

УДК 546.98:562:544.723.2–3:549.6

Т. О. Кіосе^{1,2}, Т. Л. Ракитська^{1,2}, А. С. Труба¹, А. А.-А. Еннан²,
О. С. Ракитський²

¹Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082,
Україна, E-mail: kiose@onu.edu.ua

²Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини,
вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082, Україна.

ВПЛИВ ДЕЯКИХ КАТАЛІТИЧНИХ ОТРУТ НА АКТИВНІСТЬ НАНЕСЕНИХ НА ВУГЛЕЦЕВИЙ МАТЕРІАЛ КУПРУМ-ПАЛАДІЄВИХ КОМПЛЕКСІВ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ КАРБОНУ КИСНЕМ ПОВІТРЯ

Досліджено адсорбційні властивості вуглецевого волокнистого матеріалу (ВВМ) та каталізатора окиснення монооксиду карбону Pd(II)-Cu(II)/ВВМ відносно парів води й діоксиду сульфуру, а також їх вплив на захисні властивості каталізатора. Встановлено, що зі збільшенням відносної вологості ГПС та кількості адсорбованого каталізатором Pd(II)-Cu(II)/ВВМ діоксиду сульфуру ступень конверсії монооксиду карбону суттєво знижується. Визначено, що, тільки при відносній вологості газоповітряної суміші, яка дорівнює 30% $C_{CO}^K < ГПК_{CO}$ (20 мг/м³).

Ключові слова: монооксид карбону, діоксид сульфуру, пари води, каталітичні отрути, вуглецеві матеріали, окиснення

Одна з ключових проблем гетерогенного каталізу полягає в деактивації каталізаторів. Класифікація деактивації відбувається за типом (хімічна, термічна та механічна) і за механізмом (отруєння, термічна деградація, газозфазні та твердофазні реакції, стирання/дроблення та інші) [1]. Отруєння каталізатора відбувається в результаті блокування (сильна хемосорбція) активних центрів молекулами реагентів, або продуктів, або домішок. Каталізатори низькотемпературного газозфазного окиснення монооксиду карбону киснем повітря, а саме оксидні, металеві та металокомплексні, втрачають свою активність під дією таких хімічних отрут як SO₂, H₂S, PH₃, H₂O [2]. У разі нанесених на різні носії металокомплексних каталізаторів Вакер-типу, а саме Pd(II)-Cu(II)/S (S – носії різного походження), дослідження впливу отрутих домішок на активність та захисну дію каталізаторів є актуальними, оскільки такі каталізатори використовуються в засобах індивідуального захисту органів дихання (СІЗОД) людини в середовищах, повітря яких насичене парами води та може бути забрудненим діоксидом сульфуру. В роботі [3] узагальнені результати дослідження впливу вологоємності та відносної вологості ГПС на активність каталізаторів окиснення СО складу Pd(II)-Cu(II)/S, в яких в якості носія були використані носії різного походження. Нами розроблено вискоєфективний каталізатор Вакер-типу, в якому носієм є вуглецевий волокнистий матеріал (ВВМ) [4]. Для такого каталізатора відсутні дослідження, щодо впливу каталітичних отрут, а саме SO₂ і H₂O, на його активність в реакції низькотемпературного окиснення СО киснем повітря.

Як носії, так і каталізатори на їх основі, мають різну спорідненість до молекул води, яку можна охарактеризувати за допомогою ізотерм адсорбції пари води. Дослідження адсорбції пари води вуглецевими волокнистими матеріалами та каталізаторами є поодинокими [5–7]. В зв'язку з цим накопичення адсорбційно-десорбційних результатів надасть можливість оптимізувати умови використання каталізаторів в ЗІЗОД.

Вуглецеві матеріали, а саме активоване вугілля та вуглецеві волокнисті матеріали, ефективно досліджуються та застосовуються для очистки відходящих газів різних підприємств, особливо теплостанцій, від діоксиду сульфуру [8–16]. Аналіз результатів показав, що для отримання ВВМ в якості прекурсорів використовують головним чином поліакрилонітрилові волокна (PAN), бітумні маси та ткане фенольне волокно, які піддають за певними технологіями активації, від умов яких залежить адсорбційна ємність ВВМ відносно діоксиду сульфуру [8, 10, 14, 15]. Для покращення адсорбційних властивостей ВВМ модифікують розчином аміаку методом імпрегнування [11, 13]. З кінетичної точки зору типовим є профіль функції $C_{\text{SO}_2}^k - \tau$, коли впродовж деякого часу на виході з реактору концентрація SO_2 не фіксується, а далі після проскоку наростає $C_{\text{SO}_2}^k$ та досягає початкову концентрацію діоксиду сульфуру [9, 12]. Час захисної дії зразків коливається в межах 50–75 хвилин і залежить від концентрації SO_2 , температури, вологості повітря та наявності інших домішок [8, 12, 14]. В деяких випадках за умови наявності в ГПС кисню та парів води, а також температури 30 °С, адсорбція діоксиду сульфуру зразком ВВМ здійснюється зі встановленням стаціонарного режиму, в якому концентрація SO_2 перевищує ГПК (10 мг/м³).

З наведених результатів випливає, що зовсім обмежені дані про використання ВВМ, прекурсором якого є целюлоза, або гідратцелюлоза. Відсутні дані про взаємодію діоксиду сульфуру з нанесеними на ВВМ каталітичними композиціями, що є активними в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря.

Мета роботи – дослідити адсорбційні властивості вуглецевого волокнистого матеріалу та каталізатора окиснення монооксиду карбона Pd(II)-Cu(II)/ВВМ відносно парів води й діоксиду сульфуру, а також їх вплив на захисні властивості каталізатора.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Матеріали. В роботі в якості носія базових складових каталізатора Вакер-типу окиснення CO, а саме K_2PdCl_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ і KBr, використовували нетканий вуглецевий волокнистий матеріал Карбопон В-Актив-200–65-А (ВВМ), прекурсором якого була гідратцелюлоза. В табл. 1 узагальнені технічні характеристики ВВМ, які надав постачальник «СвітлогорськХімволокно» та наші власні дані.

Зразок попередньо сушили при температурі 110 °С до сталої маси. Носій масою 2 г імпрегнували за вологоємністю водно-спиртовим розчином, що містить у заданих співвідношеннях прекурсор паладію та купруму у вигляді K_2PdCl_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ та допоміжний компонент KBr. Далі за текстом каталізатор умовно позначали Pd(II)-Cu(II)/ВВМ. Вологу масу витримували в закритій чашці Петрі за

умови 20–25 °С протягом 20–24 годин, потім сушили в термошафі в повітряному середовищі при 110 °С до сталої маси. Зразки охолоджували в ексікаторі до кімнатної температури. В дослідженнях використовували каталізатор із сталим складом, моль/г: $C_{Pd(II)} = 1,7 \cdot 10^{-4}$; $C_{Cu(II)} = 4,68 \cdot 10^{-4}$; $C_{Br^-} = 6,0 \cdot 10^{-4}$.

