

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

Т. Л. Ракитская¹, Т. А. Киосе¹, Л. П. Олексенко², Т. Г. Вербецкая²,
А. М. Зрютина¹, А. В. Каменева¹

¹Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина. E-mail: TLR@edu.onu.ua

²Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
кафедра физической химии,
ул. Владимирская, 60, Киев, 01601, Украина

ВЛИЯНИЕ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ НА АКТИВНОСТЬ ЗАКРЕПЛЕННОГО НА КИСЛОТНО-МОДИФИЦИРОВАННОМ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ Pd(II)-Cu(II) — КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Установлено, что при содержании воды от 3,3 до 4,2 ммоль/г в Pd(II)-Cu(II) — катализаторе, закрепленном на кислотном-модифицированном клиноптилолите, достигается его максимальная активность в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом воздуха.

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

Монооксид углерода (CO) — широко распространенный газообразный токсикант, особая опасность которого состоит в невозможности его органолептического обнаружения. Поэтому, во избежание отравления CO, попадающим с неорганизованными выбросами в рабочие помещения потенциально опасных производств, рекомендуется применение средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД), снаряженных активным катализатором окисления CO. Ассортимент таких промышленно выпускаемых катализаторов для СИЗОД до настоящего времени ограничен гопкалитом и нанесенными на оксид алюминия металлами платиновой группы с высоким содержанием дорогостоящего металла [1]. Несмотря на существование многочисленных патентов, предлагающих разнообразные составы возможных катализаторов, в последние десятилетия перспективными для применения в средствах защиты признаны нанесенные комплексные соединения двухвалентных палладия и меди, а носителями служат разнообразные неорганические оксиды, активированный уголь и базальтовый туф [1–5].

Последний является полиминеральным сорбентом, содержащим в основном морденит, клиноптилолит и монтмориллонит. Очевидно, научный и практический интерес представляет оценка перспектив применения в качестве носителя Pd(II)-Cu(II)–катализатора каждой из указанных минеральных фаз. Предварительные исследования [6] показали, что приготовленный по стандартной методике катализатор на кислотном-модифицированном клиноптилолите демонстрировал низкую активность в реакции окисления

СО кислородом — степень превращения СО кислородом составляет не более 50 %.

Одним из факторов, существенно влияющим на активность нанесенных на различные носители палладий-медных катализаторов, является содержание воды в образцах [1,7], которое можно регулировать разными способами: температура и продолжительность сушки; дополнительная адсорбция паров воды; вакуумирование. В последние годы для интенсификации процессов сушки используют микроволновые технологии [8].

Цель исследования — установить для палладий-медного катализатора на кислотном-модифицированном клиноптилолите пределы содержания воды, при которых достигается его максимальная активность в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом воздуха.

Методика эксперимента

В качестве носителя металлокомплексного катализатора использовали природный цеолит (П-Кл) (Закарпатская обл., Сокирницкое месторождение, ТУ У 14.5–00292540.001–2001), на 70 % состоящий из клиноптилолита (далее называемый по преобладающей минеральной фазе «клиноптилолит»), после его кислотного модифицирования 3М HNO₃ в течение 6 часов при температуре 110 °С (Н-Кл-6) по методике, описанной в [7].

Стандартный образец катализатора получали методом импрегнирования [4, 5]. Влажные, рыхлые образцы выдерживали в закрытой чашке Петри при комнатной температуре в течение 20 ч для «созревания» катализатора после чего сушили в воздушной среде при температуре 110 °С до постоянной массы; образец выдерживали в течение 1 ч в эксикаторе над 30–35%-ным раствором серной кислоты для дополнительной адсорбции паров воды, составляющих 1,66 ммоль H₂O на 1 г носителя.

В экспериментальной части работы описаны изменения к стандартной методике приготовления катализатора и его свойств в реакции окисления СО.

Дериватографическое и термогравиметрическое исследование образцов П-Кл, Н-Кл-6, катализатора Pd(II)-Cu(II)/Н-Кл-6 проводили с помощью дериватографа Paulik, Paulik and Erdey с четырехканальным микровольтовым регистратором, позволявшим одновременно определять изменение массы (ТГ), скорость изменения массы (ДТГ), изменение теплосодержания (ДТА) и изменение температуры (Т) образцов. Навески образцов составляли 0,25 г. Температуру печи повышали с линейной скоростью нагревания 10 °С/мин в температурном интервале 20–500 °С. Погрешность измерений ± 5 %.

Образцы катализатора на способность окислять монооксид углерода кислородом воздуха тестировали в проточной по газу термостатированной при 20 °С установке, в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Размеры реактора, дисперсность образцов катализатора и линейная скорость газовой смеси (ГВС) соответствовали режиму идеального вытеснения и

протеканию изучаемой реакции в кинетической области. Относительную влажность ГВС ($\varphi_{\text{ГВС}}$) поддерживали постоянной (67 %).

Активность образцов оценивали по степени превращения СО в стационарном режиме:

$$\eta_{\text{ст}} = \frac{(C_{\text{CO}}^{\text{н}} - C_{\text{CO}}^{\text{к}})}{C_{\text{CO}}^{\text{н}}} \cdot 100 \%$$

Результаты эксперимента и их обсуждение

Известно [9–11], что природные сорбенты характеризуются разным влагосодержанием и температурой первого эндоэффекта, характеризующего термодесорбцию воды. Как правило, эти показатели могут отличаться в зависимости от месторождения природного сорбента и условий его химического модифицирования.

На рис. 1 представлены дериватограммы образцов П-Кл (а), Н-Кл-6 (б), Pd(II)-Cu(II)/Н-Кл-6 (в), которые в области от 20 до 500 °С характеризуются наличием единственного эндоэффекта, температура максимума ($T_{\text{м}}$) которого возрастает на 20 °С в указанном порядке образцов. Помимо принятых показателей термогравиметрического анализа в табл. 1 представлены данные об остаточном удельном содержании воды в образцах при 110, 140, 210 °С (температура сушки образцов катализатора). Видно, что для каждой указанной температуры остаточное удельное содержание воды выше в случае образца Pd(II)-Cu(II)/Н-Кл-6 и уменьшается с увеличением температуры дегидратации.

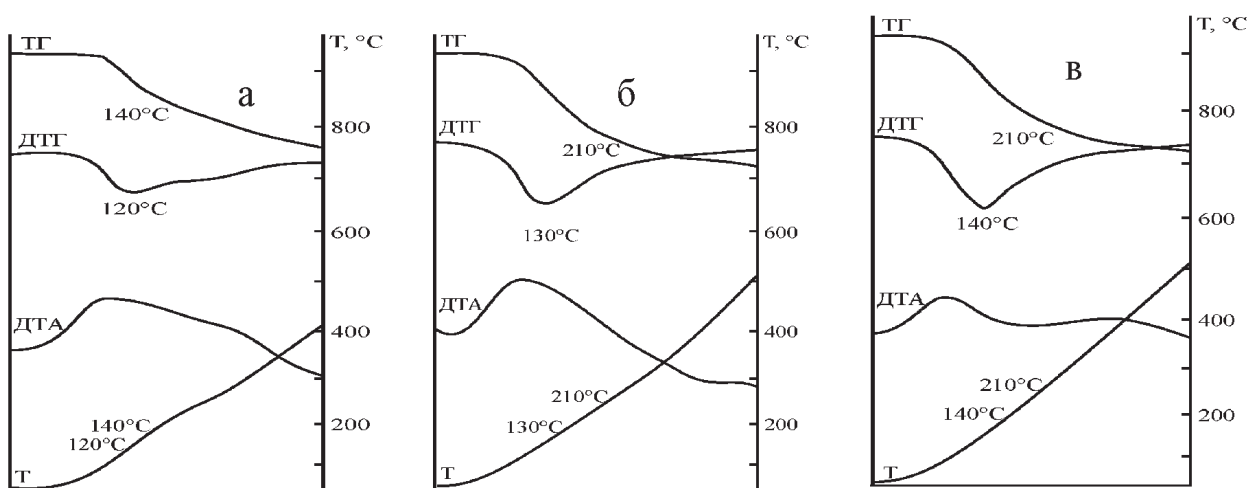


Рис. 1. Дериватограммы образцов на основе клиноптилолита Кл:
а — П Кл; б — Н-Кл-6; в — Pd(II)-Cu(II)/Н-Кл-6

