

Ministry of Education and Science of Ukraine
I.I. Mechnikov Odessa National University
Biotechnological Research and Training Centre
S.N.Vinogradsky Ukraine Society of Microbiologists
Odessa Union of biologists and biotechnologists

IIIrd International Scientific and Practical Conference

«MODERN RESOURCE-SAVING TECHNOLOGIES. PROBLEMS AND PROSPECTS»



09. November - 13. November 2015,
Odesa, Ukraine

CONFERENCE PROCEEDINGS

Odessa I. I. Mechnikov National University
2015

performed with iron plates in a tubular furnace made of quartz glass. Dependence of the thickness of the oxide film at different temperatures and oxidation times are constructed. Based on the logarithmic value of the constant is defined oxidation of oxidation, which is a constant in an isothermal process of oxidation and has different values at non-isothermal oxidation process and its value decreases the temperature rise.

Keywords: The iron oxidation, interference indication, film, temperature, light, thickness, resource.

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

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ИОНАМИ Pd(II) и Cu(II) ПРИРОДНЫЕ
БЕНТОНИТЫ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА И
РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА**

Т.Л. Ракитская, А.М. Джига, А.С. Труба, Т.А. Киосе, А.В. Нагаевская
ОНУ имени И.И. Мечникова, г. Одесса, Украина

Представлены результаты исследования физико-химических свойств природного и кислотно-модифицированного бентонита Дашуковского месторождения, а также влияния состояния носителя на кинетику низкотемпературного окисления монооксида углерода и разложения озона комплексами Pd(II) и Cu(II). Показано, что состояние носителя существенно влияет на каталитическую активность поверхностных металлокомплексов. Наибольшую активность в реакции окисления монооксида углерода проявляет образец Pd(II)-Cu(II)-KBr/3H-Бент-1, а в реакции разложения озона – Pd(II)-Cu(II)-KBr/II-Бент.

Ключевые слова: бентонит, комплексы Pd(II) и Cu(II), окисление монооксида углерода, разложение озона.

Природные бентониты широко используются в катализе в качестве кислотных катализаторов, носителей оксидов, солей d-металлов, катализирующие реакции органического синтеза [1,2], а также носителей наночастиц золота, ускоряющего окисление монооксида углерода [3].

Несмотря на огромное число публикаций, посвященных функционализации свойств бентонитов и их применению в катализе, отсутствуют систематические исследования влияния структурных и физико-химических свойств бентонитов на активность закрепленных на них металлокомплексных катализаторов экологического назначения для обезвреживания CO и O₃ при температуре окружающей среды.

В данной работе в качестве исходного материала используется бентонит Дашуковского месторождения Украины (II-Бент) (ТУ У 14.2-00223941-006:2010)

Ранее нами было установлено, что комплексы Pd(II) и Cu(II), закрепленные на природном бентоните Дашуковского месторождения (II-Бент), не способны обеспечивать каталитическое окисление монооксида углерода: концентрация CO на выходе из реактора высокая и быстро достигает начальной [4]. В отличие от реакции окисления монооксида углерода, закрепленные на бентонитах металлокомплексы, в частности, палладий-медные, не изучались в реакции низкотемпературного разложения озона. Имеются лишь литературные данные [5] о палладий-медных катализаторах, закрепленных на Al₂O₃, которые обеспечивают очистку воздуха от озона до ПДК при его начальной концентрации 31,4 мг/м³.

Как следует из наших предыдущих исследований окисления CO, повысить активность закрепленных палладий-медных комплексов можно путем предварительной

кислотной обработки бентонита, в результате которой изменяются физико-химические свойства поверхности и характер связи ионов палладия(II) и меди(II) с адсорбционными центрами носителя.

