

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

Т. А. Киосе

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра неорганической химии и химической экологии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина.
E-mail: kiose79@mail.ru

ВЛИЯНИЕ АНИОНОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА КИСЛОРОДОМ МЕДНО-ПАЛЛАДИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ, ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА КИСЛОТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОБРАЗЦАХ БАЗАЛЬТОВОГО ТУФА

Установлено, что природа аниона существенно влияет на каталитическую активность медно-палладиевых комплексов в реакции окисления монооксида углерода кислородом. Анионы NO_3^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} однотипно влияют на кинетические и стехиометрические параметры реакции, и их отрицательное действие усиливается в ряду $\text{NO}_3^- < \text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$.

Ключевые слова: монооксид углерода, окисление, катализатор, кислотномодифицированный базальтовый туф.

Известно, что координационное окружение комплексов **Pd(II)** и **Cu(II)**, как растворенных [1] так и нанесенных на оксидные носители со слабыми ионообменными свойствами [2], оказывает существенное влияние на их каталитическую активность в реакции окисления СО. При использовании в качестве носителей природных сорбентов сложного фазового и химического состава необходимо так же учитывать специфику влияния катионов и анионов на локализацию ионов переходных металлов в структуре пористого носителя и геометрию координационного узла [3-6], избирательность и специфичность ионообменных процессов. Ранее [7] показано, что природа внешнесферных катионов щелочных металлов в M_2PdCl_4 ($\text{M} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Li}^+$) влияет на каталитическую активность композиции $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O/H-БТ}(1)^*\text{-6}$ в реакции окисления монооксида углерода кислородом.

Цель работы – изучить влияние природы анионов Cl^- , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} на каталитическую активность медно-палладиевых комплексов, закрепленных на кислотномодифицированных образцах базальтового туфа в реакции окисления монооксида углерода кислородом.

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 кипячением в 3М HNO_3 в течение 6 часов (в дальнейшем обозначаемый Н-БТ(1)^{*}-6) по методике, описанной в [8].

Стандартный образец катализатора получали методом импрегнирования Н-БТ(1)^{*}-6 пропиточным раствором, содержащим хлорид палладия(II), нитрат меди(II), бромид-ионы [9]. Для опытов использовали композиции

$K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-A-H_2O/H-BT(1)^*-6$, в которых варьировали содержание добавок (А): аниона (NO_3^-) при катионах (K^+ , Na^+ , Ba^{2+}) и анионов (NO_3^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-}) при катионах K^+ и Na^+ .

Влажные, рыхлые образцы выдерживали в закрытой чашке Петри при комнатной температуре в течение 20 ч для «созревания» катализатора. После чего их 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 в количестве 0,03 г H_2O на 1 г носителя.

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

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

Скорость реакции рассчитывали по формуле:

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

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

Принимая во внимание первый порядок реакции по СО, для стационарных участков 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 образцом, рассчитанное как отношение высоты слоя катализатора к линейной скорости ГВС [10].

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

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

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

Результаты эксперимента и их обсуждение

Влияние концентрации NO_3^- -ионов. В составе нанесенных на Н-БТ(1)*-6 композиций $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O}$ варьировали содержание нитрат-ионов в области концентраций $(0,58 - 3,82) \cdot 10^{-4}$ моль/г для нитрата бария и $(0,58 - 2,92) \cdot 10^{-4}$ моль/г для нитратов калия и натрия (приводится суммарная концентрация нитрат-иона с учетом содержания нитрата меди) (табл. 1).

Из данных табл. 1 видно, что независимо от катиона (Ba^{2+} , K^+ , Na^+) с увеличением $C_{\text{NO}_3^-}$ возрастает C_{CO}^{K} в стационарном режиме, что приводит к уменьшению кинетических и стехиометрических параметров реакции W_{H} , W_{CT} , k_p , η_{CT} , $Q_{\text{он}}$ и n (табл. 1). Обращает на себя внимание то, что стационарный режим окисления СО устанавливается, несмотря на возрастающую концентрацию нитрат-ионов во всех композициях, и только в случае $C_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} = 3,24 \cdot 10^{-4}$ моль/г стационарное окисление монооксида углерода отсутствует (рис. 1).