Таблиця 1

Технічні характеристики нетканого ВВМ Карбопон

Table 1

Technical characteristics of nonwoven CFM Carboпон

Показник	Значення
Поверхнева щільність, г/м ²	145
Об'ємна густина, г/дм ³	81
Товщина, мм	1,9
Адсорбційна активність по МБ*, мг/г	370
Граничний обсяг сорбційного простору по парам бензолу, см ³ /г	0,56
Масова частка золи, %	3,4
**Величина питомої поверхні по N ₂ , м ² /г	1029
**рН суспензії	7,63

МБ* – метиленовий блакитний, ** – власні результати

Методи та техніка дослідження. Електронно-мікроскопічні дослідження морфології та визначення локального складу проводилися методом електронно-зондового мікроаналізу на сканівному електронному мікроскопі JSM-6390LV з енергодисперсійним спектрометром (AZtechEnergy X-maxⁿ 50). Роздільна здатність мікроскопу становила 10 нм. Система EDS мікроаналізу дозволяє проводити аналіз елементного складу матеріалів з енергетичною роздільною здатністю – 127 eV за K_a-лінією мангану. Елементи, що аналізуються – від ⁴Be до ⁹⁴Pu. Дослідження проводилися при прискорюючій напрузі U=15 kV. Локальність аналізу становила 1–5 мкм. Для кількісного аналізу використовувалася корекція матричних ефектів методом XPP (розширений метод Pouchou/Pichoir), що дозволяє визначати хімічний склад з точністю 0,1 мас.%. За допомогою цього методу виконано якісний (спектри) та кількісний аналіз хімічного складу.

Адсорбцію десорбцію парів води зразками ВВМ та Pd(II)-Cu(II)/ВВМ досліджували в термостатованій при 20 °С вакуумній установці із кварцовими пружинними вагами Мак Бена-Бакра [17, 18].

ГПС із визначеною концентрацією СО отримували шляхом розведення концентрованого газу (98–99 об.% СО) очищеним за допомогою фільтрів, заповнених фільтруючим матеріалом ФП і активованим вугіллям марки СКН-К, повітрям до необхідної концентрації – 300 мг/м³. Початкову (C_{CO}^n) і кінцеву

(C_{CO}^K) концентрації монооксиду карбону визначали за допомогою газоаналізатора 621ЭХ04 («Аналітприлад», Україна) чутливістю 2 мг/м³.

Швидкість реакції розраховували за формулою:

$$W = \frac{\omega(C_{CO}^n - C_{CO}^K)}{m_{ef}}, \text{ моль/(г·с)} \quad (1)$$

де $\omega = 1,67 \cdot 10^{-2}$ – об'ємна витрата, л/с; C_{CO}^n , C_{CO}^K – початкова та кінцева концентрації СО, моль/л; m_{ef} – ефективна маса зразка каталізатора, г, що припадає на діаметр робочої зони алонжа.

Ступінь перетворення СО у стаціонарному режимі ($h_{ст}$) та стехіометричний коефіцієнт (n) визначали за формулами:

$$\eta_{ст} = \frac{(C_{CO}^n - C_{CO}^K)}{C_{CO}^n} \cdot 100, \% \quad (2)$$

$$n = Q_{досл} / Q_{Pd(II)} \quad (3)$$

ГПС, що містить SO₂ у концентрації 150 мг/м³, отримували шляхом змішування потоків очищеного повітря і SO₂ в змішувачі. Початкову ($C_{SO_2}^n$) та кінцеву ($C_{SO_2}^K$) концентрації діоксиду сульфуру визначали за допомогою газоаналізатора 667ЭХ08 («Аналітприлад», Україна), чутливість якого – 2 мг/м³; час встановлення концентрації не більш 60 с.

Для оцінки захисних властивостей каталітичних композицій використовували показники: t_0 – період часу, протягом якого на кінетичній кривій $C_{SO_2}^n = 0$; $\tau_{ГПК}$ – час захисної дії, тобто час досягнення ГПК.

Константу швидкості реакції першого порядку ($k_{1/2}$) за часом напівперетворення ($t_{1/2}$) діоксиду сульфуру розраховували за формулою:

$$k_{1/2} = \frac{0,69}{\tau_{1/2}} \quad (4)$$

Дослідну кількість газів СО та SO₂ ($Q_{досл}$), що прореагували визначали з урахуванням експериментальної функції $\Delta_{SO_2} - \tau$.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Морфологія. Елементний склад

На рис. 1 представлена морфологія поверхні (Карбопон), яка є типовою для вуглецевих волокнистих матеріалів [19–20]. На окремих волокнах спостерігаються домішки, які належать продуктам розкладання різних добавок, що використовують в технології ВВМ. Це можуть бути, наприклад, кремнійорганічні сполуки для структуризації волокна. Наявність домішок добре видно на рис. 1б при збільшенні зображення в 10 000 разів. Треба зазначити, що домішки розподіляються нерівномірно.

Рис. 1в містить зображення ділянки поверхні волокна з мінімальним вмістом домішок. Видно, що поверхня ВВМ в процесі активації (обробка при високій температурі сумішшю H₂O+CO₂) зазнає ерозії – утворюються різного розміру та гли-