Кислотно-модифицированную форму бентонита Дашуковского месторождения получали так. 20 г образца П-Бент помещали в круглодонную колбу с обратным холодильником, приливали 100 мл 1М или 3М HNO_3 , нагревали при перемешивании до кипения, а затем кипятили в течение 1 часа. После кипячения кислоту сливали, а твердый остаток отмывали холодной водой (20-25 °С) до отрицательной реакции на нитрат-ион. Образцы Н-Бент-1 и 3Н-Бент-1 сушили до постоянной массы. Образцы катализаторов Pd(II)-Cu(II)/Н-Бент-1 и Pd(II)-Cu(II)/3Н-Бент-1 получали методом импрегнирования по влагеёмкости. 10 г кислотно-модифицированного бентонита с размером зёрен 0,5-1,0 мм пропитывали 5 мл водно-спиртового раствора, содержащего K_2PdCl_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и KBr в определённом соотношении. Полученную влажную массу выдерживали в закрытой чашке Петри при 20-25°C в течение 24 часов, затем сушили в термошкафу при 110 °С до постоянной массы. Используемые в работе образцы катализатора содержали: Pd(II) – $2,72 \cdot 10^{-5}$, Cu(II) – $2,9 \cdot 10^{-5}$, Br^- – $1,02 \cdot 10^{-4}$ (моль/г).

Образцы катализаторов тестировали в проточной по газу установке, в реакторе с неподвижным слоем катализатора при 20 °С, линейной скорости ГВС 4,2 см/с и ее относительной влажности 65 %. Начальные концентрации монооксида углерода или озона составляли 300 и 1 мг/м³, соответственно.

В табл. 1 обобщены результаты химического анализа природного кислотно-модифицированного бентонитов по основным компонентам. Кроме того, в таблице показано значение pH водной суспензии бентонитов.

Таблица 1 - Химический состав (в пересчете на оксиды) природного бентонита Дашуковского месторождения и pH его водной суспензии

Образец	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	pH _s
П-Бент	49,6	13,5	7,2	3,67	8,97
Н-Бент-1	52,8	12,5	5,9	4,22	5,05

Результаты рентгенофазового анализа природного и кислотно-модифицированных образцов бентонита представлены в табл. 2. Видно, что, помимо основной фазы монтмориллонита (Mont), образцы содержат фазу α -кварца ($2\theta = 26,640^\circ$, $d = 3,34 \text{ \AA}$). Следует обратить внимание на смещение положения первого базового отражения Mont в области малых углов 2θ от $5,739^\circ$ для П-Бент до $6,057^\circ$ для 3Н-Бент-1. Абсолютная интенсивность этого отражения повышается с увеличением концентрации кислоты, что свидетельствует об увеличении кристалличности образцов. Наблюдается исчезновение отражений фазы кальцита при $2\theta = 29,405^\circ$, $d = 3,035 \text{ \AA}$ и $2\theta = 48,523^\circ$, $d = 1,875 \text{ \AA}$ после предварительной кислотной обработки образца, что указывает на изменение фазового состава кислотно-модифицированного бентонита по сравнению с природным. Примеси фаз α -тридимита и β -кристобалита во всех образцах проявляются в виде очень слабых отражений (не более трех в каждом спектре).

Таблица 2 - Рентгеноспектральные характеристики природного и кислотно-модифицированных бентонитов

Фаза	2 θ , град	d, Å	I _N	2 θ , град	d, Å	I _N	2 θ , град	d, Å	I _N
Монт	П-Бент			1Н-Бент-1			3Н-Бент-1		
	5,739	15,38	75	6,001	14,715	91	6,057	14,579	167
	19,743	4,493	79	19,749	4,491	105	19,801	4,480	127
	61,710	1,501	21	61,777	1,500	32	61,664	1,502	34
α -SiO ₂	20,801	4,266	104	20,857	4,255	203	20,8268	4,259	199
	26,640	3,343	999	26,640	3,343	999	26,640	3,343	999
	39,408	2,284	46	39,464	2,281	48	39,459	2,281	55
	50,080	1,819	66	50,122	1,818	100	50,120	1,818	96
Кальцит	29,405	3,035	51	-	-	-	-	-	-
	48,523	1,874	10	-	-	-	-	-	-

При формировании катализаторов Pd(II)-Cu(II)/Бент существенных структурных изменений фазы Монт, а также образования новых фаз за счет компонентов катализатора не происходит.

