

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

ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ КИСЛОТНО-ТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ КЛИНОПТИЛОЛИТА НА АКТИВНОСТЬ НАНЕСЕННЫХ Pd(II)- Cu(II)-КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Ракитская Т.Л., Голубчик К.О., Киосе Т.А., Кара А.Л., ОНУ имени И.И.Мечникова,
г.Одесса, Украина

Эннан А.А., Абрамова Н.Н. Физико-химический институт защиты окружающей среды
и человека МОН Украины и НАН Украины, г. Одесса, Украина

Изучено влияние продолжительности кислотно-термального модифицирования клиноптилолита на его физико-химические и структурно-адсорбционные характеристики, а также каталитические свойства закрепленных на нем палладий-медных комплексов в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода. Установлено, что наилучший каталитический эффект достигается при кислотно-термальном модифицировании клиноптилолита 3М HNO₃ в течение 0,5 и 1 часа.

Ключевые слова: клиноптилолит, монооксид углерода, окисление, катализатор, палладий(II), медь(II)

В последние годы показана перспективность использования природного цеолита – клиноптилолита – в различных областях промышленности и науки [1], в том числе и в качестве носителя металлокомплексных катализаторов низкотемпературного окисления СО [2]. Базовыми компонентами такого катализатора являются соли палладия(II) и меди(II), помимо которых для повышения активности получаемых катализаторов дополнительно вводятся различные лиганды. Повышения активности также можно достичь, изменяя структурно-адсорбционные и физико-химические свойства носителя путем термической, гидро- и кислотно-термальной обработки[3].

Целью данной работы являлось изучение продолжительности кислотно-термальной обработки на активность медно-палладиевого катализатора низкотемпературного окисления СО кислородом воздуха.

Природный клиноптилолит (П-Кл) Сокирницкого месторождения (Закарпатская обл., ТУ У 14.5-002922540.001-2001) имеет следующий химический состав (мас.%): SiO₂ – 71,5, Al₂O₃ – 13,1, Fe₂O₃ – 0,9, TiO₂ – 0,5, CaO – 3,44, MgO – 0,68, K₂O-Na₂O – 3,03; массовое соотношение SiO₂/Al₂O₃ составляет 5,5. Кислотно-модифицированный носитель получали кипячением 50 г П-Кл (фракция 0,5-1,0 мм) в 100 мл 3М азотной кислоты в течение 0,5; 1 и 3 часов с последующим отмыванием до отрицательной реакции на нитрат-ионы. Полученные образцы Н-Кл-0,5, Н-Кл-1 и Н-Кл-3 сушили до постоянной массы при 110 °С. На основе полученных носителей готовили медно-палладиевый катализатор по следующей методике: 10 г носителя импрегнировали водным раствором солей K₂PdCl₄, Cu(NO₃)₂ и KBr в заданном соотношении, оставляли в чашке Петри при комнатной температуре на 20-24 ч, после чего сушили в термошкафу при 110 °С до постоянной массы и охлаждали в эксикаторе.

Для изучения образцов носителей и катализаторов на их основе были использованы методы рентгенофазового анализа (РФА), инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопия), термогравиметрический анализ и кинетический метод.

Рентгенофазовый анализ образцов выполняли на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении ($\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$)), с графитовым монохроматором на вторичном пучке. Образцы после растирания в ступке помещали в стеклянную кювету с рабочим объемом $2 \times 1 \times 0,1 \text{ см}^3$ для регистрации дифрактограмм. Дифрактограммы измеряли в интервале углов $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$ с шагом $0,03^\circ$ и временем накопления 60 секунд в каждой точке.

ИК-спектры таблетированных образцов получали на приборе Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Frontier ($400\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$; разрешение 4 см^{-1}). Смесь в соотношении 1 мг вещества на 200 мг KBr прессовали под давлением 7 т/см^2 в течение 30 с.

Дериватограммы образцов получали на дериватографе Паулик Ф., Паулик Д. и Эрдей А. в температурном интервале $25\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$; скорость нагревания $10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$; масса образца $0,25 \text{ г}$.

Кинетику реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом изучали в проточной по газу термостатированной при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ установке. В реактор с неподвижным слоем катализатора подавалась с линейной скоростью ($4,2 \text{ см/с}$) газоздушная смесь (ГВС) с начальной концентрацией CO 300 мг/м^3 при постоянной относительной влажности ГВС 76% . Начальную (C_{CO}^{H}) и конечную (C_{CO}^{K}) концентрации CO определяли с помощью газоанализатора 621ЭХ04 («Аналитприбор», Украина) чувствительностью 2 мг/м^3 .