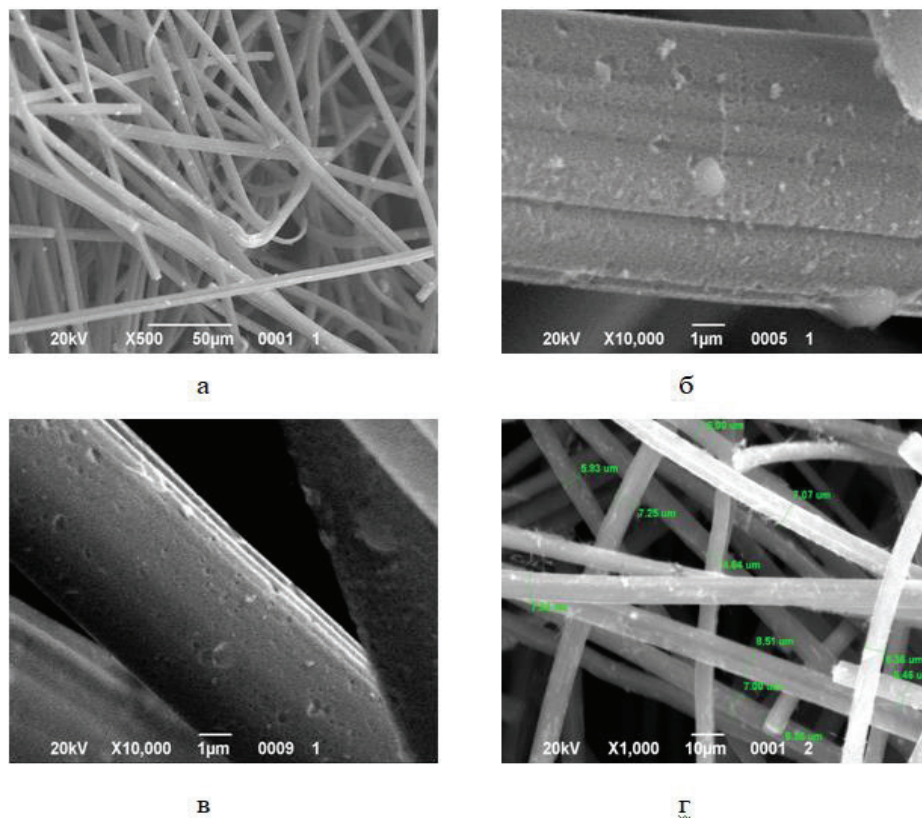


Рис. 1. СЕМ-зображення ВВМ: загальний вид (а); різні ділянки (б, в); розміри волокон (г).

Fig. 1. SEM image of CFM-II (Carbopon): general view (a); different areas (б, в); fiber sizes (г).

бини каверни. Із рис. 1г видно, що ширина окремих волокон лежить в інтервалі 4,6–8,5 мкм.

На рис. 2 наведені СЕМ-зображення поверхні каталізатора Pd(II)-Cu(II)/ВВМ (Карбопон). Видно, що при нанесенні компонентів каталізатора волокна не втрачають свою форму (а). Поверхня волокон нерівномірно вкрита домішками (б, в).

У разі каталізатора (рис. 2б, в) ерозія волокон зросла й на поверхні видно дуже маленькі агломерати, які формуються кристалітами фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. На вуглецевій поверхні відбувається відновлення паладію(II), але агломератів $[\text{Pd}^0]$ не спостерігається, що узгоджується з даними [21].

На рис. 3 показані позиції локального аналізу елементного складу вуглецевого матеріалу Карбопон. Результати двох спектрів 1 і 2 (табл. 2) свідчать про наступне. Вуглецевий матеріал в цілому характеризується високим вмістом вуглецю та кисню, але їх розподіл є неоднорідним. Так, наприклад, вміст кисню у першому спектрі майже у 2,5 рази вище, ніж у другому спектрі. Це може свідчити про збіль-

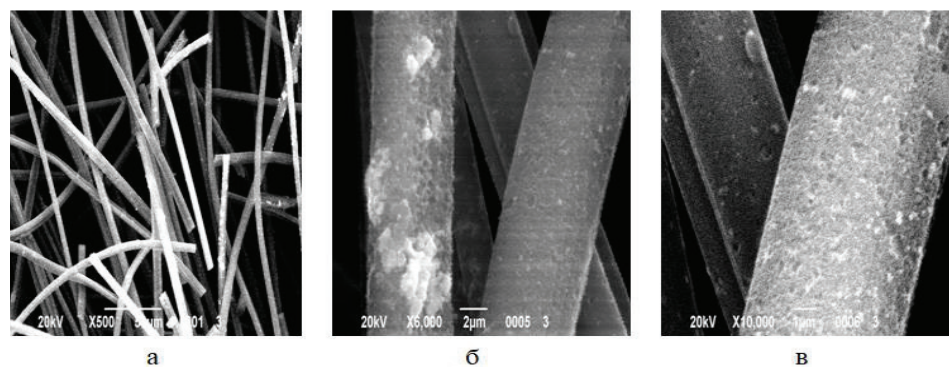


Рис. 2. СЕМ-зображення поверхні каталізатора Pd(II)-Cu(II)/BBM: загальний вид (а); окремі ділянки (б, в).

Fig. 2. SEM image of the catalyst Pd(II)-Cu(II)/CFM surface: general view (a); different areas (б, в).

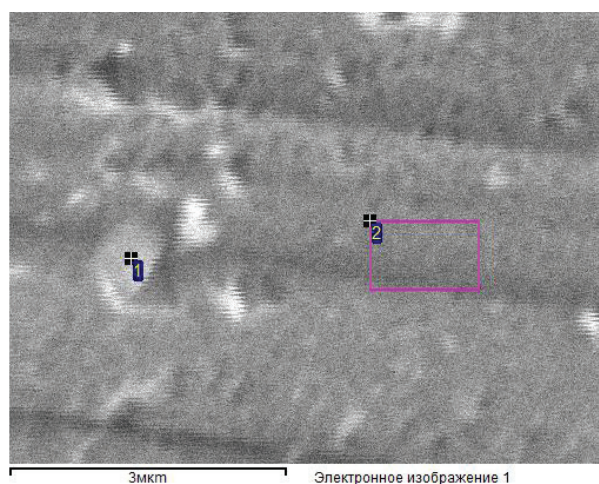


Рис. 3. Позиції локального аналізу BBM

Fig. 3. Positions of local analysis of CFM

шення кисеньвмісних функціональних груп BBM та наявність кремнійорганічних домішок, які визначаються в ІЧ-спектрах зразків по валентним коливанням Si-OC. До того ж вміст силіцію у спектрі 1 також більше, ніж в спектрі 2. Вміст інших мінеральних домішок коливається в межах 0,03–1,32 мас%.

За даними [22] зразок карбону містить вуглецю 76,7 мас%, а кисню 18,1 мас% (табл. 3). Нажаль, в роботі немає інформації про метод аналізу. В порівнянні з нашими даними це є близький до усередненого результату.

Таблиця 2

Результати елементного аналізу (мас%) BBM

Table 2

The results of elemental analysis (mass%) of CFM

Спектр	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Zn	Всього
1	63,37	32,54	1,27	0,05	0,03	2,22	0,04	0,06	0,24	100,00
2	83,07	14,63	1,32	-	-	0,80	0,11	0,08	-	100,00
Спектр	C	O	H	N	Al	Si	S	Ca	Zn	Всього
Карбон [22]	76,7	18,10	4,60	0,60	-	-	-	-	-	

На рис. 4 показані позиції локального елементного аналізу каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/BBM$. Результати двох спектрів (табл. 3) свідчать про: нерівномірний розподіл купруму. Вміст паладію та броду в двох точках майже не змінюється.

