П-БТ}^*$. Данные по влиянию содержания Mn(II) в образцах $\text{MnCl}_2/\text{П-БТ}^*$ на изменение во времени (рис. 3) указывают на то, что при $C_{\text{MnCl}_2} \geq 1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/г существенно возрастает активность образ-

цов: в течение 80—100 мин концентрация озона на выходе меньше 1 мг/м³, увеличивается продолжительность опыта; при $C_{MnCl_2} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г опыт прекратили через 10 час при степени превращения озона около 90 % ($C_{O_3}^k = 10$ мг/м³).

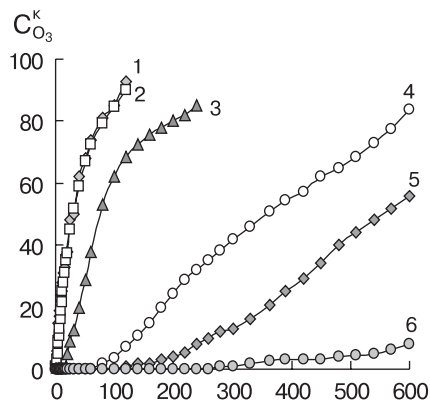


Рис. 3. Изменение $C_{O_3}^k$ во времени при разложении озона $MnCl_2/П-БТ^*$ -комплексами при разных $C_{MnCl_2} \cdot 10^5$, моль/г: 1 — 0,012; 2 — 0,12; 3 — 1,2; 4 — 6,0; 5 — 12,0; 6 — 24,0 ($C_{O_3}^n = 100$ мг/м³)

В табл. 3 представлены кинетические и стехиометрические параметры реакции разложения озона системой $MnCl_2/П-БТ^*$. С увеличением C_{MnCl_2} существенно возрастает время полупревращения озона и количество разложившегося озона, а коэффициент n уменьшается.

Таблица 3

Влияние $C_{Mn(II)}$ на кинетические и стехиометрические параметры реакции разложения озона $MnCl_2/П-БТ^*$ -комплексами ($C_{O_3}^n = 100$ мг/м³)

$C_{(Mn(II))} \cdot 10^5$, МОЛЬ/Г	$W_n \cdot 10^{10}$, МОЛЬ/Г · С	$k_1 \cdot 10^3$, с ⁻¹	$\tau_{1/2}$, с	$Q_{оп} \cdot 10^4$, МОЛЬ O ₃	$Q_{т} \cdot 10^4$, МОЛЬ O ₃	n_{Mn}
0,012	34,3	4,6	1780	0,67	0,012	56,0
0,12	34,7	5,6	1800	0,98	0,12	9,0
1,2	35,0	—	4680	1,88	1,2	1,6
6,0	35,0	—	21900	7,14	6,0	1,2
12,0	35,0	—	33600	9,65	12,0	0,8
24,0	35,0	—	— **	11,90	24,0	0,5

** — $C_{O_3}^k = 10$ мг/м³.

При $C_{MnCl_2} \geq 1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/г произвести расчет константы k_1 на начальном этапе реакции не представляется возможным из-за нулевых участков на кинетических кривых ($C_{O_3}^k \approx 0$).

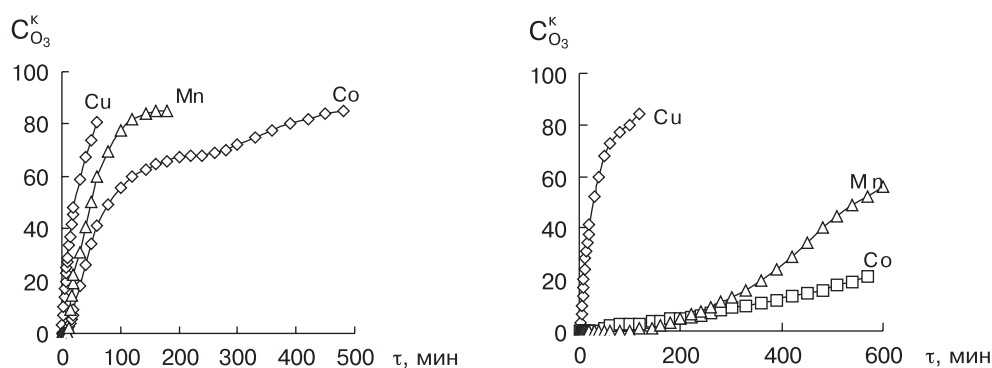
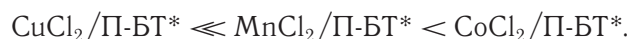