Скорость реакции рассчитывали по формуле:
$$W = \frac{w(C_{\text{CO}}^{\text{H}} - C_{\text{CO}}^{\text{K}})}{m_{\text{к}}}, \text{ моль/(\text{г}\cdot\text{с})}$$

где $w = 1,67 \cdot 10^{-2}$ – объемный расход ГВС, л/с; C_{CO}^{H} , C_{CO}^{K} – начальная и конечная концентрации CO, моль/л; $m_{\text{к}}$ – масса образца катализатора, г.

Опытное количество окисленного CO ($Q_{\text{оп}}$) определяли с учетом экспериментальной функции $\Delta C_{\text{CO}}^{\text{K}} - \tau$. Степень превращения CO в стационарном режиме ($\eta_{\text{ст}}$) и стехиометрический коэффициент (n) на моль Pd(II) ($Q_{\text{Pd(II)}}$) определяли по формулам:
$$\eta_{\text{ст}} = \frac{(C_{\text{CO}}^{\text{H}} - C_{\text{CO}}^{\text{K}})}{C_{\text{CO}}^{\text{H}}} \cdot 100, \%$$
 ;
$$n = Q_{\text{оп}}/Q_{\text{Pd(II)}}$$
.

Природный клиноптилолит идентифицирован по трем базовым отражениям для фазы клиноптилолита при $2\theta^\circ$ (d , Å) $9,865$ ($8,966$); $22,146$ ($3,963$) и $30,070$ ($2,972$). Дифрактограммы всех образцов П-Кл, Н-Кл и катализаторов Pd(II)-Cu(II)/S проанализированы по указанным трем базовым отражениям, принимая во внимание такие параметры: межплоскостное расстояние d , Å ; нормированная относительная интенсивность I_{N} и относительная кристалличность образцов (I_{R} , %), которую рассчитывали как отношение суммы относительных интенсивностей трех базовых отражений на дифрактограммах модифицированных образцов к сумме этих величин, найденных для П-Кл (табл1).

Расчеты показали, что величина I_{R} уменьшается в результате кислотно-термального модифицирования образцов клиноптилолита до 74% , что говорит об аморфизации образцов, а при закреплении палладия(II) и меди(II) на носителях П-Кл и Н-Кл-(0,5;1;3) изменяется в пределах $56\text{-}97 \%$. Данные о межплоскостных расстояниях для трех базовых отражений свидетельствуют о том, что наиболее чувствительным к структурным изменениям, происходящим при кислотной обработке и закреплении Pd(II) и Cu(II), является первое базовое отражение. При этом для образцов Н-Кл-0,5 и Pd(II)-Cu(II)/Н-Кл-0,5 положение первого пика на дифрактограмме практически не изменяется. Наблюдаемое для остальных катализаторов смещение первой линии в

область больших значений d указывает на расширение цеолитного каркаса, происходящее в результате локализации катионов Cu(II) и Pd(II) как в цеолитных каналах, так и между гранями кристаллитов. Таким образом, модифицирование клиноптилолита приводит к некоторым структурным изменениям без разрушения цеолитного каркаса, которые проявляются в изменении интенсивности базовых отражений и кристалличности образцов, смещении первой базовой линии.

Таблица 1 – Данные для расчета относительной кристалличности фазы клиноптилолита в образцах природного и химически модифицированного клиноптилолита

Образец	$d = 8,955 \text{ \AA}$ [4]		$d = 3,976 \text{ \AA}$ [4]		$d = 2,973 \text{ \AA}$ [4]		ΣI_N	$I_R, \%$	$\nu_{\text{ac Si-O}}, \text{ см}^{-1}$
	d	I_N	d	I_N	d	I_N			
П-Кл	8,959	622	3,963	705	2,970	335	1662	100	1063
Н-Кл-0,5	8,953	608	3,958	553	2,971	240	1401	84	1081
Н-Кл-1	8,916	1000	3,971	301	2,969	164	1465	88	1072
Н-Кл-3	8,976	716	3,963	369	2,978	179	1264	76	1074
$\text{Pd(II)-Cu(II)/П-Кл}$	8,971	1000	3,959	385	2,974	212	1597	96	1068
$\text{Pd(II)-Cu(II)/Н-Кл-0,5}$	8,961	378	3,966	285	2,978	122	785	56	1082
$\text{Pd(II)-Cu(II)/Н-Кл-1}$	9,016	875	3,970	398	2,980	160	1433	86	1072
$\text{Pd(II)-Cu(II)/Н-Кл-3}$	8,977	960	3,978	425	2,972	235	1620	97	1079

