

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 ( $\text{SiO}_2$ ) ( $S_{\text{уд}} = 360 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\text{ми}} = 0,36$ ,  $V_{\text{ме}} = 0,20 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $d_3 = 0,5-1,0 \text{ мм}$ , рН водной вытяжки 4,5).
2. Аэросил А-300 ( $\text{Si}$ ) ( $S_{\text{уд}} = 278 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $d_3 = 8,7 \times 10^{-6} \text{ мм}$ , рН водной вытяжки 6,0).
3. Природный клиноптилолит (П-Кл) (Закарпатская обл., Сокирницкое месторождение, ТУУ 14.5-00292540.001-2001;  $S_{\text{уд}} = 50-65 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $d_3 = 0,5-1,0 \text{ мм}$ , рН 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  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4/\text{П-Кл}$ , полученные методом импрегнирования по влагоемкости [5-6];  $\text{Co}(\text{L1})_2/\text{Si}$  (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  $\text{O}_2\cdot^- > \text{HO}_2\cdot > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{H}_2\text{O}$  [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  $\text{CoCl}_2/\text{SiO}_2$ -катализатора.** Разложение озона иммобилизованными  $\text{CoCl}_2/\text{SiO}_2$ -комплексами является каталитическим (число каталитических циклов достигает 120), однако практически во всех случаях к окончанию опыта  $C_{\text{O}_3}^k = C_{\text{O}_3}^n$ . Деактивированный 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  $\text{HO}_2\cdot$ , либо молекулами воды по реакции



необходимо примерно 5 часов.

**Регенерация  $\text{CoCl}_2/\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$ -катализатора.** Установлено [11], что в системе  $\text{CoCl}_2/\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$  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  $C_{\text{O}_3}^k$  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.

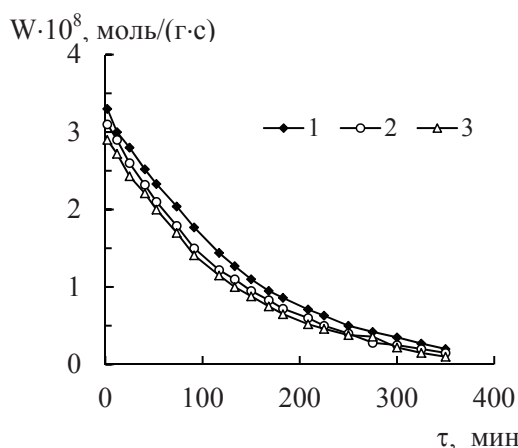


Рис. 1. Изменение скорости реакции  $W$  во времени  $\tau$  при разложении озона иммобилизованным  $\text{CoCl}_2/\text{SiO}_2$ -катализатором: 1 – исходный образец; 2, 3 – регенерированные образцы ( $C_{\text{Co(II)}} = 5,5 \cdot 10^{-5}$  моль/г;  $C_{\text{O}_3}^{\text{H}} = 3,15 \cdot 10^{-5}$  моль/л)

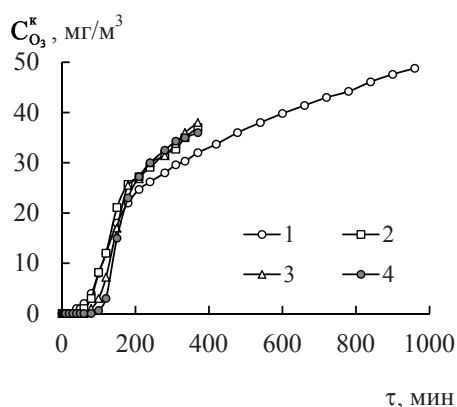


Рис. 2. Изменение  $C_{\text{O}_3}^{\text{K}}$  во времени при разложении озона образцами  $\text{CoCl}_2/\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$ : 1 – исходный; 2-4 – после сушки при  $90^\circ\text{C}$  ( $C_{\text{Co(II)}} = 5,0 \cdot 10^{-6}$ ;  $C_{\text{ГМТА}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$  (моль/г);  $C_{\text{O}_3}^{\text{H}} = 2,1 \cdot 10^{-6}$  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  $\text{Co(L1)}_2/\text{Si}_2$ -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  $\text{Co(L1)}_2/\text{Si}_2$  до и после реакции с озоном отмечается существенное снижение интенсивности полосы поглощения, отнесенной к  $\pi$ - $\pi^*$ -переходам ( $25400 \text{ см}^{-1}$ ) – 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.