ИК-спектральные результаты в совокупности с рентгенофазовым анализом подтверждают полифазность исследуемого природного бентонита. На рис. 1. представлен общий вид ИК-спектра П-Бент, который отражает характерные для основной фазы монтмориллонита полосы в области валентных и деформационных колебаний структурных групп, а также полосы явно обнаруживаемых примесей – кальцита и α -кварца. Результаты идентификации ИК-спектров обобщены в табл. 3.

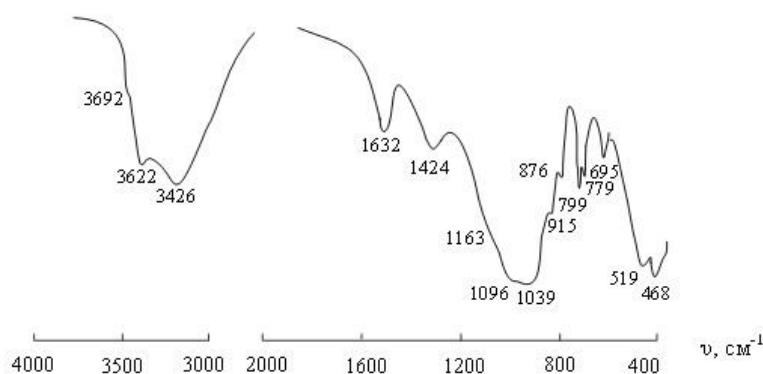


Рис. 1. ИК-спектр природного бентонита Дашуковского месторождения

Анализ ИК-спектров образцов в области валентных и деформационных колебаний ОН-групп, связанных с октаэдрическими катионами, а также в ассоциированных молекулах воды указывает на то, что четко фиксируется полоса для Al-Al-OH при 3622 см⁻¹, в то же время полоса при 915 см⁻¹ проявляется в виде изгиба.

В области валентных колебаний силикатной структуры, кроме полосы валентных колебаний Si-O-Si (тетраэдрический Si) при 1036 см⁻¹, отчетливо проявляются колебания при 1163-1096 см⁻¹. Эти данные подтверждают наличие в природном образце бентонита свободного (аморфного) SiO₂. Следует также отметить,

что все деформационные колебания, относящиеся к α -кварцу (799 , 779 и 695 см^{-1}), являются интенсивными, что, очевидно, можно связать с высоким содержанием этой фазы. Полосы при 1421 см^{-1} , 1400 см^{-1} и 1384 см^{-1} отнесены к валентным колебаниям в карбонат-ионе, что подтверждает наличие кальцита в образцах. Следует обратить внимание, что полосы при 1421 см^{-1} и 1400 см^{-1} в кислотномодифицированных образцах исчезают, что подтверждает данные РФА об уменьшении содержания кальцита в бентоните после кислотного модифицирования.

Таблица 3 - Волновые числа ($\nu, \text{см}^{-1}$) максимумов поглощения в ИК-спектрах воздушно-сухих образцов природного и кислотномодифицированных бентонитов

Структурная группа	П-Бент		Н-Бент-1		ЗН-Бент-1	
	ν	δ	ν	δ	ν	δ
М-ОН	3692 пл	-	3697 пл	-	3694 пл	-
Al-Al-OH	3622	915 изгиб	3623	923 изгиб	3624	922
Al-Fe ³⁺ -OH	-	876	-	883 изгиб	-	884 изгиб
H ₂ O	3426	1634	3427	1632	3412	1640
Si-O-Si (тетраэдр)	1163 пл; 1096 пл; 1036	519	1162 пл; 1094 пл; 1043	523	1161 пл; 1095пл; 1041	520
Si-O-Al	-	468	-	470;	-	467;
Si-O-Mg	-	434 пл	-	432 пл	-	435 пл
Остальные частоты						
α -SiO ₂ (α -кварц)	-	799; 779; 695	-	798; 777; 694	-	797; 779; 695
Карбонатная группа	-	1421; 1400 пл; 1384 пл	-	1384	-	1382