В ИК-спектрах образцов Н-Кл и $\text{Pd(II)-Cu(II)/Н-Кл}$ наиболее существенные изменения происходят в области асимметричных валентных колебаний структурного фрагмента Si-O (табл.1). Интенсивная широкая полоса сложной формы с максимумом при 1063 см^{-1} и плечом при 1206 см^{-1} для П-Кл после кислотно-термальной обработки клиноптилолита смещается в высокочастотную область, что обусловлено dealюминированием носителя. Изменения значений ν (см^{-1}) представлены следующим рядом: $\text{Н-Кл-0,5}(1081) > \text{Н-Кл-1}(1072) \approx \text{Н-Кл-3} > \text{П-Кл}(1063)$. Видно, что наибольшая степень dealюминирования отмечается уже после получасовой кислотно-термальной обработки клиноптилолита, с увеличением продолжительности кислотной обработки значение ν_{ac} несколько снижается, но остается выше, чем для П-Кл, что может свидетельствовать об установлении сложных равновесных процессов с участием Al , Si , ионов водорода [5,6]. В спектрах образцов, модифицированных ионами Pd(II) и Cu(II) , также наблюдается высокочастотный сдвиг асимметричных валентных колебаний Si-O , что свидетельствует о формировании поверхностных комплексов именно на указанных центрах.

О влиянии продолжительности кислотно-термального модифицирования природного клиноптилолита на активность палладий-медного катализатора в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом воздуха можно судить исходя из кинетических данных, представленных на рис.1. В том случае, когда в качестве носителя используется природный клиноптилолит, концентрация CO на выходе из реактора быстро достигает начальной, а количество окисленного монооксида углерода минимально. Ход процесса окисления CO кислородом в присутствии катализаторов $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr}$ на основе кислотно-термально модифицированного клиноптилолита резко изменяется: в течение 20 мин конечная концентрация CO уменьшается, а затем принимает постоянное значение. В зависимости от продолжительности кислотно-термальной обработки степень превращения CO составляет 83-87 %. В режиме стационарного окисления CO наилучший каталитический эффект достигается при использовании в качестве носителя Н-Кл-0,5 и Н-Кл-1, хотя во втором случае начальная скорость реакции ниже. При

дальнейшем увеличении продолжительности кислотно-термальной обработки начальная скорость реакции продолжает уменьшаться.

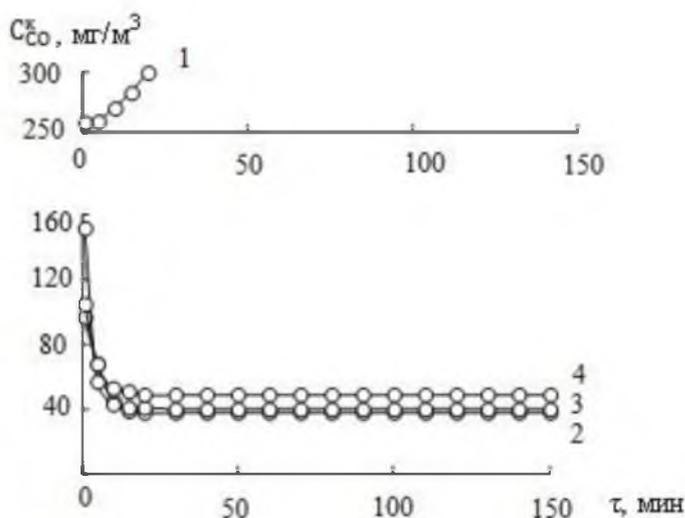


Рис.1 Изменение C_{CO}^k во времени при окислении CO кислородом в присутствии Pd(II)-Cu(II)-катализатора на природном (кривая 1) и кислотно-модифицированном (кривые 2-4) клиноптилолите: 1 – П-Кл; 2 – Н-Кл-0,5; 3 – Н-Кл-1; 4 – Н-Кл-3.

$C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$, $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^H = 300$ mg/m^3 ; $t = 20$ °C; $U=4,2$ см/с; $d_3=0,75$ мм.

