

УДК 542.924:541.127:546.73

А. С. Труба, Т. Л. Ракитская, Е. Д. Каражекова

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина, e-mail: truba@onu.edu.ua

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ И ЛИГАНДОВ НА РЕГЕНЕРАЦИЮ КОБАЛЬТА(II) В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА

Установлено влияние природы носителя и лигандов на кинетику разложения озона кобальтом(II) и его способность регенерироваться.

Ключевые слова: комплексы кобальта(II), разложение озона, носители, регенерация.

Растворенные и закрепленные на различных носителях ионы d-металлов и их комплексные соединения с галогенид-ионами и органическими лигандами эффективно разлагают озон [1-5]. Наибольшую активность обнаруживают гетерогенизированные катализаторы на основе Co(II) и Mn(II), при этом в зависимости от лигандного окружения (в том числе и матрица носителя) положение этих металлов в ряду активности может меняться. Кроме того, истинно-каталитический процесс разложения озона с чередованием стадий окисления и восстановления ионов металла и установлением стационарного режима не всегда достигается [5, 6].

Цель настоящей работы - установить факторы, влияющие на регенерацию закрепленных на различные носители комплексов кобальта(II) - катализаторов разложения озона.

Материалы и методика эксперимента

В работе использовали следующие носители комплексов кобальта(II):

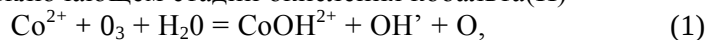
1. Силикагель марки КСМГ (SiO_2) ($S_{\text{уд}} = 360 \text{ м}^2/\text{г}$, $Y_{\text{ми}} = 0,36$, $Y_{\text{ме}} = 0,20 \text{ см}^3/\text{г}$, $d_3 = 0,5-1,0$ мм, pH водной вытяжки 4,5).
2. Аэросил А-300 (Si) ($S_{\text{уд}} = 278 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_3 = 8,7 \times 10^{-6}$ мм, pH водной вытяжки 6,0).
3. Природный клиноптилолит (П-Кл) (Закарпатская обл., Сокирницкое месторождение, ТУУ 14.5-00292540.001-2001; $S_{\text{уд}} = 50-65 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_3 = 0,5-1,0$ мм, pH водной вытяжки 8,5).

В качестве катализаторов разложения озона использовали следующие образцы: $\text{CoCl}_2/\text{SiO}_2$, полученный методом адсорбции из водного раствора хлорида кобальта(II); $\text{CoCl}_2/\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$, (ГМТА - гексаметилентетрамин); $\text{CoCl}_2/\text{П-Кл}$ и $\text{CoCl}_2\text{-N}_2\text{H}_4\text{-H}_2\text{SO}_4/\text{n-Ka}$, полученные методом импрегнирования по влагоемкости [5-6]; $\text{Co(L1)}_2/\text{Si}$ (L1 - салицилальдиминопропил), полученный по методике [4].

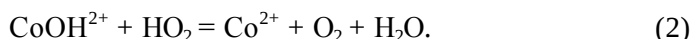
Методика исследования кинетики разложения озона гетерогенизированными катализаторами описана в работах [4-6].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Анализ данных по регенерации металлокомплексных катализаторов разложения озона, в частности катализаторов на основе Co(II), осуществляли исходя из общих представлений о механизме реакций, включающем стадии окисления кобальта(II)



и восстановления кобальта(III) одним из промежуточных продуктов разложения озона, активность которых убывает в ряду $\text{O}^\cdot > \text{HO}^\cdot > \text{ND}^\cdot > \text{H}_2\text{O}$ [7-9],



Чередование стадий (1) и (2) обуславливает многократное участие Co(II) в реакции разложения озона, а при равенстве скоростей указанных реакций наступает истинно-каталитический процесс с установлением стационарного режима. В том случае, когда стадия (1) осуществляется быстрее, чем стадия (2), суммарная скорость реакции снижается.

