

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АММИАЧНЫХ МЕДНО-ПАЛЛАДИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ, ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА ПРИРОДНОМ ТРЕПЕЛЕ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Ракитская Т.Л.¹, Кiose Т.А.^{1,2}, Голубчик К.О.¹, Олексенко Л.П.³

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Одесса, Украина
e-mail: tlr@onu.edu.ua

²Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека, Одесса, Украина
e-mail: kiose79@mail.ru

³Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина
e-mail: olexludmil@ukr.net

Сложные композиции, синтезированные методом импрегнирования по влагеомкости гидротермально модифицированного трепела ($H_2O-Tr(K)$) каталитическим раствором $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-NH_3-C_2H_5OH$ проявляли высокую активность в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом воздуха. Установлено существенное влияние температуры сушки импрегнированных образцов на их каталитическую активность.

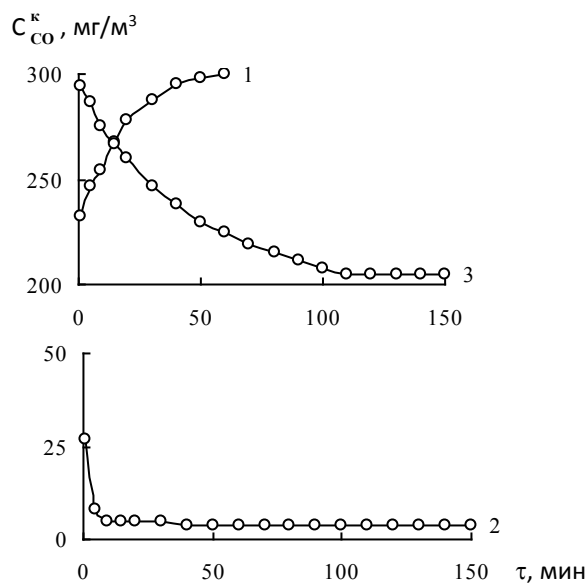


Рис. Влияние температуры сушки на каталитическую активность композиции $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-NH_3-C_2H_5OH/H_2O-Tr(K)$ t, °C: 1 – 110; 2 – 300; 3 – 600.

По данным термогравиметрии первый эндоэффект при 120 °C обусловлен потерей воды, а наблюдаемые эндоэффекты при 300 °C и 590 °C отнесены к реакциям разложения поверхностных аммиачных медно-палладиевых комплексов. Образующиеся при этом разные по составу комплексные соединения существенно отличаются по своей каталитической активности (рис.) в реакции окисления CO, когда его концентрация в воздухе составляет 300 мг/м³ (15 ПДК). Как видно, образец прокаленный при температуре 300 °C, демонстрирует максимальную активность, при этом в стационарном режиме $C_{CO}^k = 4 \text{ мг/м}^3$, что в 5 раз ниже ПДК. Установлено, что последовательность смешения индивидуальных растворов компонентов для получения сложной каталитической системы, кардинально влияет на активность катализатора, что подтверждает образование разных по составу аммиачных медно-палладиевых комплексов. Максимальную каталитическую активность продемонстрировали композиции с таким порядком смешения растворов $K_2PdCl_4+Cu(NO_3)_2+KBr+NH_3+C_2H_5OH$.

Обнаружен значительный синергизм действия Pd(II) и Cu(II), входящих в состав катализатора окисления CO. В присутствии биметаллических комплексов степень превращения монооксида углерода в стационарном режиме повышается

в 5,7 раза по сравнению с монометаллическими системами. При варьировании содержания аммиака установлено, что максимальная активность медно-палладиевых комплексов обнаруживается при $C_{NH_3} = 6,5 \times 10^{-4} \text{ моль/г}$ (табл.).

Таблица

Влияние содержания NH_3 в системе $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-NH_3-C_2H_5OH/H_2O-Tr(K)$ на кинетику окисления CO кислородом

$C_{Pd(II)} = 1,02 \times 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \times 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$; $d_3 = 0,75 \text{ мм}$; $U = 4,2 \text{ см/с}$

$C_{NH_4OH} \cdot 10^4$, моль/г	$W \times 10^9$, моль/(г×с)		C_{CO}^k , мг/м³	k_1 , с ⁻¹	$\eta_{ст}$, %
	w_{II}	$w_{ст}$			
0	9,66	12,42	93	1,12	69
3,2	16,02	13,98	67	1,42	78
4,9	17,43	17,52	8	4,01	97
6,5	17,52	17,76	4	4,10	98
8,1	17,24	17,33	14	3,98	97
9,7	16,62	13,98	67	1,42	78