Таблица 1

Влияние концентрации нитратов бария, калия и натрия на кинетические и стехиометрические параметры реакции окисления монооксида углерода кислородом в присутствии композиции $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O/Н-БТ(1)*-6}$
 $C_{\text{Pd(II)}} = 1,36 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 2,90 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $U = 4,2$ см/с; $d_3 = 1,5$ мм

$C_A \cdot 10^4$, моль/г	$\Sigma C_{\text{NO}_3^-} \cdot 10^4$, моль/г	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^{K} мг/м ³	k_p , с ⁻¹	η_{CT} , %	$Q_{\text{он}} \cdot 10^4$, моль СО	n
		W_{H}	W_{CT}					
A = Ba(NO₃)₂								
0	0,58	15,5	13,2	80	1,7	73	11,5	8,5
0,29	0,87	14,3	10,2	130	1,1	57	9,0	6,6
1,08	1,66	13,0	6,6	190	0,6	37	6,2	4,6
1,56	2,14	9,8	4,2	230	0,3	23	4,1	3,0
3,24	3,82	8,0	-	-	-	0	0,7	0,5
A = KNO₃								
0	0,58	15,5	13,2	80	1,7	73	11,5	8,5
0,12	0,70	12,1	12,4	93	1,5	69	10,7	7,9
0,59	1,17	9,9	11,1	115	1,2	62	9,5	7,0
1,17	1,75	9,0	10,2	130	1,1	57	8,2	6,0
2,34	2,92	7,8	8,7	155	0,8	48	7,4	5,4
A = NaNO₃								
0	0,58	15,5	13,2	80	1,7	73	11,5	8,5
0,12	0,70	13,3	11,9	102	1,4	66	10,2	7,5
0,59	1,17	10,9	9,9	135	1,0	55	8,6	6,3
1,17	1,75	10,3	7,9	168	0,7	44	6,9	5,1
2,34	2,92	9,6	7,1	182	0,6	39	6,3	4,6

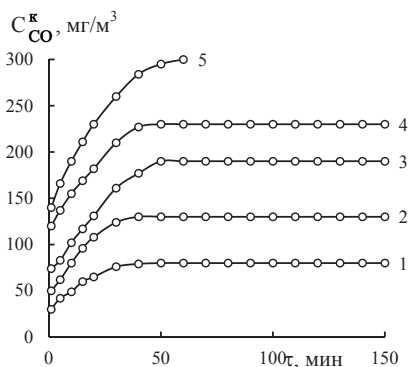


Рис. 1. Изменение C_{CO}^K во времени при окислении CO кислородом при разном содержании нитрата бария в образцах $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-Ba(NO_3)_2-H_2O/H-BT(1)^*-6$

$C_{Ba(NO_3)_2} \cdot 10^4, (C_{NO_3^-} \cdot 10^4)$ моль/г: 1 – 0 (0,58); 2 – 0,29 (0,87); 3 – 1,08 (1,66); 4 – 1,56 (2,14); 5 – 3,24 (3,82)

$(C_{Pd(II)} = 1,36 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^H = 300$ мг/м³).

Влияние концентрации Cl^- , F^- , SO_4^{2-} -ионов. В составе композиций $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/H-BT(1)^*-6$ варьировали содержание хлоридов калия и натрия, фторида натрия, сульфатов калия и натрия. На рис. 2 представлены типичные кинетические кривые, полученные при варьировании хлорида натрия (рис. 2 а), фторида натрия (рис. 2 б) и сульфата натрия (рис. 2 в). Результаты анализа полученных данных обобщены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние концентрации хлорид-, фторид-, сульфат-ионов на кинетические и стехиометрические параметры реакции окисления монооксида углерода кислородом в присутствии композиции $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/H-BT(1)^*-6$

$C_{Pd(II)} = 1,36 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 2,90 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^H = 300$ мг/м³

$C_A \cdot 10^5$, моль/г	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^K , мг/м ³	k_p , с ⁻¹	$\eta_{ст}$, %	$Q_{он} \cdot 10^4$, моль CO	n
	W_n	$W_{ст}$					
A = KCl							
5,4	15,5	13,2	80	1,7	73	11,5	8,5
6,6	14,6	12,7	89	1,5	70	11,0	8,1
8,3	13,9	11,8	104	1,3	65	9,9	7,3
11,3	12,7	10,4	126	1,1	58	9,1	6,7
17,1	11,2	6,6	190	0,6	37	5,9	4,3
A = NaCl							
5,4	15,5	13,2	80	1,7	73	11,5	8,5
6,6	14,2	11,6	106	1,3	65	10,1	7,4
11,3	12,2	8,4	160	0,9	47	7,4	5,5
17,1	11,7	5,4	210	0,5	30	5,1	3,8