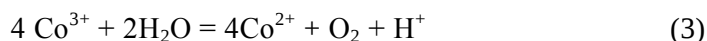
Кроме того, скорость реакций (1) и (2) существенно зависит от природы лигандов и носителя. Лиганды не только формируют внутреннюю координационную сферу, но и могут либо участвовать в стадии (1) одноэлектронного переноса электрона между Co(II) и молекулой озона [10], либо непосредственно взаимодействовать с молекулой озона и подвергаться деструкции, как это происходит, например, с органическими лигандами.

Рассмотрим некоторые примеры кинетики разложения озона свежеприготовленными образцами катализаторов и регенерированными разными способами после реакции с озоном.

Регенерация CoCl/SiO-катализатора. Разложение озона иммобилизованными CoCl₂/SiO₂-комплексами является каталитическим (число каталитических циклов достигает 120), однако практически во всех случаях к окончанию опыта

$\text{Co}_3 = \text{CoO}_3$. Дезактивированный в реакции с озоном катализатор после сушки при 110 °С в воздушной среде в течение 2-х часов до постоянной массы и выдерживания до 3 часов при комнатной температуре изменял окраску от черно-бурой до розовой, характерной для октаэдрического Co(II). Кинетические кривые разложения озона в 3-х циклах идентичны (рис. 1).

Регенерация Co(II) по стадии (2) протекает медленно и для полного восстановления кобальта(III) радикалами HO[·] либо молекулами воды по реакции



необходимо примерно 5 часов.

Регенерация CoCl/rMTA/SiO-катализатора. Установлено [11], что в системе CoCl₂/rMTA/SiO₂ положительное влияние кобальта(II) проявляется в широком диапазоне концентраций ($5,0 \cdot 10^{-7}$ — $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г). Чтобы минимизировать вклад непосредственно кобальта(II) в суммарную скорость разложения озона, для примера по регенерации катализатора представлены данные при $C_{\text{Co(II)}}$ равной $5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г (рис. 2). Видно, что нарастание при совместном присутствии

Co(II) и ГМТА происходит медленно; обнаруживается тенденция к установлению стационарного режима при степени разложения озона 40-50%. В ходе опыта образец меняет окраску (от светло-голубой до светло-серой) и восстанавливает ее после прекращения подачи озono-воздушной смеси. После сушки образца на начальном этапе реакции его свойства улучшаются --увеличивается время, в течение которого на выходе из реактора озон не обнаруживается.

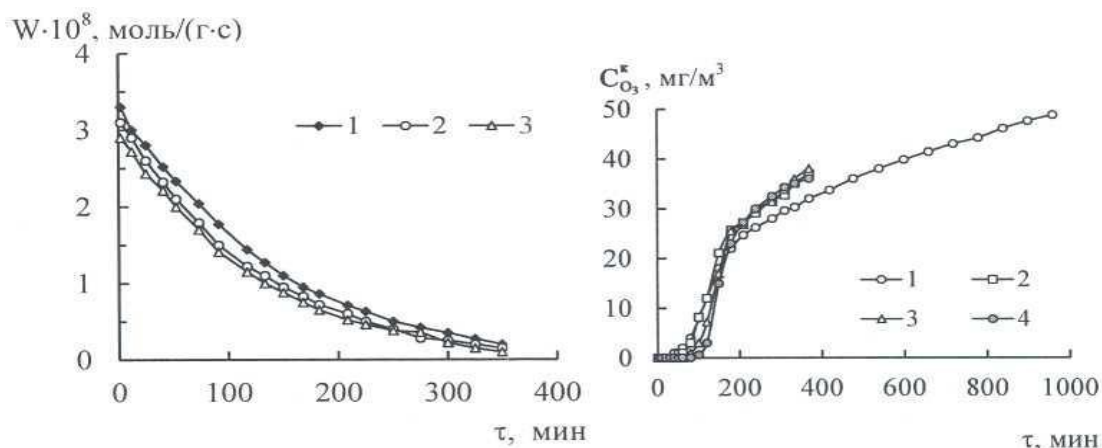


Рис. 1. Изменение скорости реакции W во времени τ при разложении озона иммобилизованным $\text{CoCl}_2/\text{SiO}_2$ -катализатором: 1 – исходный образец; 2, 3 – регенерированные образцы ($C_{\text{Co(II)}} = 5,5 \cdot 10^{-5}$ моль/г; $C_{O_3}^H = 3,15 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