Таблица 1

**Результаты термогравиметрического анализа образцов природного
и химически-модифицированного клиноптилолита**

Образец	Эффект, °С		Абсолютная убыль массы в интервале, %			Удельное содержание воды, ммоль/г		
	Тип	T_M	при T_M	25–110 °С	25–500 °С	110 °С	140 °С	210 °С
П-Кл	Эндо	120	2,0	1,6	7,6	3,3	2,9	2,0
Н-Кл-6	Эндо	130	2,8	1,2	8,8	4,2	3,1	1,6
Pd(II)-Cu(II)/Н-Кл-6	Эндо	140	3,2	1,6	9,2	4,2	3,3	1,6

Образцы катализаторов, условия приготовления которых описаны в табл. 2, тестированы в реакции окисления монооксида углерода кислородом путем получения данных об изменении конечной концентрации CO (C_{CO}^k) во времени (рис. 2).

В отличие от образца 1, приготовленного по стандартной методике, образцы 2, 3 и 4 сушили при 110, 140, 210 °С до постоянной массы, после чего охлаждали в эксикаторе. В соответствии с данными табл. 1 остаточное удельное содержание воды уменьшается от 4,2 до 1,6 ммоль/г. Сравнивая полученные кинетические кривые, можно заключить, что в зависимости от содержания воды в образцах изменяется ход кинетической кривой на начальном этапе реакции (30–50 мин).

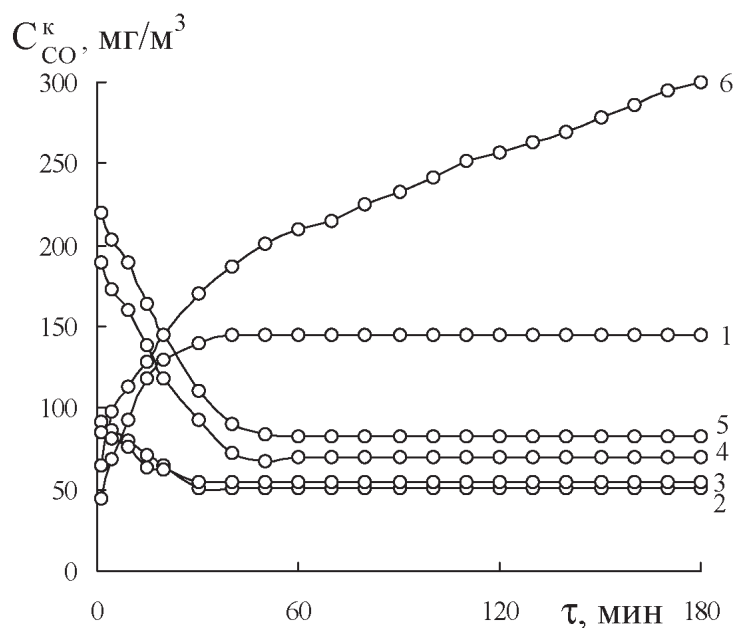


Рис. 2. Изменение C_{CO}^k во времени при окислении CO кислородом в присутствии образцов 1–6 катализатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-H_2O/Н-Кл-6$. Последовательность стадии и условия приготовления катализатора представлены в табл. 2

В присутствии образца 1, содержащего больше всего воды (5,9 ммоль/г) отмечено нарастание C_{CO}^k и установление стационарного режима; в при-

сутствии образцов 2–4 на начальном участке кинетической кривой наблюдается высокая концентрация CO, понижение которой до стационарной происходит в течение 30–50 мин.