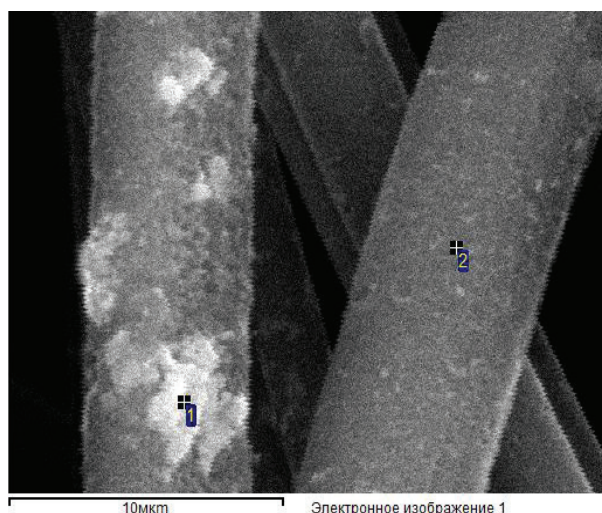


Рис. 4. Позиції локального аналізу каталізатора Pd(II)-Cu(II)/BBM.

Fig. 4. Positions of local catalyst Pd(II)-Cu(II)/ CFM analysis.

Таблиця 3

Результати елементного аналізу (мас%) каталізатора Pd(II)-Cu(II)/BBM

Table 3

The results of elemental analysis (mass%) of Pd(II)-Cu(II)/BBM catalyst

Спектр	C	N	O	Na	Si	Cl	K	Cu	Br	Pd	Всього
1	52,77	3,40	14,65	0,42	1,20	6,45	8,35	2,11	8,18	2,47	100
2	64,21	3,02	14,13	-	0,59	2,02	3,57	1,29	8,61	2,56	100

3.2. Адсорбція парів води

На рис. 5 представлені ізоТЕРМИ адсорбції-десорбції пари води зразками вихідного ВВМ та каталізатора Pd(II)-Cu(II)/ВВМ.

У відповідності з класифікацією [23] ізоТЕРМИ адсорбції віднесені до IV типу, якій характеризується різким збільшенням величини адсорбції за умови $p/p_s > 0,8$. Для каталізатора встановлено не тільки різке підвищення величини сорбції при $p/p_s > 0,86$, але й різке зростання величини максимальної адсорбції, яка майже в 3 рази перевищує результат для носія ВВМ. Цей результат свідчить про зростання гідрофільності поверхні каталізатора та може опосередковано вказувати на наявність нанокластерів паладію. За даними авторів [24] зразки, що містять нанокластери паладію на силікаті, або цеоліті, мають значно вищу величину максимальної адсорбції парів води, ніж відповідні носії.

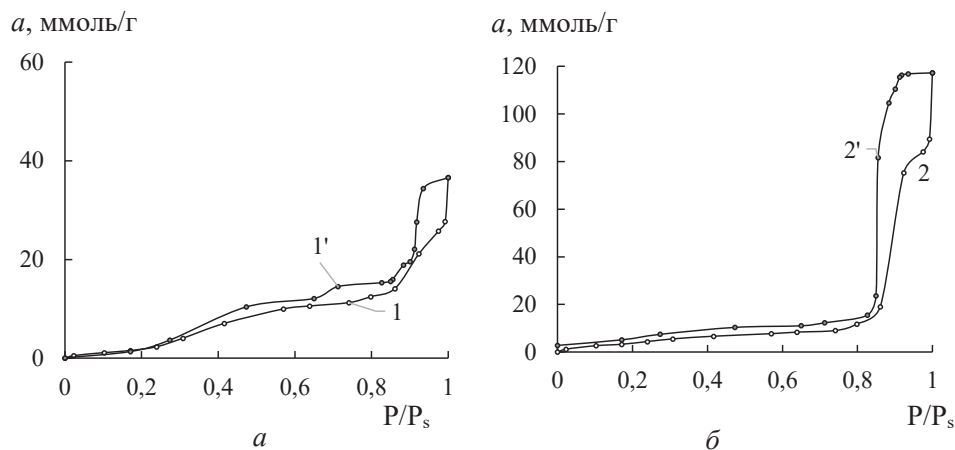


Рис. 5. ІзоТЕРМИ адсорбції (1, 2) – десорбції (1', 2') парів води зразками ВВМ (а) та Pd(II)-Cu(II)/ВВМ (б) при температурі 20 °С

Fig. 5. Adsorption isotherms (1, 2) – desorption (1', 2') water vapor with samples CFM (a) and Pd(II)-Cu(II)/CFM (b) at temperature 20 °C

Десорбційна гілка ізоТЕРМИ характеризується петлею гістерези, яка належить до типу H3, та поширюється в області значень p/p_s від 1,0 до 0,3 для носія (рис. 5а) та є незамкненою у разі каталізатора (рис. 5 б). Останнє підтверджує незворотну взаємодію компонентів каталізатора з адсорбованими молекулами води та утворення за нашими даними фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (матеріали на стадії публікації). Плато на десорбційних гілках ізоТЕРМ адсорбції парів води при високих p/p_s характерні для мікропористих зразків [25], якими є ВВМ та каталізатор на його основі.

3.3. Адсорбція діоксиду сульфуру зразками ВВМ та Pd(II)-Cu(II)/ВВМ

На рис. 6. представлені профілі кінетичних кривих, що характеризують зміну $C_{\text{SO}_2}^k$ у часі при поглинанні діоксиду сульфуру вихідним зразком ВВМ (крива 1) та каталізатором Pd(II)-Cu(II)/ВВМ . У двох випадках спостерігаємо типову кінетику – наявність ділянки, яка відповідає досягненню ППК_{SO_2} (10 мг/м^3). Час захисної дії зростає від 20 хв для ВВМ і до 280 хвилин для каталізатора, що вказує на участь Pd(II) і Cu(II) в реакції з діоксидом сульфуру, але як і у разі ВВМ, стаціонарний режим не встановлюється та через деякий час вихідна концентрація SO_2 дорівнює початковій (150 мг/м^3).

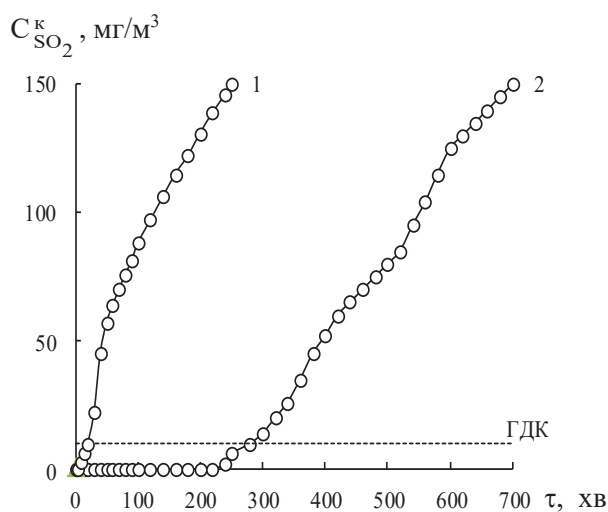


Рис. 6. Зміна $C_{\text{SO}_2}^k$ у часі при поглинанні SO_2 з газоповітряної суміші зразками ВВМ (крива 1) та каталізатора Pd(II)-Cu(II)/ВВМ (крива 2).

