

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЛИГАНДОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ЗАКРЕПЛЁННОЙ НА ПРИРОДНОМ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ МЕДИ (II) В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

Ракитская Т.Л., Каменева Е.В., Киосе Т.А., Раскола Л.А.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Одесса, Украина
e-mail: tlr@onu.edu.ua

Диоксид серы является наиболее распространенным загрязнителем окружающей среды, предельно допустимая концентрация которого для рабочей зоны составляет 10 мг/м³. Несмотря на то, что применение природных сорбентов, в том числе и клиноптилолита, для очистки воздуха от SO₂, считается перспективным, однако из-за их низкой поглотительной способности актуальным является вопрос модифицирования природного клиноптилолита ионами переходных металлов, выполняющих роль катализатора в реакции окисления SO₂ кислородом в присутствии паров воды:



Исходя из общих представлений о катализе металлокомплексными соединениями редокс-реакций, следует ожидать существенное влияние природы лигандов на активность металлокомплексных катализаторов в реакции окисления диоксида серы кислородом. В работе представлены данные о кинетике и механизме окисления SO₂ кислородом в присутствии нанесённых на природный клиноптилолит ацидокомплексов меди(II) – CuL₂/П-Кл (L = NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻), а также композиций, содержащих CuCl₂ и галогенид калия – CuCl₂-КХ/П-Кл (X = Br⁻, I⁻). Образцы получены методом импрегнирования по влагеёмкости носителя водными растворами соответствующих солей. Высушенные до постоянной массы образцы тестированы в реакции окисления SO₂ при его концентрации в воздухе 250 мг/м³. Начальную (C^H_{SO₂}) и конечную (C^K_{SO₂}) концентрацию диоксида серы контролировали с помощью прибора «667ЭХ08» («Аналитприбор», Украина), чувствительность – 2 мг/м³. В качестве носителя используется Закарпатский клиноптилолит, который идентифицирован по следующим базовым отражением при 2θ⁰ (d, Å) 9,865 (8,959); 22,416 (3,963); 22,715 (3,911); 30,057 (2,970). Кроме того, в образцах присутствует α-кварц, морденит и гетит. Образцы охарактеризованы также методами ИК-спектроскопии, термогравиметрии и адсорбции паров воды. Для установления степени заполнения поверхности ионами меди(II) изучена их адсорбция из водных растворов.

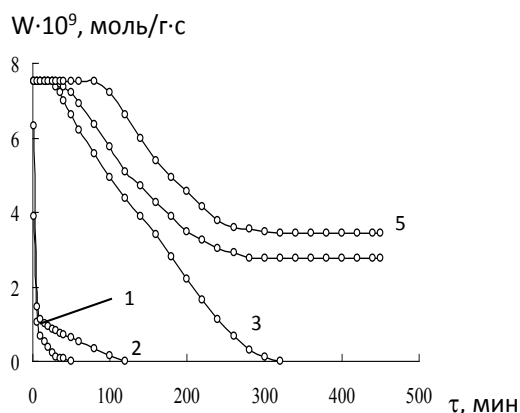
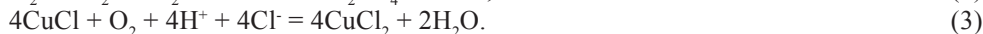


Рис. Изменение во времени скорости реакции окисления диоксида серы кислородом в присутствии CuL₂/П-Кл: L = NO₃⁻, SO₄²⁻ (2), Cl⁻ (3) и CuCl₂-КХ/П-Кл: X = Br⁻ (4); I⁻ (5)
C_{Cu(II)} = 1,8 · 10⁻⁴ моль/г; C^H_{SO₂} = 250 мг/м³; t = 20 °C

(L = NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻), а также галогенид ионов (Br⁻, I⁻) существенно влияют на кинетику реакции. Так в случае CuL₂/П-Кл (скорость реакции стремительно уменьшается при L = NO₃⁻, SO₄²⁻. В случае L = Cl⁻ на кинетической кривой в начале реакции появляется участок, на котором W не изменяется в течение 25 мин, после чего скорость реакции плавно уменьшается и достигает нулевого значения. Если в состав катализатора на основе хлорида меди(II) ввести дополнительно бромид- или йодид-ионы (C_{КBr} = C_{KI} = 1,0 · 10⁻⁴ моль/г), то продолжительность первоначального участка увеличивается, а через некоторое время наступает стационарное окисление SO₂ кислородом, которому соответствует протекание реакций (2) и (3):



При этом реакция (2) ускоряется бромид- и йодид-ионами, участвующих во внутрисферных превращениях по следующей схеме, где X = Br⁻, I⁻:

