

УДК 546.98:562:544.723.2-3:549.6

Т. О. Кіосе, Т. Л. Ракитська, А. П. Назар, Л. А. Раскола

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна;
E-mail: kiosetatyana@gmail.com

МОНО- ТА БІМЕТАЛЬНІ КОМПЛЕКСИ, ЗАКРІПЛЕНІ НА ПРИРОДНОМУ ТРЕПЕЛІ, У РЕАКЦІЇ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСНЕННЯ ДІОКСИДУ СУЛЬФУРУ КИСНЕМ ПОВІТРЯ

Вивчена кінетика окиснення діоксиду сульфуру в присутності закріплених на природному трепелі каталітичних композицій на основі d-металів. Показано, що монометальні композиції проявляють різний час захисної дії та час досягнення напівперетворення SO_2 , тривалість яких залежить від природи та вмісту $\text{M}_n\text{L}_n/\text{П-Тр(К-II)}$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Pd}^{2+}$; $\text{L} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$). Показано, що для біметальних композицій $\text{CuCl}_2\text{-MCl}_n/\text{П-Тр(К-II)}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Pd}^{2+}$; $n = 2$ або 3) спостерігаються синергетичний ефект.

Ключові слова: природний трепел, закріплені 3d-метали, діоксид сульфуру, окиснення, кисень повітря

Діоксид сульфуру є найпоширенішим забруднювачем довкілля. Для зменшення його концентрації в повітрі застосовують різні хемосорбенти і каталізatori [1 – 4]. Серед каталізаторів добре вивчені рідкофазні металокомплексні [5 – 7], а також оксидні [1, 3] та металеві, активні при високих температурах. Однак, окрім робіт [8 – 10], практично не досліджено нанесені на різні носії металокомплексні каталізatori, перевага яких полягає в простій технології отримання, можливості у широких межах варіювати їх активність за рахунок природи солей d-металів [2, 8 – 10], носія та інших компонентів, що входять до складу каталітичних композицій. Особливий інтерес представляють подвійні системи, для яких у деяких випадках спільна присутність іонів металів призводить до синергізму їх дії [9, 11, 12].

Відомо, що зміна реакційної здатності іонів металів може бути досягнута шляхом закріплення їх на різні носії. Відомості про застосування таких зразків у реакціях з діоксидом сульфуру дуже обмежені [8 – 10]. Як іони металів змінної валентності застосовують Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} і Pd^{2+} , а роль носіїв виконують природні та синтетичні цеоліти [2, 8 – 10, 13].

Мета роботи – обґрунтувати умови, за яких закріплені на природному трепелі моно- і біметальні композиції на основі солей купруму(II), кобальту(II), феруму(III) і паладію(II) виявляють каталітичні властивості в реакції низькотемпературного окиснення діоксиду сульфуру киснем повітря.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

У роботі як адсорбент діоксиду сульфуру та носій 3d-металів використовувється трепел (П-Тр(К-II)) (Коноплянське родовище, Кіровоградська область,

ТУ У 14.2-00374485-004:2005; хімічний склад у перерахунку на оксиди, в мас. %: SiO_2 – 75,8-88,4; Al_2O_3 – 3,6-10; Fe_2O_3 – 1,1-7,8); масове співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ складає 21,1-8,8.

Рентгенофазовий аналіз здійснювали на порошковому дифрактометрі Siemens D500 у мідному випромінюванні (CuK_α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$)), із графітовим монохроматором на вторинному пучку. Для реєстрації дифрактограм зразки після розтирання в ступці поміщали до скляної кювети з робочим об'ємом $2'1'0,1 \text{ см}^3$. Дифрактограми вимірювали в інтервалі кутів $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$ із кроком $0,03^\circ$ і часом накопичення 60 секунд у кожній точці. Дифрактограму природного трепелю обробляли за методом Рітвельда.

Зразки трепелю, модифіковані 3d-металами, отримували методом імпрегування по вологоємності: 10 г висушеного при 110°C природного трепелю із середнім розміром зерен $0,75 \text{ мм}$ поміщали в чашку Петрі, а потім імпрегували водними розчинами солей $\text{M}_1\text{L}_j/\text{П-Тр(К-II)}$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$; $\text{L} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$) і $\text{CuCl}_2\text{-MCl}_n/\text{П-Тр(К-II)}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Pd}^{2+}$; $n = 2$ або 3) при заданих концентраціях компонентів. Зразок витримували при кімнатній температурі 20 годин. Після «дозрівання» вологий зразок сушили в термошафі в повітряному середовищі при температурі 110°C до сталої маси.

Газоповітряну суміш (ГПС) з концентрацією SO_2 150 мг/м^3 отримували шляхом змішування потоків очищеного повітря та SO_2 у змішувачі. Початкову і кінцеву концентрації SO_2 визначали за допомогою газоаналізатора 667ЭХ08 («Аналітприлад», Україна) чутливістю 2 мг/м^3 .

Кінетику окиснення діоксиду сульфуру киснем в присутності каталітичних композицій на основі 3d-металів вивчали за методикою, наведеною в роботах [8 – 10].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

З представленої на рис. 1 дифрактограми природного трепелю в області 2θ від 0 до 70° , впливає, що він є кристалічним мінералом, але з певним ступенем аморфізації. На підставі отриманих даних встановлено, що застосований у роботі природний трепел не є істинним мінералом і характеризується непростим фазовим складом.

Вміст фаз у природному трепелі П-Тр(К-II), проаналізований за допомогою метода Рітвельда, змінюється в наступному порядку: β -крист (36 %) > α -трид (29,2 %) > α -кварц (23,4 %) > клиноптилоліт (7,5 %) > кальцит (2,13 %) > мікроклін (1,5 %) (табл. 1). Розмір кристалітів в природному зразку Тр(К-II) найменший для фази β -кристобаліту (9 нм) та найбільший для мікрокліну та α -кварцу (127 нм та 126 нм, відповідно). Трепел характеризується розвиненою мезопористістю структурою з розміром пор в області 3,0-9,7 нм, $S_{\text{пор}}(\text{H}_2\text{O}) = 84 \text{ мг/м}^3$ та високим значенням рН суспензії (8,15) [14].

У ході тестування зразків у реакції окиснення діоксиду сульфуру киснем повітря отримано наступні результати. Активність монометальних композицій $\text{M}_1\text{L}_j/\text{П-Тр(К-II)}$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$; $\text{L} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$) в реакції з діоксидом сульфуру визначається як природою іона металу, так і природою аніона.

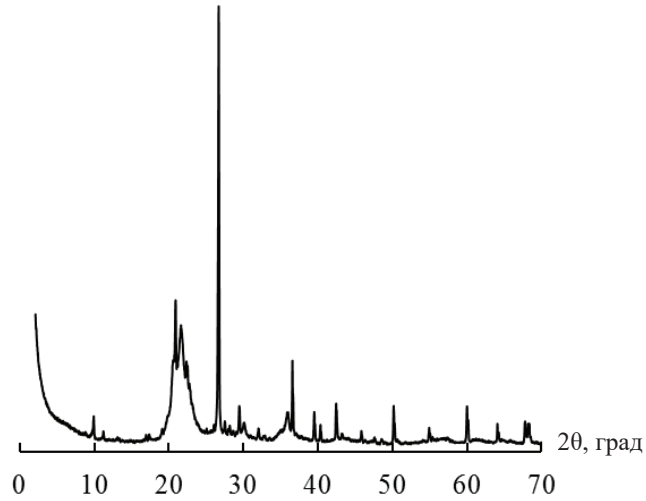


Рис. 1. Дифрактограма природного трепелу П-Тр(К-II)

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of natural tripoli N-Tr(K-II)

Таблиця 1

Вміст основних фаз та розмір кристалітів (D) в зразку П-Тр(К-II)

Table 1

Contents of main phases in N-Tr(K-II) and their crystallite sizes

Фаза	Вміст фаз, мас. %	D, нм
β-Кристалобаліт	36,0	9
α-Тридиміт	29,2	48
α-Кварц	23,4	126
Клиноптилоліт	7,5	79
Кальцит (CaCO ₃)	2,13	101
Мікроклін (KAlSi ₃ O ₈)	1,5	127

Як приклад на рис. 2 наведено кінетичні криві, що характеризують зміну $C_{SO_2}^k$ з часом в результаті проходження газоповітряної суміші через нерухомий шар зразків П-Тр(К-II) (1) і П-Тр(К-II) (1), модифікованого солями $Fe(NO_3)_3$ (2), $FeCl_3$ (3), $Fe_2(SO_4)_3$ (4). Аналізуючи кінетичні криві, брали до уваги наступні характеристики: τ_0 – час, протягом якого відбувається повне поглинання SO_2 ; $\tau_{ГПК}$ – час захисної дії, протягом якого на виході з реактора концентрація SO_2 не перевищує гранично припустиму, що дорівнює для робочої зони 10 мг/м³; $Q_{досл}$ – кількість моль SO_2 ,