Fig. 6. Change of $C_{\text{SO}_2}^k$ in time when absorbing SO_2 from the gas mixture with samples CFM (curve 1) and catalyst Pd(II)-Cu(II)/CFM (curve 2).

3.4. Вплив відносної вологості ГПС на активність каталізатора Pd(II)-Cu(II)/ВВМ окиснення монооксиду карбону

Каталізатор Pd(II)-Cu(II)/ВВМ тестували в реакції окиснення монооксиду карбону при різній відносній вологості ГПС, яку досягали шляхом пропускання газоповітряного потоку через сухий силікагель (30%), розчин NaCl (65%) та дистильовану воду (90%). Кінетика окиснення CO киснем в присутності каталізатора при різній вологості ГПС представлена графіком в координатах $C_{\text{CO}}^k - \tau$ на рис. 7. Розрахункові дані узагальнені у табл. 4. Зі зростанням відносної вологості ГПС профіль кінетичних кривих не змінюється та є характерним для каталітичного окиснення монооксиду карбону. Втім кінетичні (W_p , $W_{\text{ст}}$, C_{CO}^k , $\eta_{\text{ст}}$) та стехіометричні ($Q_{\text{досл}}$, n) характеристики реакції суттєво змінюються. Показовим є підвищення

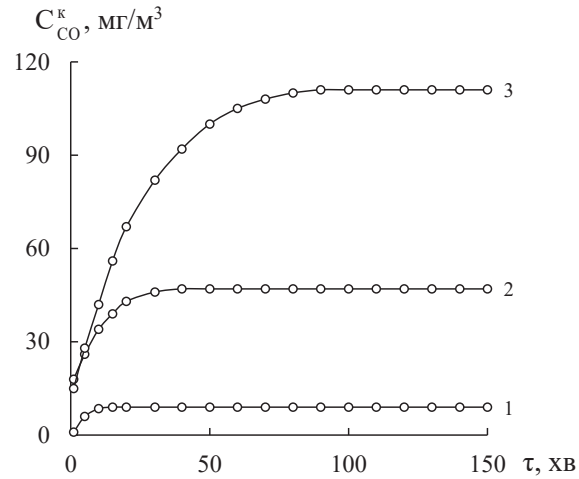


Рис. 7. Зміна C_{CO}^k у часі в присутності 4-х шарового каталізатора Pd(II)-Cu(II)/BBM при варіюванні відносної вологості (φ),%: 1–30; 2–65; 3–90

$C_{SO_2}^n = 300 \text{ мг/м}^3$; $U = 2,1 \text{ см/с}$; $m_{ef} = 0,68 \text{ г}$; $\tau = 0,36 \text{ с}$

Fig. 7. Change of C_{CO}^f in time in the presence of a 4-layer catalyst Pd(II)-Cu(II)/CFM when varying the relative humidity (φ),%: 1–30; 2–65; 3–90

$C_{CO}^{in} = 300 \text{ mg/m}^3$; $U = 2,1 \text{ sm/sec}$; $m_{ef} = 0,68 \text{ g}$; $\tau = 0,36 \text{ sec}$

Таблиця 4

Результати тестування зразків Pd(II)-Cu(II)/BBM в реакції окиснення CO киснем за умови різної відносної вологості повітря

$C_{SO_2}^n = 300 \text{ мг/м}^3$; $U = 2,1 \text{ см/с}$; $m_{ef} = 0,68 \text{ г}$; $t_{ef} = 0,36 \text{ с}$

Table 4

The results of testing samples of Pd(II)-Cu(II)/CFM in the oxidation reaction of CO with oxygen under conditions of different relative humidity

$C_{CO}^{in} = 300 \text{ mg/m}^3$; $U = 2,1 \text{ sm/sec}$; $m_{ef} = 0,68 \text{ g}$; $t_{ef} = 0,36 \text{ sec}$

Відносна вологість ГПС, %	а, ммоль/г	W·107, моль/(г·с)		$C_{SO_2}^k$ мг/м ³	η ст, %	Qдосл·10 ⁴ , моль CO	n
		W _п	W _{ст}				
30	5,50	2,64	2,57	9	97	15,0	17,9
65	8,36	2,50	2,23	47	84	13,1	15,6
90	75,30	2,50	1,67	111	63	10,3	12,3

C_{CO}^k в стаціонарному режимі з 9 до 111 мг/м³, тобто тільки за умови $j = 30\% C_{CO}^k < ГПК_{CO}$ (20 мг/м³). З урахуванням ізотерм адсорбції парів води зразком каталізатора Pd(II)-Cu(II)/BBM (рис. 5) визначили величину адсорбції (a , ммоль/г) при заданих значеннях відносної вологості ГПС. Видно, що за умови відносної вологості 30% каталізатор адсорбує 5,5 ммоль/г води та забезпечує високу ступень конверсії моно оксиду карбону. Ці результати корелюють з даними щодо впливу відносної вологості ГПС на активність каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/S ($\bar{S}$ – трепел, кліноптилоліт) окиснення СО киснем повітря [3].

3.5. Вплив діоксиду сульфуру на активність каталізатора Pd(II)-Cu(II)/BBM окиснення монооксиду карбону

Аналіз профілю кінетичної кривої поглинання SO₂ каталізатором Pd(II)-Cu(II)/BBM (рис. 6) дає наступні висновки: протягом 3,5 годин відбувається повне поглинання SO₂ ($C_{SO_2}^k = 0$); через 4 години $C_{SO_2}^k = ГПК$ (10 мг/м³); напівперетворення SO₂ ($C_{SO_2}^k = 75$ мг/м³) досягається через 8 годин, а через 12 годин $C_{SO_2}^k = C_{SO_2}^n$. Саме проміжки часу 4, 8, 12 були визначені для затруєння каталізатора діоксидом сульфуру. Потім затруєні зразки тестували в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря. Результати тестування зразків каталізатора представлені на рис. 8 та узагальнені у табл. 5. Із кінетичних досліджень видно, що затруєння каталізатора (рис. 8, криві 2–4) не порушує каталітичний процес – встановлюється стаціонарний режим, але на відміну від контрольного зразка змінюється перебіг реакції на початковому етапі – впродовж приблизно 50 хв вихідна концентрація СО знижується та досягає стаціонарної. Із збільшенням кількості поглиненого діоксиду сульфуру (Q_{SO_2}) ступінь конверсії монооксиду карбону знижується та особливо різко при поглинанні $10,3 \cdot 10^{-4}$ моль SO₂.