Катализаторы окисления монооксида углерода. Образцы Pd(II)-Cu(II)/Бент тестированы в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом. Как следует из рис. 2, комплексы Pd(II) и Cu(II), закрепленные на природном бентоните, не обеспечивают окисления монооксида углерода в стационарном режиме, т.е. не являются катализаторами, тогда как комплексы Pd(II) и Cu(II), закрепленные на кислотномодифицированных образцах бентонита, демонстрируют четко выраженное каталитическое поведение. Так, катализатор Pd(II)-Cu(II)/Н-Бент-1 обеспечивает окисление монооксида углерода в стационарном режиме после 30 минут пропускания ГВС при степени превращения СО 68 %. Для комплексов Pd(II) и Cu(II), закрепленных на ЗН-Бент-1 стационарный режим достигается только после 90 минут пропускания ГВС, однако активность полученного катализатора значительно возрастает: степень превращения составляет 87 %. Увеличение активности катализатора после кислотнотермальной обработки бентонита обусловлено существенным понижением рН суспензии с 8,97 для П-Бент до 5,05 для ЗН-Бент-1

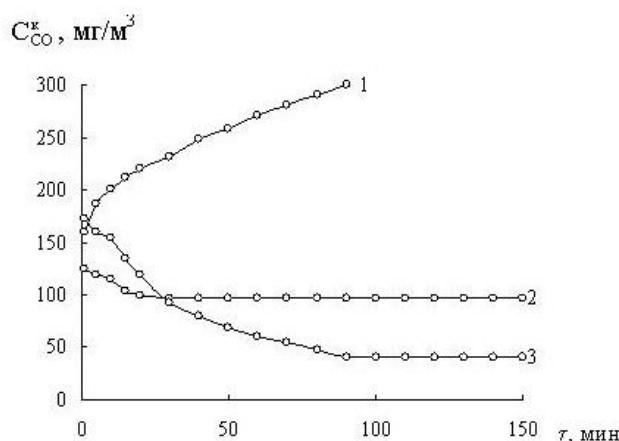


Рис. 2. Изменение C_{CO}^k во времени при окислении СО кислородом в присутствии образцов $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr$ /Бент: 1 – П-Бент; 2 – 1Н-Бент-1; 3 – 3Н-Бент-1 ($C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^H = 300$ мг/м³.)

Катализаторы разложения озона. В табл. 4 обобщены результаты разложения озона образцами природного и кислотного-модифицированного бентонитов.

Таблица 4 - Защитные свойства образцов природного и модифицированного бентонита в реакции разложения озона

Система	τ_0 , мин	$\tau_{ПДК}$, мин	Система	τ_0 , мин	$\tau_{ПДК}$, мин
П-Бент			3Н-Бент-1		
П-Бент	0	0	3Н-Бент-1	0	0
KBr/П-Бент	14	20	KBr/3Н-Бент-1	80	170
Cu(II)-KBr/П-Бент	20	50	Cu(II)-KBr/3Н-Бент-1	60	130
Pd(II)-KBr/П-Бент	1260	1500	Pd(II)-KBr/3Н-Бент-1	110	180
Pd(II)-Cu(II)-KBr/П-Бент	1260	1800	Pd(II)-Cu(II)-KBr/3Н-Бент-1	0	8