Рис. 2. Изменение $C_{O_3}^k$ во времени при разложении озона образцами $\text{CoCl}_2/\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$: 1 – исходный; 2-4 – после сушки при 90°C ($C_{\text{Co(II)}} = 5,0 \cdot 10^{-6}$; $C_{\text{ГМТА}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ (моль/г); $C_{O_3}^H = 2,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

Таким образом, несмотря на то, что ГМТА в свободном состоянии окисляется озоном [11], в составе комплекса молекула не подвергается деструкции и регенерация катализатора протекает аналогично, описанной выше.

Регенерация $\text{Co(II)}/\text{Si}_2$ - катализатора. На рис. 3 показана типичная кинетическая кривая изменения скорости разложения озона во времени иммобилизованным на аэросиле комплексом кобальта(II) с основанием Шиффа.

Как видно, скорость реакции снижается и приближается к нулю через 200 мин. После реакции с озоном комплекс изменил окраску с зеленовато-коричневой на светло-зеленую и не восстанавливал ее после прекращения подачи ОВС и длительного хранения на воздухе. В спектрах диффузного отражения образцов $\text{Co(II)}/\text{Siflo}$ и после реакции с озоном отмечается существенное снижение интенсивности полосы поглощения, отнесенной к $\pi-\pi^*$ -переходам (25400 см^{-1}) - салицилальдиминового лиганда (L1), что указывает на его разрушение озоном и изменение лигандного окружения кобальта(II) [12]. Активность комплекса при повторном использовании в реакции разложения озона (рис. 3) резко снизилась.

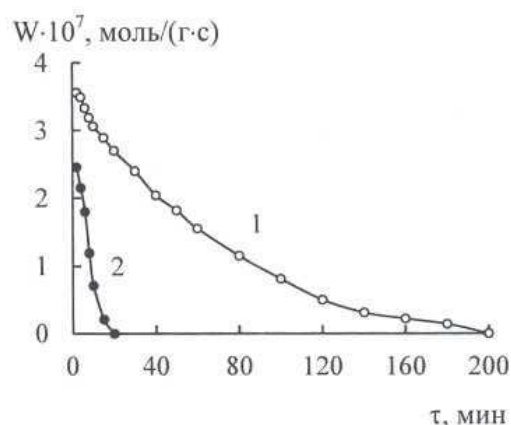


Рис. 3. Изменение скорости реакции во времени при разложении озона комплексом $\text{Co}(\text{L1})_2/\text{Si}$:
1 – исходный; 2 – после сушки при 90°C ($C_{\text{Co(II)}} = 2,56 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{\text{O}_3}^{\text{II}} = 4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

Таким образом, комплекс, в котором лиганд претерпевает деструкцию, не восстанавливает свою активность в реакции разложения озона.

Регенерация $\text{CoCl}_2/\text{П-Кл}$ -катализатора. По сравнению с катализатором $\text{CoCl}_2/\text{SiO}_2$ (рис.1) хлорид кобальта(II), закрепленный на природном клиноптилолите, проявляет ряд отличительных свойств в реакции разложения озона и при регенерации. Исследована кинетика разложения озона исходными и дегидратированными образцами $\text{CoCl}_2/\text{П-Кл}$ с низким ($1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/г) и высоким ($2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г) содержанием хлорида кобальта(II) (рис. 4). Видно, что содержание кобальта(II) в образцах определяет кинетику реакции, но в обоих случаях наблюдается снижение активности катализатора во времени.