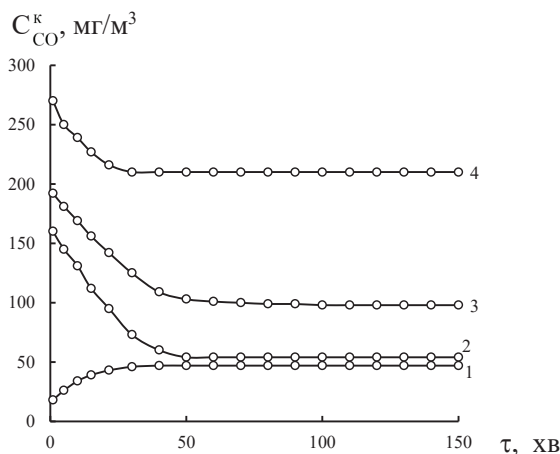


Рис. 8. Зміна C_{CO}^k у часі при окисненні монооксиду вуглецю у присутності каталізатора Pd(II)-Cu(II)/BBM, який попередньо поглинув діоксид сульфуру:
 $Q_{SO_2} \cdot 10^4$, моль: 1–0; 2–5,6; 3–9,1; 4–10,3

Fig. 8. Change of C_{CO}^k in time during the oxidation of carbon monoxide in the presence of a catalyst Pd(II)-Cu(II)/BBM, which has previously absorbed sulfur dioxide:
 $Q_{SO_2} \cdot 10^4$, mol: 1–0; 2–5,6; 3–9,1; 4–10,3

Таблиця 5

Вплив кількості адсорбованого SO_2 (Q_{SO_2}) на активність каталізатора Pd(II)-Cu(II)/BBM $C_{\text{SO}_2}^{\text{н}} = 300 \text{ мг/м}^3$; $U = 2,1 \text{ см/с}$; $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $\varphi = 65\%$, $m_{\text{ef}} = 0,68 \text{ г}$; $\tau = 0,36 \text{ с}$

Table 5

Influence of the amount adsorbed SO_2 (Q_{SO_2}) on the catalytic activity Pd(II)-Cu(II)/CEF $C_{\text{CO}}^{\text{н}} = 300 \text{ мг/м}^3$; $U = 2,1 \text{ см/с}$; $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $\varphi = 65\%$, $m_{\text{ef}} = 0,68 \text{ г}$

Тривалість затруєння каталізатора, год.	$Q_{\text{експ}}^{\text{н}}$, мг SO_2	$Q_{\text{SO}_2} \cdot 10^4$, моль	$C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$, мг/м ³ (стаціонарний режим)	$\eta_{\text{кр}}$, %
Контрольний зразок	0	0	47	84
4	36,4	5,6	55	82
8	58,2	9,1	98	67
12	65,9	10,3	217	28

Отримані результати, щодо впливу відносної вологості ГПС та кількості адсорбованого каталізатором SO_2 на активність Pd(II)-Cu(II)/BBM каталізатора, свідчать про суттєве зниження ступеня конверсії монооксиду карбону. В зв'язку з цим у разі використання такого каталізатора, наприклад, в засобах захисту органів дихання від CO, слід передбачити попередню стадію поглинання вологи та діоксиду сульфору.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Argyle M.D., Calvin H.B. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: a review // Catalysts. – 2015. – Vol. 5, N1. – P. 145–269. <https://doi.org/10.3390/catal5010145>
2. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – О.: Экология, 2005. – 191 с.
3. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S., Ennan A.A. Effect of water on activity and protective properties of catalysts used in respiratory protective equipment // Handbook of Research on Water Sciences and Society. IGI Global. – 2022. – P. 469–499. <https://doi.org/10.4018/978-1-7998-7356-3.ch021>
4. Патент України на корисну модель 149638, МПК B01J 23/44, B01J 23/72. Спосіб отримання каталізатора для очистки повітря від монооксиду карбону. / Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Еннан А.А., Труба А.С., Кіосе Т.М. – № u202103673; заявл. 25.06.2021, опубл. 24.11.2021. Бюл. № 47.
5. Hall P.G., Gittins P.M., Winn J.M., Robertson J. Sorption of phosphine by activated carbon cloth and the effects of impregnation with silver and copper nitrates and the presence of water // Carbon. – 1985. – Vol. 23, N4. – P. 353–371.
6. Ракитская Т.Л., Литвинская В.В., Абрамова Н.Н., Редько Т.Д., Попова Н.А. Влияние адсорбционно-структурных характеристик волокнистого материала на активность катализатора окисления фосфина // Журн. Прик. Химии. – 1987. – Т. 60, № 6. – С. 1415–1417.
7. Ракитская Т.Л., Эннан А.А. Фосфин. Физико-химические свойства и практические аспекты улавливания. – О.: Астропринт, 2012. – 208 с.
8. Ling L., Li K., Liu L., Miyamoto S., Korai Y., Kawano S., Mochida I. Removal of SO_2 over ethylene tar pitch and cellulose based activated carbon fibers // Carbon. – 1999. – Vol. 37, N3. – P. 499–504. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00219-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00219-X)
9. Martin C., Perrard A., Joly J.P., Gaillard F., Delecroix V. Dynamic adsorption on activated carbons of SO_2 traces in air: I. Adsorption capacities // Carbon. – 2002. – Vol. 40, N12. – P. 2235–2246. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00108-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00108-2)