В литературе встречаются работы, в которых для воздействия на свойства изучаемых систем используют микроволновое излучение, однако относительно катализатора такие исследования не носят системного характера. Предварительные опыты показали, что при воздействии микроволнового излучения в течение 5 мин при мощности 700 Вт на образец катализатора, высушенного при 110 °С, можно исключить продолжительную по времени стадию «созревания» катализатора и получить образец 5, который проявляет такие же свойства как и образец 4.

Установленные различия в ходе кинетических кривых в начале опыта указывают не только на сложный механизм формирования Pd(II)-Cu(II) — катализатора при различной степени заполнения поверхности молекулами воды, но и на сложные процессы адсорбции-десорбции паров воды в проточной по газу системе, что приводит либо к потере избыточной воды образцом 1, либо, наоборот, к поглощению образцами 2–5 паров воды.

Таблица 2

Способ приготовления образцов катализатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-H_2O/H-Кл-6$ и результаты их тестирования в реакции окисления CO кислородом

$$C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г}; C_{CO}^H = 300 \text{ мг/м}^3; \\ U = 4,2 \text{ см/с}; d_3 = 0,75 \text{ мм}$$

№ образца	Последовательность стадий и условия приготовления катализатора	C_{CO}^K , мг/м ³	$\eta_{ст}$, %
1	Стандартная методика (см. методики эксперимента) 1. Импрегнирование носителя 2. «Созревание» катализатора 3. Сушка при 110 °С в течение 3 ч 4. Дополнительная адсорбция паров воды	145	52
2	Процедура такая же, как для образца 1, кроме 4. Охлаждение образца в эксикаторе над 98 % H ₂ SO ₄	51	83
3	Процедура такая же, как для образца 1, кроме 3. Сушка при 140 °С в течение 3 ч 4. Охлаждение образца в эксикаторе над 98 % H ₂ SO ₄	55	82
4	Процедура такая же, как для образца 1, кроме 3. Сушка при 210 °С в течение 3 ч 4. Охлаждение образца в эксикаторе над 98 % H ₂ SO ₄	70	77
5	В процедуре исключена стадия 2 «созревание катализатора» 3. Сушка при 110 °С в течение 3 ч 3а. Дополнительная сушка в течение 5 мин в микроволновой печи при мощности 700 Вт 4. Охлаждение образца в эксикаторе над 98 % H ₂ SO ₄	82	73
6	Процедура такая же, как для образца 1, кроме 4. Охлаждение образца в эксикаторе над 98 % H ₂ SO ₄ 5. Вакуумирование образца в течение 6 ч при 20 °С; вакуум 10 ⁻² мм рт. ст.	300	0

Вакуумирование при комнатной температуре, как один из приемов регулирования содержания воды в образцах, привело к неожиданному результату — образец 6 постепенно приобретал окраску, характерную для восстановленного палладия, и оказался не активным (рис. 2, кривая 6) при окислении СО — стационарный режим реакции отсутствует, через 180 мин концентрация СО на выходе из реактора равна начальной.

Таким образом, образцы катализатора Pd(II)-Cu(II)/Н-Кл-6 проявляют максимальную активность в реакции окисления СО кислородом при условии, что содержание воды в них находится в пределах от 3,3 до 4,2 ммоль/г, а температура сушки осуществляется в интервале 110–140 °С.