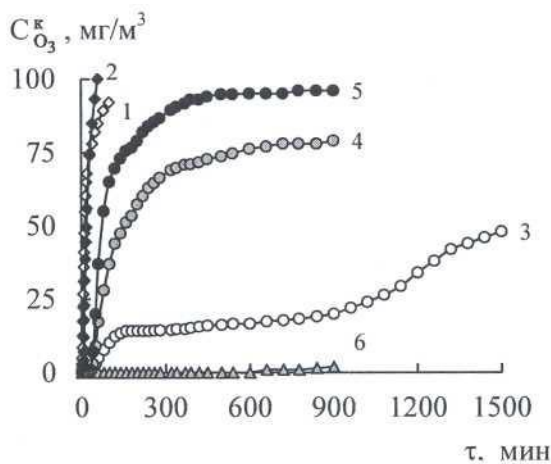


Рис. 4. Изменение $C_{\text{O}_3}^{\text{к}}$ во времени при разложении озона образцами $\text{CoCl}_2/\text{П-Кл}$:
1 – исходный образец; 2 – дегидратированный ($C_{\text{Co(II)}} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/г); 3 – исходный;
4, 5 – дегидратированный; 6 – регенерированный сульфатом гидразина ($C_{\text{Co(II)}} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г)
($C_{\text{O}_3}^{\text{II}} = 2,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $m_{\text{к}} = 10$ г)

Установлено, что в первом случае (кривая 1) катализатор полностью дезактивировался после адсорбции 0,8 ммоль/г воды, однако после дегидратации образец восстановил свою активность (кривая 2). Исходный образец с высоким содержанием кобальта(II) (кривая 3) на момент окончания опыта адсорбирует 2,7 ммоль/г воды. Появление темно-серой окраски образца указывает на образование гидроксидных форм Co(III), неактивных в реакции разложения озона. После двух последовательных дегидратаций (кривая 4,5) и выдержки образца на воздухе длительное время его цвет не изменился, однако степень превращения озона снизилась с 50% (кривая 3) до 7% (кривая 5), что свидетельствует о потере активности катализатора в ходе дегидратации и, очевидно, переходе оставшейся части кобальта(II) в воздушной среде в малоактивные и плохо регенерируемые гидроксиды кобальта(III).

Предложен реактивный метод регенерации катализатора, а именно, восстановление кобальта(III) избытком гидразинсульфата. После восстановления образец возобновил окраску свежеприготовленного катализатора, характерную для кобальта(II), и его активность в реакции разложения озона увеличилась, а именно, в течение 600 мин. наблюдалось 100% превращение озона (рис. 4, кривая 6). Как показали наши предварительные исследования, такой эффект может быть обусловлен образованием комплексного соединения между кобальтом(II) и гидразинсульфатом, более активного в реакции разложения озона.

Приведенные примеры указывают на существенное влияние природы лигандов и носителя как на кинетику разложения озона, так и регенерируемость кобальта(II) и его активность при повторном использовании катализатора в реакции разложения озона. Снижение активности гетерогенизированных катализаторов может быть вызвано следующими причинами: 1) образование таких окисленных форм металла, восстановление которых формирующимися в ходе реакции радикалами

(O[•], HO[•]) и молекулами (H₂O, H₂O₂) [7, 8] осуществляется медленно, либо вообще затруднено; 2) деструкция органических лигандов непосредственно молекулами озона и OH[•]-радикалами; 3) блокирование и изменение активных центров катализатора молекулами воды, появляющихся в ходе реакции, а также адсорбированных из озono-воздушной смеси.