10. Davini P. Flue gas desulphurization by activated carbon fibers obtained from polyacrylonitrile by-product // Carbon. – 2003. – Vol. 41, N2. – P. 277–284. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00282-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00282-8)
11. Li K., Ling L., Lu C., Qiao W., Liu Z., Liu L., Mochida I. Catalytic removal of SO₂ over ammonia-activated carbon fibers // Carbon. – 2001. – Vol. 39, N12. – P. 1803–1808. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00320-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00320-1)
12. Gaur V., Asthana R., Verma N. Removal of SO₂ by activated carbon fibers in the presence of O₂ and H₂O // Carbon. – 2006. – Vol. 44, N1. – P. 46–60. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.07.012>
13. Xu L., Guo J., Jin F., Zeng H. Removal of SO₂ from O₂-containing flue gas by activated carbon fiber (ACF) impregnated with NH₃ // Chemosphere. – 2006. – Vol. 62, N5. – P. 823–826. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.070>
14. Mochida I., Korai Y., Shirahama M., Kawano S., Hada T., Seo Y., Yasutake A. Removal of SO_x and NO_x over activated carbon fibers // Carbon. – 2000. – Vol. 38, N2. – P. 227–239. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00179-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00179-7)
15. Mangun C.L., DeBarr J.A., Economy J. Adsorption of sulfur dioxide on ammonia-treated activated carbon fibers // Carbon. – 2001. – Vol. 39, N11. – P. 1689–1696. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00300-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00300-6)
16. Mochida I., Kuroda K., Kawano S., Matsumura Y., Yoshikawa M., Grulke E., Andrews R. Kinetic study of the continuous removal of SO_x using polyacrylonitrile-based activated carbon fibres: 2. Kinetic model // Fuel. – 1997. – Vol. 76, N6. – P. 537–541. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00020-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00020-3)
17. Rakitskaya T., Kiose T., Golubchik K., Baumer V., Volkova V. Effect of both the phase composition and modification methods on structural-adsorption parameters of dispersed silicas // Colloids and Interfaces. – 2019. – Vol. 3, N1. – P. 8. <https://doi.org/10.3390/colloids3010001>
18. Kurmach M.M., Tsyryn N.N., Eroshenko A.V., Shvets O.V., Chernenko Z.V., Yaremov P.S., Davydovskiy L.S., Bisys S.P., Zhuchenko A.M., Melnichenko G.M., Kolotilov S.V. Influence of the Structure of Hydrophobic Porous Silica Materials of SBA-15 Type and Polymethylsiloxane Derivatives on the Value of Water Intrusion Pressure // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2021. – Vol. 57, N2. – P. 134–140. <https://doi.org/10.1007/s11237-021-09682-6>
19. Климух А.И., Обвинцева Л.А., Кучаев В.Л., Шенелев А.Д., Садовская Н.В., Томашипольский Ю.Я., Козлова Н.В., Аветисов А.К. Взаимодействие озона с микроволоконистыми материалами // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2008. – Т. 52, № 5. – С. 102–111.
20. Martin-Gullon I., Andrews R., Jagtoyen M., Derbyshire F. PAN-based activated carbon fiber composites for sulfur dioxide conversion: influence of fiber activation method // Fuel. – 2001. – Vol. 80, N7. – P. 969–977. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00186-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00186-1)
21. Симонова С.А., Щукарев А.В., Лысенко А.А., Гребенников С.Ф., Асташкина О.В. Адсорбция хлоро-комплексов палладия, платины и золота углеродными волокнами различной структуры // Химические волокна. – 2008. – № 4. – С. 1–7.
22. Радкевич В.З., Сенько Т.Л., Хаминец С.Г., Вильсон К., Егизаров Ю.Г. Каталитические системы на основе углеродных носителей для низкотемпературного окисления СО // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49, № 4. – С. 570–576.
23. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, surface area and porosity. Vol. 86, N10. – London, 1982. – P. 957. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19820861019>
24. Туров В.В., Гунько В.М., Петін А.Ю., Горбик П.П., Борисенко М.В., Барвінченко В.М., Тарасенко Ю.О. Спільна адсорбція водню та води в наноструктурованих матеріалах за даними ¹H ЯМР-спектроскопії // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2010. – Т. 8, № 1. – С. 153–175. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/72474>
25. Гузенко Н.В., Лодевик П., Ласло К., Томмас М. Особливості адсорбції парів води на мікро- і мезопористих активованих вугіллях // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2019. – Т. 10, № 1. – С. 22–37. <https://doi.org/10.15407/hftp10.01.022>

Стаття надійшла до редакції 03.08.2022

T. O. Kiose^{1,2}, A. S. Truba¹, T. L. Rakitskaya^{1,2}, A. A.-A. Ennan²,
O. S. Rakitskiy²

¹I. I. Mechnikov Odessa National University, st. Dvoryanskaya, 2, Odessa, Ukraine, 65082,
E-mail: kiose@onu.edu.ua

²Physico-Chemical Institute for the Protection of the Environment and Human of MES of
Ukraine and NAS of Ukraine, st. Preobrazhenskaya 3, Odessa, 65082, Ukraine

EFFECT OF CERTAIN CATALYTIC POISONS ON THE ACTIVITY OF CUPRUM-PALADIUM COMPLEXES APPLIED ON CARBON MATERIAL IN THE REACTION IN THE REACTION OF CARBON MONOXIDE OXIDATION BY AIR OXYGEN

Oxide and metal complex catalysts for low-temperature gas-phase oxidation of carbon monoxide by air oxygen lose their activity under the action of chemical poisons such as SO₂, H₂S, PH₃, H₂O. We have developed a highly efficient Wacker-type catalyst in which the carrier is a carbon fiber material (CFM), the precursor of which was cellulose hydrate. For such a catalyst, there are no studies on the effect of catalytic poisons, namely SO₂ and H₂O, on its activity in the reaction of low-temperature oxidation of CO with oxygen. The morphology, elemental composition and adsorption properties of carbon fiber material and carbon monoxide oxidation catalyst are investigated. Pd(II)-Cu(II)/CFM relative to water vapor and sulfur dioxide, as well as their effect on the protective properties of the catalyst. SEM studies (scanning electron microscope) confirmed the morphology typical of CFM and found very small agglomerates in the case of the catalyst, which are formed by paratacamite Cu₂(OH)₃Cl crystallites caused by oxidation of the carbon surface by palladium (II). When applying the catalyst components, the fibers do not lose their shape, but the surface of the fibers is unevenly covered with impurities. Palladium (II) is reduced by a carbon surface by about 10%, agglomerates [Pd]_n are not observed, while fiber erosion increases and very small agglomerates are formed on the surface, which are formed by Cu₂(OH)₃Cl phase crystallites. Carbon material is generally characterized by a high content of carbon and oxygen, but their distribution is heterogeneous. In the analysis of adsorption isotherms, which are classified as type IV, it was found that CFM and the catalyst based on it belong to the microporous samples. It is proved that only at the relative humidity of the gas-air mixture, which is equal to 30% C < MPC_{SO₂} (20 mg/m³). Catalyst poisoning does not disrupt the catalytic process, but with increasing amount of absorbed sulfur dioxide (Q_{SO₂}) the degree of conversion of carbon monoxide decreases and especially sharply at the absorption of 10.3·10⁻⁴ mol SO₂. Thus, the results obtained on the effect of relative humidity and the amount of adsorbed by the catalyst SO₂ on the activity of Pd(II)-Cu(II)/CFM catalyst, indicate a significant reduction in the degree of conversion of carbon monoxide. Therefore, in the case of applying of such a catalyst, for example in respiratory protection against CO, a preliminary stage of absorption of moisture and sulfur dioxide should be provided.