що вступила до реакції; $\tau_{1/2}$ – час напівперетворення, тобто час, потрібний для досягнення $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}} = 0,5C_{\text{SO}_2}^{\text{п}}$. Константу швидкості реакції на час напівперетворення SO_2 ($k_{1/2}$) розраховували за формулою для реакції першого порядку щодо SO_2 :

$$k_{1/2} = \frac{0,69}{\tau_{1/2}}, \text{ c}^{-1}. \quad (1)$$

Можна відзначити наступні особливості. Усі кінетичні криві характеризуються ділянками, на яких відбувається повне поглинання SO_2 , після чого $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$ зростає та досягає початкової концентрації SO_2 .

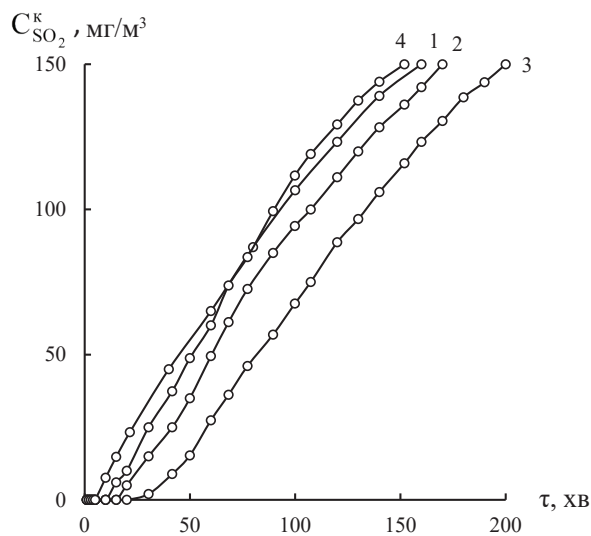


Рис. 2. Зміна $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$ в часі у ході окиснення діоксиду сульфуру киснем повітря в присутності П-Тр(К-II) (1), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{П-Тр(К-II)}$ (2), $\text{FeCl}_3/\text{П-Тр(К-II)}$ (3); $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{П-Тр(К-II)}$ (4) ($C_{\text{Fe(III)}} = 1,0 \cdot 10^{-6}$, моль/г).

Fig. 2. Time dependences of $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$ for sulfur dioxide oxidation with air oxygen over N-Tr(K-II) (1), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{N-Tr(K-II)}$ (2), $\text{FeCl}_3/\text{N-Tr(K-II)}$ (3), and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{N-Tr(K-II)}$ (4) ($C_{\text{Fe(III)}} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/g).

Модифікування П-Тр(К-II) солями феруму(III) призводить до збільшення кількості діоксиду сульфуру, що вступив до реакції ($Q_{\text{досл}}$, моль SO_2) у ряді П-Тр(К-II) ($0,96 \cdot 10^{-4}$) < $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ($1,48 \cdot 10^{-4}$) < $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ($1,77 \cdot 10^{-4}$) < FeCl_3 ($2,31 \cdot 10^{-4}$). У випадку кобальту(II), купрум(II) і паладію(II), нанесених на природний трепел, кінетичні криві аналогічні представленим на рис. 2.

З урахуванням результатів, узагальнених на рис. 3 і в табл. 2, можна зробити наступні висновки. У разі композицій $\text{MCl}_2/\text{П-Тр(К-II)}$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) зі зростанням вмісту Cu(II) і Co(II) від $1,17 \cdot 10^{-5}$ до $11,7 \cdot 10^{-5}$ моль/г збільшуються захисні ($\tau_{\text{ГПК}}$), сорбційні ($Q_{\text{досл}}$) та кінетичні ($\tau_{1/2}$) параметри реакції окиснення діоксиду сульфуру киснем повітря. Необхідно звернути увагу на те, що у разі компози-

цій $MCl_2/П-Тр(К-II)$ час напівперетворення SO_2 в багато разів більший, ніж для $П-Тр(К-II)$; константа швидкості реакції $k_{1/2}$ убиває зі збільшенням вмісту $MCl_2/П-Тр(К-II)$ ($M = Cu^{2+}, Co^{2+}$).