Література

1. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Разумовский С.Д. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе: Монография. - Луганск: Издательство ВЛУ, 2003. - 298 с.
2. Галстян Г.А., Тюпало М. Ф., Галстян А.Г. Каталізатори рідкофазного окислення ароматичних сполук озоном: Монографія. - Луганськ: Видавництво СЛУ ім. В. Даля, 2007.-415 с.
3. Каталитическое разложение озона металлокомплексными соединениями / Т.Л. Ракитская, А.А. Эн-нан, Л.А. Раскола и др. // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. - 1999. - Т. 42, вып.4. - С. 3-18.
4. Антиозонантная активность модифицированных комплексами 3d-металлов кремнеземов / Т.Л. Ракитская, А.С. Труба, Л.А. Раскола и др. // Ж. общ. химии. - 2013. - Т. 83, вып. 2. - С. 305-312.
5. Каталитическое разложение озона закрепленными на природном клиноптилолите ацидокомплексами кобальта(II) / Т.Л. Ракитская, Л.А. Раскола, А.С. Труба и др. // Вопросы химии и химической технологии. - 2011.-№ 2. - С. 118-123.
6. Модифицированный хлоридом марганца(II) природный клиноптилолит в реакции разложения озона / Т.Л. Ракитская, А.С. Труба, Л.А. Раскола и др. // Хімія, фізика та технологія поверхні. - 2013. - Т. 4, № 3. - С. 297-304.
7. Viridis A., Viola A., Goo G. A novel kinetic mechanism of aqueous-phase ozone decomposition // Ann. Chim. - 1995. - Vol. 85, N 4. - P. 633-647.

8. Nemes A., Fabian I., Van Eldik R. Kinetics and mechanism of the carbonate ion inhibited aqueous ozone decomposition // J. Phys. Chem. A. - 2000. - Vol. 104, N 34. - P. 7995-8000.
9. Oxidation of ferrous ions by ozone in acidic solutions / T. Loegager, J. Holcman, K. Sehested et al. // Inorg. Chem. - 1992.-Vol. 31, N 17.-P. 3523-3529.
10. Kinetics and mechanism of low-temperature ozone decomposition by Co-ions adsorbed on silica / T.L. Rakitskaya, A.A. Ennan, I.V. Granatyuk et al. // Catal. Today. - 1999. -Vol. 53, N 4. - P. 715-723.
11. Труба А. С. Низкотемпературное разложение озона комплексами Cu(II), Co(II) и Mn(II) с гексаметилен-тетраминном // Вісн. Од. нац. ун-ту. Хімія. - 2009. - Т. 14, вип.4. - С. 88-94.
12. ScA⁺Tbasescontainingmetalcomplexesanchoredonaerosilascatalystsoflow-temperatureozonedecomposition/ T.L. Rakitskaya, A.A. Golub, A.A. Ennan et al. // Stud. Surf. Sci. Catal. - Amsterdam: Elsevier, 2000. - V. 130D.-P. 3879-3884.

Стаття надійшла до редакції 28.08.13

А. С. Труба, Т. Л. Ракитська, О. Д. Каражекова

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології, вул.
Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

ВПЛИВ ПРИРОДИ НОСІЯ ТА ЛІГАНДІВ НА РЕГЕНЕРАЦІЮ КОБАЛЬТА(II) В РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДУ ОЗОНУ

Встановлено вплив природи носія та лігандів на кінетику розкладу озону кобальтом(II) та його здатність регенеруватися.

Ключові слова: комплекси кобальту(II), розклад озону, носії, регенерація.

A. S. Truba, T. L. Rakitskaya, E. D. Karazhekova

Odessa I.I. Mechnikov National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

EFFECTS OF SUPPORT AND LIGAND NATURE ON THE COBALT(II) REGENERATION IN THE REACTION OF OZONE DECOMPOSITION

Effects of support and ligand nature on the kinetics of ozone decomposition by cobalt(II) and on the regeneration of the latter have been found.

Keywords: cobalt(II) complexes, ozone decomposition, supports, regeneration