Рис. 4. Изменение $C_{O_3}^k$ во времени при разложении озона $MeCl_2/П-БТ^*$ -комплексами ($Me = Cu, Co, Mn$) ($C_{O_3}^0 = 100$ мг/м³): *a* — $C_{MeCl_2} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/г; *б* — $C_{MeCl_2} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г

Сравнительный анализ активности катализаторов разложения озона $MeCl_2/П-БТ^*$ ($Me = Cu, Co, Mn$)

На рис. 4 представлены данные по кинетике разложения озона хлорокомплексами $Cu(II)$, $Co(II)$ и $Mn(II)$, закрепленными на природном базальтовом туфе, при низком и высоком содержании ионов металлов в образцах.

С привлечением результатов расчета кинетических и стехиометрических параметров реакции (табл. 1—3) установлен ряд каталитической активности $MeCl_2/П-БТ^*$ -комплексов в реакции разложения озона:



Литература

1. Ракитская Т. Л., Бандурко А. Ю., Раскола Л. А. Катализаторы низкотемпературного разложения озона: состояние и перспективы разработки // Вісн. Одес. нац. ун-ту. Хімія. — 2002. — Т. 6, вип. 7—8. — С. 13—22.
2. Каталитическое разложение озона металлокомплексными соединениями / Т. Л. Ракитская, А. А. Эннан, А. Ю. Бандурко, Л. А. Раскола // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. — 1999. — Т. 42, вып. 4. — С. 3—18.
3. Low-temperature catalytic decomposition of ozone microconcentrations by carbon fibrous materials / T. L. Rakytskaya, A. Yu. Bandurko, A. A. Ennan, V. Ya. Pajna, V. V. Litvinskaya // Advances Environ. Research. — 2000. — V. 3, № 4. — P. 472—487.
4. Низькотемпературний розклад озону закріпленими на клиноптилоліті ацидокомплексами $Cu(II)$ / Т. Ракитська, А. Еннан, Л. Раскола, А. Труба, В. Китайська // Вісник Льв. нац. ун-ту. Хімія. — 2010. — Вип. 51. — С. 135—140.
5. Catalysts composed of 3d metal acido complexes and natural aluminosilicates for ozone decomposition / T. L. Rakyts'ka, A. S. Truba, L. A. Raskola, A. A. Ennan // 12th Polish Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application. — Kielce—Ameliowka, 2010. — P. 120.
6. Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ / Т. Л. Ракитская, Т. А. Киусе, В. Я. Волкова, А. А. Эннан // Энерготех. ресурсер. — 2009. — № 6. — С. 18—23.

Т. Л. Ракитська, А. С. Труба, А. С. Давтян, Л. В. Березіна

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

**КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ЗАКРІПЛЕНИХ
НА БАЗАЛЬТОВОМУ ТУФІ ХЛОРОКОМПЛЕКСІВ Cu(II),
Co(II) ТА Mn(II)**

Резюме

Вперше вивчена кінетика низькотемпературного розкладу озону закріпленими на базальтовому туфі хлорокомплексами Cu(II), Co(II) та Mn(II), каталітична активність яких зростає в ряду $\text{CuCl}_2/\text{П-БТ}^* \ll \text{MnCl}_2/\text{П-БТ}^* < \text{CoCl}_2/\text{П-БТ}^*$.

Ключові слова: озон, розклад, базальтовий туф, комплекси.

T. L. Rakitskaya, A. S. Truba, A. S. Davtyan, L. V. Berezina

Odessa I. I. Mechnikov National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

**CATALYTIC ACTIVITY OF BASALT TUFF ANCHORED
CHLORIDE COMPLEXES OF Cu(II), Co(II), AND Mn(II)**

Summary

First, the kinetics of low-temperature ozone decomposition by basalt tuff anchored chloride complexes of Cu(II), Co(II), and Mn(II) have been studied. It has been found that the catalytic activity of the complexes increases in the following sequence: $\text{CuCl}_2/\text{N-BT}^* \ll \text{MnCl}_2/\text{N-BT}^* < \text{CoCl}_2/\text{N-BT}^*$.

Key words: ozone, decomposition, basalt tuff, complexes.