Как видно, природный бентонит и кислотного-модифицированный бентониты не активны в реакции разложения озона. Однако, композиции, представляющие собой комплексы Pd(II), Cu(II), KBr, а также их смеси друг с другом, закрепленные на природном бентоните, способны обеспечивать очистку воздуха от озона до ПДК. Каталитическая активность катализаторов на основе П-Бент, увеличивается в ряду $KBr > Cu(II)-KBr > Pd(II)-KBr > Pd(II)-Cu(II)-KBr$. Время, в течении которого $C_{O_3}^k = 0$ мг/м³ для систем Pd(II)-Cu(II)-KBr и Pd(II)-KBr, закрепленных на природном бентоните, совпадает и составляет 1260 мин, что свидетельствует о незначительном вкладе комплексов Cu(II) в активность катализатора в реакции разложения озона. Наибольшую активность проявляет система Pd(II)-Cu(II)-KBr/П-Бент, время защитного действия катализатора составляет 1800 минут. Композиция Pd(II)-Cu(II)-KBr полностью теряют свою активность при закреплении на кислотного-модифицированном бентоните.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что бентонит, как носитель, не является инертной подложкой: в случае реакции окисления монооксида углерода, усиление кислотных свойств поверхности бентонита повышает каталитическую активность закрепленных на нем палладий-медных комплексов, тогда как в случае разложения озона это приводит к противоположному эффекту.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессе очистки вод. – К.: Наук. думка, 1981. – 208 с.
- [2] Синтетические цеолиты / Жданов С.П., Хвощев С.С., Самулевич Н.Н. – М.: Химия, 1981. – 230 с.
- [3] Цеолитовые молекулярные сита / Брек Д.; пер. с англ. А.Л. Клячко, И.В. Мишина, В.И. Якерсона – М.: Мир, 1976. – 778 с.
- [4] Solid-State Catalysts Based on Bentonites and Pd(II)-Cu(II) Complexes for Low-Temperature Carbon Monoxide Oxidation/ T.L. Rakitskaya, T.A. Kiose, A.M. Zryutina et al.// Solid State Phenomena. 200.-2013; С. 299-304.
- [5] Т.Л. Ракитская, А.Ю. Бандурко, Л.А. Раскола. Катализаторы низкотемпературного разложения озона: состояние и перспективы разработки// Вестник ОНУ.Сер.имия.-2002.-Том-6; №7-8.-С.13-22

МОДИФІКОВАНІ ІОНАМИ Pd(II) та Cu(II) ПРИРОДНІ БЕНТОНІТИ В РЕАКЦІЯХ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ ТА РОЗКЛАДУ ОЗОНУ

Т.Л. Ракитська, Г.М. Джига, А.С. Труба, Т.О. Кіосе, Г.В. Нагаєвська

Представлені результати дослідження фізико-хімічних властивостей природного та хімічно-модифікованого бентоніту Дашуковського родовища, а також вплив стану носія на кінетику низькотемпературного окиснення монооксида вуглецю і розкладу озону комплексами Pd(II) та Cu(II). Показано, що стан носія впливає на каталітичну активність поверхневих металокомплексів. Найбільшу активність в реакції окиснення монооксида вуглецю проявляє зразок Pd(II)-Cu(II)-KBr/3H-Бент-1, а в реакції розкладу озону – Pd(II)-Cu(II)-KBr/II-Бент.

Ключові слова: бентоніт, комплекси Pd(II) та Cu(II), окиснення монооксида вуглецю, розклад озону.

NATURAL BENTONITES MODIFIED WITH PD(II) AND CU(II) IONS IN THE REACTIONS OF CARBON MONOXIDE OXIDATION AND OZONE DECOMPOSITION

T.L. Rakitskaya, A.M. Dzhiga, A.S. Truba, T.A. Kiose, A.V. Nagaevskaya

Results of the study of physicochemical properties of natural and acid-modified bentonite from Dashukovskoe deposit and an effect of the support condition on the kinetics of both carbon monoxide oxidation and ozone decomposition are presented. It is shown that the support condition significantly affects the catalytic activity of surface metal complexes. Pd(II)-Cu(II)-KBr/3H-Bent-1 sample is the most active in the reaction of carbon monoxide oxidation and Pd(II)-Cu(II)-KBr/N-Bent sample is the most active in the reaction of ozone decomposition.

Keywords: bentonite, Pd(II)-Cu(II) complexes, carbon monoxide oxidation, ozone decomposition