Таким образом, было установлено, что наиболее активным катализатором окисления CO является $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/H-Kл-0,5$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lopes A.C., Martins P., Lanceros-Mendez S Aluminosilicate and aluminosilicate based polymer composites: Present status, applications and future trends // Progress in Surface Science. – 2014. – Vol. 89, Iss. 3–4. – Pp. 239-277.
2. Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen / T.L Rakitskaya., T.A. Kiose, V.O. Vasylechko, V.Ya Volkova., G.V. Gryshhouk // Chem. Metals Alloys. – 2011. – Vol. 4, N 3-4. – P. 213-218.
3. Закрепленные на активированном клиноптилолите галогенидные комплексы палладия(II) и меди(II) в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода / Т.Л.Ракитская, Т.А.Киосе, К.О.Голубчик, Л.П. Оексенко, Р.М. Длубвский // Вопросы химии и хим.технологии. – Т.3, №101. – С.66-72
4. Treacy M.N.J., Higgins J.B. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. – Amsterdam: Elsevier, 2001. – 586 с.
5. Природные цеолиты / Г.В. Цицишвили, Т.Г. Андроникашвили, Г.Н. Киров, Л.Д. Филозова. – М.: Химия, 1985. – 396 с.
6. Структура новых цеолитов наноматериалов и возможности их применения в газовой хроматографии / Г. П. Цинцкаладзе, Л. Г. Эприкашвили, Н. В. Пирцхалава [и др.]. // Химия, физика и технология поверхности. – 2011. – Т. 2, № 3. – С. 325–328.

ВПЛИВ ТРИВАЛОСТІ КИСЛОТНО-ТЕРМАЛЬНОЇ ОБРОБКИ КЛИНОПТИЛОЛІТУ НА АКТИВНІСТЬ НАНЕСЕНИХ Pd(II)-Cu(II)-КАТАЛИЗАТОРІВ В РЕАКЦІЇ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

Т.Л. Ракитська, Х.О. Голубчик, Т.О. Кіосе, А.Л. Кара, А.А. Эннан, Н.М. Абрамова

Вивчено вплив тривалості кислотно-термального модифікування клиноптилоліту на його фізико-хімічні та структурно-адсорбційні характеристики, а також каталітичні властивості закріплених на ньому паладій-купрум комплексів у реакції низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю. Встановлено, що найбільший каталітичний ефект досягається тоді, коли кислотно-термальне модифікування клиноптилоліту 3М HNO₃ триває 0,5 і 1 годину.

Ключові слова: клиноптилоліт, монооксид вуглецю, окиснення, каталізатор, паладій(II), купрум(II)

EFFECT OF TIME OF ACID-THERMAL TREATMENT OF CLINOPTILOLITE ON THE ACTIVITY OF SUPPORTED Pd(II)-Cu(II) CATALYSTS IN THE REACTION OF LOW-TEMPERATURE CARBON MONOXIDE OXIDATION

T. L. Rakitskaya, K. O. Golubchik, T. A. Kiose, A.L. Kara, A. A. Ennan, N. N. Abramova

The influence of time of acid-thermal treatment of clinoptilolite on physicochemical and structural-adsorption properties of its modified forms as well as on catalytic properties of palladium-copper complexes anchored on the modified clinoptilolite samples in the reaction of low-temperature carbon monoxide oxidation was investigated. The best catalytic effect has been found in the case of the clinoptilolite samples obtained as the result of acid-thermal treatment with 3M HNO₃ for 0.5 and 1 h.

Keywords: clinoptilolite, carbon monoxide, oxidation, catalyst, palladium(II), copper(II)

УДК 66.087:669.243.27

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВСКРЫТИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Агапова Л.Я., Абишева З.С., Килибаева С.К., Алтенова А.Н., Яхияева Ж.Е.,
Рузахунова Г.С., Байсакалова П.А.

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», г. Алматы,
Республика Казахстан

Отходы обработки и эксплуатации сложнелегированных жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС), содержащих до 9% рения, являются одним из наиболее перспективных видов вторичного рениевого сырья. Также представляет интерес извлечение других ценных цветных и редких металлов. Сложной проблемой является вскрытие крупных кусков отходов ЖНС. В работе представлены результаты исследований по электрохимическому вскрытию отходов ЖНС в виде кусков лома лопастей турбин. Изучен химический и фазовый состав отходов сплавов. Установлено, что при электрохимическом вскрытии отходов в сернокислом электролите (плотность тока 1000 А/м², температура 30°C) в раствор переходит около 90-100 % рения, свыше