Keywords: carbon monoxide, sulfur dioxide, water vapor, catalytic poisons, carbon materials, oxidation

REFERENCES

1. Argyle M.D., Calvin H.B. *Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: a review*. Catalysts, 2015, vol. 5, no 1, pp. 145–269. <https://doi.org/10.3390/catal5010145>
2. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.Y. *Nizkotemperaturnaja kataliticheskaja ochistka vozduha ot monooksida ugleroda*. Ekologiya, Odessa, 2005, 191 p. (in Russian)
3. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S., Ennan A.A. *Effect of water on activity and protective properties of catalysts used in respiratory protective equipment*. Handbook of Research on Water Sciences and Society. IGI Global, 2022, pp. 469–499. <https://doi.org/10.4018/978-1-7998-7356-3.ch021>
4. Rakyts'ka T.L., Kiose T.O., Ennan A.A., Truba A.S., Kiose T.M. *Sposib otrymannja katalizatora dlja ochystky povitlja vid monooksydu karbonu*. Patent UA, no 149638, publ. 24.11.2021. (in Ukrainian)

5. Hall P.G., Gittins P.M., Winn J.M., Robertson J. *Sorption of phosphine by activated carbon cloth and the effects of impregnation with silver and copper nitrates and the presence of water*. Carbon, 1985, vol. 23, no 4, pp. 353–371.
6. Rakitskaya T.L., Litvinskaya V.V., Abramova N.N., Red'ko T.D., Popova N.A. *Vlijanie adsorbcionno-strukturnykh harakteristik voloknistogo materiala na aktivnost' katalizatora okislenija fosfina*. Zhurn. Prik. Himii, 1987, vol. 60, no 6, pp. 1415–1417. (in Russian)
7. Rakitskaya T.L., Ennan A.A. *Fosfin. Fiziko-himicheskie svoystva i prakticheskie aspekty ulavlivaniya*. Astroprint, Odessa, 2012, 208 p. (in Russian)
8. Ling L., Li K., Liu L., Miyamoto S., Korai Y., Kawano S., Mochida I. *Removal of SO₂ over ethylene tar pitch and cellulose based activated carbon fibers*. Carbon, 1999, vol. 37, no 3, pp. 499–504. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00219-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00219-X)
9. Martin C., Perrard A., Joly J.P., Gaillard F., Delecroix V. *Dynamic adsorption on activated carbons of SO₂ traces in air: 1. Adsorption capacities*. Carbon, 2002, vol. 40, no 12, pp. 2235–2246. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00108-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00108-2)
10. Davini P. *Flue gas desulphurization by activated carbon fibers obtained from polyacrylonitrile by-product*. Carbon, 2003, vol. 41, no 2, pp. 277–284. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00282-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00282-8)
11. Li K., Ling L., Lu C., Qiao W., Liu Z., Liu L., Mochida I. *Catalytic removal of SO₂ over ammonia-activated carbon fibers*. Carbon, 2001, vol. 39, no 12, pp. 1803–1808. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00320-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00320-1)
12. Gaur V., Asthana R., Verma N. *Removal of SO₂ by activated carbon fibers in the presence of O₂ and H₂O*. Carbon, 2006, vol. 44, no 1, pp. 46–60. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.07.012>
13. Xu L., Guo J., Jin F., Zeng H. *Removal of SO₂ from O₂-containing flue gas by activated carbon fiber (ACF) impregnated with NH₃*. Chemosphere, 2006, vol. 62, no 5, pp. 823–826. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.070>
14. Mochida I., Korai Y., Shirahama M., Kawano S., Hada T., Seo Y., Yasutake A. *Removal of SO₂ and NO_x over activated carbon fibers*. Carbon, 2000, vol. 38, no 2, pp. 227–239. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00179-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00179-7)
15. Mangun C.L., DeBarr J.A., Economy J. *Adsorption of sulfur dioxide on ammonia-treated activated carbon fibers*. Carbon, 2001, vol. 39, no 11, pp. 1689–1696. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00300-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00300-6)
16. Mochida I., Kuroda K., Kawano S., Matsumura Y., Yoshikawa M., Grulke E., Andrews R. *Kinetic study of the continuous removal of SO₂ using polyacrylonitrile-based activated carbon fibres: 2. Kinetic model*. Fuel, 1997, vol. 76, no 6, pp. 537–541. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00020-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00020-3)
17. Rakitskaya T., Kiose T., Golubchik K., Baumer V., Volkova V. *Effect of both the phase composition and modification methods on structural-adsorption parameters of dispersed silicas*. Colloids and Interfaces, 2019, vol. 3, no 1, p. 8. <https://doi.org/10.3390/colloids3010001>
18. Kurmach M.M., Tsyryn N.N., Eroshenko A.V., Shvets O.V., Chernenko Z.V., Yaremov P.S., Davydovskiy L.S., Bisyk S.P., Zhuchenko A.M., Melnichenko G.M., Kolotilov S.V. *Influence of the Structure of Hydrophobic Porous Silica Materials of SBA-15 Type and Polymethylsiloxane Derivatives on the Value of Water Intrusion Pressure*. Theoretical and Experimental Chemistry, 2021, vol. 57, no 2, pp. 134–140. <https://doi.org/10.1007/s11237-021-09682-6>
19. Klimuk A.I., Obvinceva L.A., Kuchaev V.L., Shepelev A.D., Sadovskaja N.V., Tomashnol'skij J.J., Kozlova N.V., Avetisov A.K. *Vzaimodejstvie ozona s mikrovoloknistymi materialami*. Zh. Ros. him. ob-va im. D.I. Mendeleeva, 2008, vol. 52, no 5, pp. 102–111. (in Russian)
20. Martin-Gullon I., Andrews R., Jagtoyen M., Derbyshire F. *PAN-based activated carbon fiber composites for sulfur dioxide conversion: influence of fiber activation method*. Fuel, 2001, vol. 80, pp. 969–977. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00186-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00186-1)
21. Simonova S.A., Shhukarev A.V., Lysenko A.A., Grebennikov S.F., Astashkina O.V. *Adsorbciya hlorokompleksov palladija, platiny i zolota uglerodnymi voloknami razlichnoj struktury*. Himicheskie volokna, 2008, no 4, pp. 1–7. (in Russian)
22. Radkevich V.Z., Sen'ko T.L., Haminec S.G., Vil'son K., Egiazarov Ju.G. *Kataliticheskie sistemy na osnove uglerodnih nositelej dlja nizkotemperaturnogo okislenija CO*. Kinetika i kataliz, 2008, vol. 49, no 4, pp. 570–576. (in Russian)
23. Gregg S.J., Sing K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity*. Acad. Press, London, 1982, vol. 86, no 10, 957 p. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19820861019>
24. Turov V.V., Gun'ko V.M., Pjetin A. Ju., Gorbyk P.P., Borysenko M.V., Barvinchenko V.M., Tarasenko Ju.O. *Spil'na adsorbciya vodnju ta vody v nanostrukturovanyh materialah za danyymy 'H JaMR-spektroskopii'*. Nanosystemy, nanomaterialy, nanotehnologii, 2010, vol. 8, no 1, pp. 153–175. (in Ukrainian) <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/72474>
25. Guzenko N.V., Lodevyk P., Laslo K., Tommas M. *Osoblyvosti adsorbciy pariv vody na mikro- i mezoporystyh aktyvovanyh vugilljah*. Himija, fizyka ta tehnologija poverhni, 2019, vol. 10, no 1, pp. 22–37. (in Ukrainian) <https://doi.org/10.15407/hftp10.01.022>