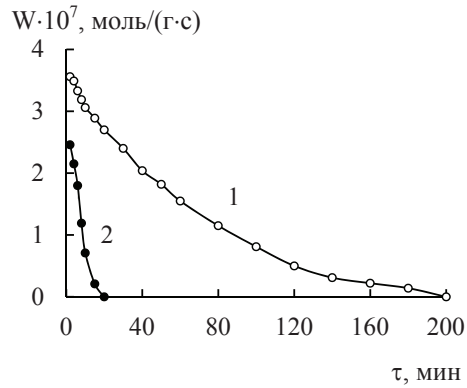


Рис. 3. Изменение скорости реакции во времени при разложении озона комплексом  $\text{Co(L1)}_2/\overline{\text{Si}}$ :  
1 – исходный; 2 – после сушки при  $90^\circ\text{C}$  ( $C_{\text{Co(II)}} = 2,56 \cdot 10^{-4}$  моль/г;  $C_{\text{O}_3^{\text{H}}} = 4,2 \cdot 10^{-6}$  моль/л)

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.

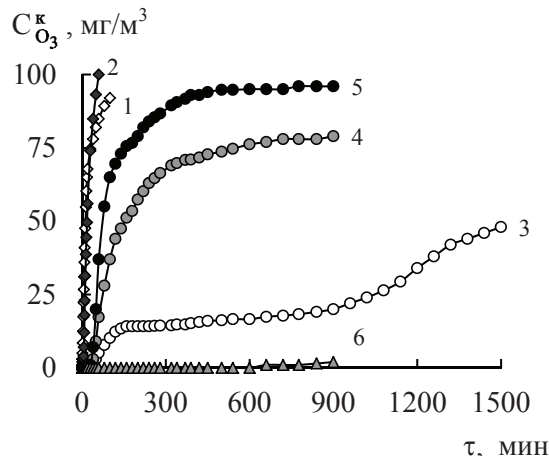


Рис. 4. Изменение  $C_{\text{O}_3}^k$  во времени при разложении озона образцами  $\text{CoCl}_2/\text{П-Кл}$ :  
1 – исходный образец; 2 – дегидратированный ( $C_{\text{Co(II)}} = 1,2 \cdot 10^{-6}$  моль/г); 3 – исходный;  
4, 5 – дегидратированный; 6 – регенерированный сульфатом гидразина ( $C_{\text{Co(II)}} = 2,4 \cdot 10^{-4}$  моль/г)  
( $C_{\text{O}_3^{\text{H}}} = 2,1 \cdot 10^{-6}$  моль/л;  $m_x = 10$  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 ( $O_2^{\bullet-}$ ,  $HO_2^{\bullet}$ ) и молекулами ( $H_2O$ ,  $H_2O_2$ ) [7, 8] осуществляется медленно, либо вообще затруднено; 2) деструкция органических лигандов непосредственно молекулами озона и OH $\cdot$ -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 ВНУ, 2003. – 298 с.
2. Галстян Г.А., Тюпало М.Ф., Галстян А.Г. Каталіз реакції рідкофазного окислення ароматичних сполук озonom: Монографія. – Луганськ: Видавництво СНУ ім. В. Даля, 2007. – 415 с.
3. Каталитическое разложение озона металлокомплексными соединениями / Т.Л. Ракитская, А.А. Эннан, 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 кремнезёмов / 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. Virdis 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. *Schiffbases containing metal complexes anchored on aerosil as catalysts of low-temperature ozone decomposition / 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**

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,  
кафедра неорганической химии та химической экологии,  
вул. Дворянская, 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