$C_A \cdot 10^5$, моль/г	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^K , мг/м ³	k_p , с ⁻¹	η_{cr} , %	$Q_{оп} \cdot 10^4$, моль СО	n
	W_n	W_{cr}					
A = NaF							
0	15,5	13,2	80	1,7	73	11,5	8,5
1	12,9	11,9	102	1,3	66	10,2	7,5
5	9,9	8,7	155	0,8	48	7,5	5,5
10	6,6	4,2	230	0,3	23	3,7	2,7
A = K₂SO₄							
0	15,5	13,2	80	1,7	11,5	8,5	73
0,5	11,6	12,5	91	1,5	10,7	7,9	70
2,5	9,2	10,3	128	1,0	8,8	6,5	57
5,0	8,6	9,4	143	0,9	8,0	5,9	52
A = Na₂SO₄							
0	15,5	13,2	80	1,7	73	11,5	8,5
0,5	14,5	12,1	98	1,4	67	10,5	7,7
2,5	12,2	9,1	148	0,9	51	8,0	5,9
5,0	9,8	8,3	162	0,7	46	7,2	5,3

Видно, что с увеличением концентрации Cl^- , F^- , SO_4^{2-} -ионов активность систем понижается – уменьшаются W_n , W_{cr} , k_p , η_{cr} , $Q_{оп}$ и число каталитических циклов n.

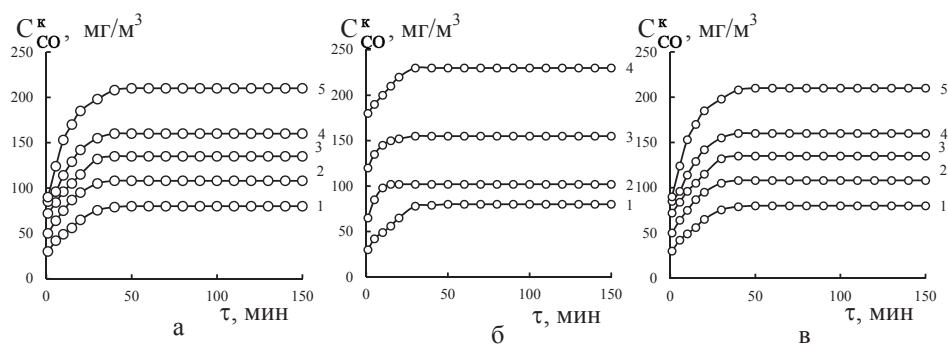


Рис. 2. Изменение C_{CO}^K во времени при окислении СО кислородом при разном содержании в составе $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/H-BT(1)^*-6$: хлорида натрия (рис. 2 а), фторида натрия (рис. 2 б) и сульфата натрия (рис. 2 в)

$C_{NaCl} \cdot 10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 1,2; 3 – 2,9; 4 – 5,9; 5 – 11,7;

$C_{NaF} \cdot 10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 1,0; 3 – 5,0; 4 – 10,0;

$C_{Na_2SO_4} \cdot 10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,3; 4 – 2,5; 5 – 5,0

($C_{Pd(II)} = 1,36 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $U = 4,2$ см/с; $d_3 = 1,5$ мм).

На рис. 3 представлены обобщенные данные, позволяющие проследить влияние аниона (NO_3^-) при катионах (K^+ , Na^+ , Ba^{2+}) (рис. 3 а) и влияние анионов (NO_3^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-}) при катионах K^+ (рис. 3 б) и Na^+ (рис. 3 в).