Литература

1. Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Волкова В. Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. — Одесса: Экология, 2005. — 191 с.
2. Гетерогенные низкотемпературные палладиевые катализаторы процесса окисления СО / М. А. Ареллано, Т. А. Родина, Н. А. Солонина, Л. М. Калия, Л. Г. Брук, О. Н. Темкин // Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве: труды 1-й Междунар. науч.-практ. конф., 11–13 сент. 2002. — Одесса: Астропринт, 2002. — С. 397–400.
3. Пат. 2267354 РФ, МПК В01 J 23/89 // 31/30; В01 D 53/62. Катализатор для очистки воздуха от монооксида углерода.
4. Влияние кислотного модифицирования базальтового туфа на каталитическую активность закрепленных ацидокомплексов палладия(II) и меди(II) в реакции окисления монооксида углерода кислородом воздуха / Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, А. Г. Волощук, Л. П. Олексенко, В. Я. Волкова, Л. И. Резник // Журн. приклад. химии. — 2009. — Т. 82, № 2. — С. 204–208.
5. Ракитская Т. Л., Киосе Т. А., Волкова В. Я., Волощук А. Г. Влияние деалюминирования природного цеолита на активность Pd(II)-Cu(II)-катализатора окисления монооксида углерода кислородом // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. — 2005. — 10, вип. 2. — С. 184–191.
6. Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ / Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, В. Я. Волкова, А. А. Эннан // Энерготех. ресурсосбер. — 2009. — № 6. — С. 18–23.
7. Ракитская Т. Л., Паина В. Я. Влияние содержания воды на каталитическую активность нанесенных комплексов Pd(II) и Cu(II) в реакции окисления монооксида углерода кислородом // Кинетика и катализ. — 1990. — Т. 31, вып. 2. — С. 371–375.
8. Микроволновые технологии в народном хозяйстве. — 2009. — вып. 7–8. — С. 140.
9. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессе очистки вод / Тарасевич Ю. И. — К.: Наук. думка, 1981. — 208 с.
10. Природные цеолиты / Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, Г. Н. Киров, Л. Д. Филозова. — М.: Химия, 1985. — 396 с.
11. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite / O. Korkuna, R. Lebeda, J. Skubiszewska-Zieba, T. Vrublewska, V. M. Gun'ko, J. Ryczkowski // Micropor. Mesopor. Mater. — 2006. — Vol. 87, Iss. 3. — P. 243–254.

**Т. Л. Ракитська¹, Т. О. Кіосе¹, Л. П. Олексенко², Т. Г. Вербецька²,
Г. М. Зрютіна¹, О. В. Камєнєва¹**

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

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, кафедра фізичної хімії, вул. Владимирська, 60, Київ, 01601, Україна

ВПЛИВ ВОЛОГОВМІСТУ НА АКТИВНІСТЬ ЗАКРІПЛЕНОГО НА КИСЛОТНО-МОДИФІКОВАНОМУ КЛИНОПТИЛОЛІТІ PD(II)-CU(II) — КАТАЛІЗАТОРА В РЕАКЦІЇ НИЗЬКО-ТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

Резюме

Встановлено, що при вмісті води від 3,3 до 4,2 ммоль/г в Pd(II)-Cu(II) — катализаторі, закріпленому на кислотно-модифікованому клиноптилоліті, досягається його максимальна активність у реакції низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем повітря.

Ключові слова: монооксид вуглецю, окиснення, катализатор, клиноптилоліт, нанесені паладій(II) і купрум(II).

**T. L. Rakitskaya¹, T. A. Kiose¹, L. P. Oleksenko², T. G. Verbetskaya²,
A. M. Zryutina¹, A. V. Kameneva¹**

¹Odessa I. I. Mechnikov National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine. E-mail: TLR@edu.onu.ua

²Kiev Taras Shevchenko National University, Department of Physical Chemistry, Vladimirskaya St., 60, Kiev, 01601, Ukraine

THE EFFECT OF WATER CAPACITY ON THE ACTIVITY OF PD(II)-CU(II) CATALYST ANCHORED TO ACID-MODIFIED CLINOPTILOLITE IN THE REACTION OF LOW-TEMPERATURE CARBON MONOXIDE OXIDATION

Summary

The maximum activity of Pd(II)-Cu(II) catalyst anchored to acid modified clinoptilolite in the reaction of low-temperature carbon monoxide oxidation with air oxygen has been found at the water content in the range from 3.3 to 4.2 mmol/g.

Key words: carbon monoxide, oxidation, catalyst, clinoptilolite, supported palladium(II) and copper(II).