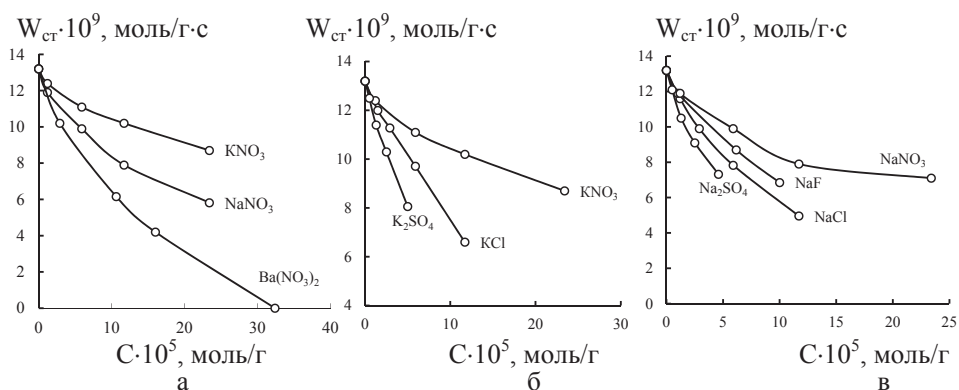


Рис. 3. Влияние концентрации анионов на скорость окисления монооксида углерода кислородом в стационарном режиме в присутствии композиции $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr-A-H}_2\text{O/H-БТ}(1)^*\text{-6}$ ($C_{\text{Pd(II)}} = 1,36 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{\text{CO}}^{\text{H}} = 300$ мг/м³).

Таким образом, установлено, что NO_3^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} - ионы существенно снижают каталитическую активность композиции $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O/H-БТ}(1)^*\text{-6}$, что обусловлено образованием менее реакционноспособных ацидокомплексов Pd(II) и Cu(II).

Литература

1. Сокольский Д.В., Дорфман Я.А. Катализ лигандами окислительно-восстановительных реакций в водных растворах. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1972. – 336 с.
2. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
3. Armbruster T., Simoncic P., Dübelin N. [et al.] Cu^{2+} -acetate and Cu^{2+} -ammine exchanged heulandite: a structural comparison // Micropor. Mesopor. Mater. – 2003. – Vol. 57, Iss. 2. – P. 121–131.
4. 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.
5. Choo H., Prakash A.M., Zhu Zh., Kevan L. Formation and adsorbate interaction of paramagnetic Pd(I) species in Pd(II)-exchanged NaK- and H-clinoptilolite // J. Phys. Chem. B. – 2000. – Vol. 104, Iss. 15. – P. 3608–3615.
6. Choo H., Hong S.B., Kevan L. Comparative ESR and catalytic studies of ethylene dimerization on Pd(II)-exchanged clinoptilolite, mordenite, ferrierite, and SUZ-4 // J. Phys. Chem. B. – 2001. – Vol. 105, Iss. 32. – P. 7730–7738.
7. Куосе Т.А. Влияние катионов Li^+ , Na^+ , K^+ на каталитическую активность композиций Pd(II)-Cu(II)/базальтовый туф в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2011. – Т. 16, вип. 14. – С. 91-94.
8. Ракитская Т.Л., Куосе Т.А., Волкова В.Я., Волощук А.Г. Влияние dealюминирования 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.

9. *Ракитская Т.Л., Кiose Т.А., Волкова В.Я., Барбул О.Л.* Обґрунтування 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.
10. *Технология катализаторов / И.П. Мухленов, Е.И. Добрыкина, В.И. Дерюжжина, В.Е. Сорока* – Л.: Химия, 1979. – 328 с.

Стаття надійшла до редакції 7.09.2012.

T. O. Kiose

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної екології, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна.

E-mail: kiose79@mail.ru

ВПЛИВ АНІОНІВ НА КАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ ЗАКРІПЕНИХ НА КИСЛОТНО-МОДИФІКВАНОМУ БАЗАЛЬТОВОМУ ТУФІ КУПРУМ-ПАЛАДІЄВИХ КОМПЛЕКСІВ У РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННІ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ КИСНЕМ

Резюме

Встановлено, що природа аніону суттєво впливає на каталітичну активність закріплених купрум-паладієвих комплексів у реакції окиснення монооксиду вуглецю киснем. Аніони NO_3^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} однотипно діють на кінетичні та стехіометричні параметри реакції, і їх негативний вплив посилюється у ряді $\text{NO}_3^- < \text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$.

Ключові слова: монооксид вуглецю, окиснення, каталізатор, кислотномодифікований базальтовий туф.

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

EFFECT OF SOME ANIONS ON CATALYTIC ACTIVITY OF ACID-MODIFIED BASALT TUFF SUPPORTED COPPER-PALLADIUM COMPLEXES IN THE REACTION OF CARBON MONOXIDE OXIDATION WITH OXYGEN

Summary

The significant effect of the anion nature on catalytic activity of supported copper-palladium complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen has been found. The anions NO_3^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} single-typically influence the kinetic and stoichiometric reaction parameters and their negative effect increases in the sequence $\text{NO}_3^- < \text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$.

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