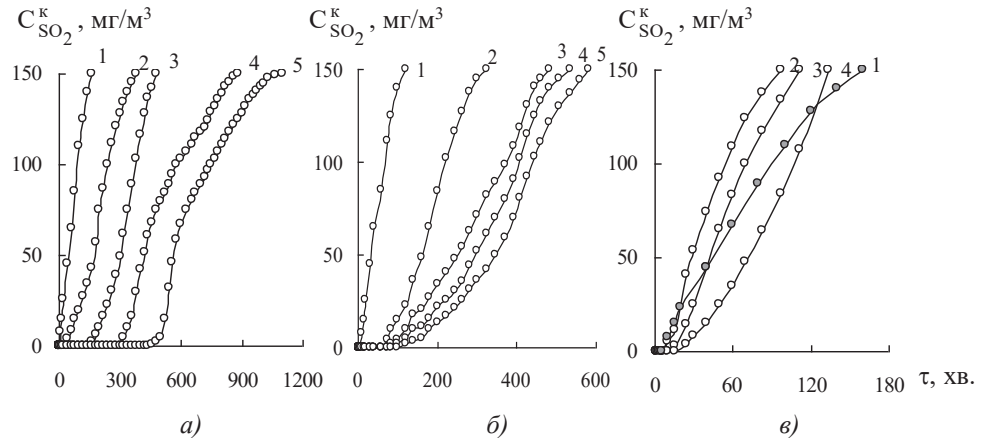


Рис. 3. Зміна $C_{SO_2}^k$ в часі у ході окисненні діоксиду сульфуру киснем в присутності $MCl_2/П-Тр(II)$ ($M = Cu^{2+}$ (рис. а), Co^{2+} (рис. б), Pd^{2+} (в), (рис. з)) при різній $C_{MCl_2} \cdot 10^5$, моль/г: 0 (1); 1,17 (2); 2,9 (3); 5,9 (4); 11,7 (5)

Fig. 3. Time dependences of $C_{SO_2}^k$ for sulfur dioxide oxidation with air oxygen in the presence of $MCl_2/N-Tr(K-II)$ ($M = Cu^{2+}$ (fig. a), Co^{2+} (fig. б), Pd^{2+} (в), (fig. з)) at different $C_{MCl_2} \cdot 10^5$, mol/g: 0 (1); 1,17 (2); 2,9 (3); 5,9 (4); 11,7 (5)

У разі композицій $PdCl_2/П-Тр(К-II)$ спостерігаються деякі відмінності (рис. 3, табл. 2). Так, ці композиції мають значно менші значення часу захисної дії та часу напівперетворення, ніж попередні. Для композицій $MCl_2/П-Тр(К-II)$ ($M = Cu^{2+}, Co^{2+}$) при будь-якому вмісті MCl_2 кількість SO_2 , що прореагувала, значно перевищує $Q_{досл}$, яку спостерігали для зразка $П-Тр(К-II)$. На відміну від цих композицій, $Q_{досл}$ у разі $PdCl_2/П-Тр(К-II)$ або менша, або лише незначно перевищує $Q_{досл}$ для зразка $П-Тр(К-II)$. Це однозначно свідчить про те, що хлориди цих 3d-металів беруть участь в реакції окиснення SO_2 киснем, а $Q_{досл}$ визначається не тільки концентрацією MCl_2 , але й природою іона металу. Механізм дії хлоридів металів значно відрізняється і детально описаний в роботі [10].

Встановлено, що при $C_{MCl_2} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г параметри t_0 , $t_{ГПК}$, $t_{1/2}$ і $Q_{досл}$ убивають в такій послідовності $Cu(II) > Co(II) > Pd(II)$, тобто максимальну активність виявляє композиція $CuCl_2/П-Тр(К-II)$. Така послідовність зберігається у разі підвищення концентрації іона металу до $11,7 \cdot 10^{-5}$ моль/г. Для композицій $PdCl_2/П-Тр(К-II)$ характерне незначне зростання параметрів t_0 і $t_{ГПК}$, тому вміст хлориду паладію(II) варіювали від $1,17 \cdot 10^{-5}$ моль/г до $5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г.

Таким чином, можна зробити висновок, що максимальну активність в реакції окиснення діоксиду сульфуру серед монометальних композицій, закріплених на природному трепелі, виявила система на основі солей купруму(II), що корелює з даними [9, 10].

Таблиця 2

Вплив вмісту хлоридів 3d-металів на параметри реакції окиснення SO₂ киснем в присутності композиції MCl₂/П-Тр(К-П)
 $C_{SO_2}^K = 150 \text{ мг/м}^3; U = 4,2 \text{ см/с}; m_k = 10 \text{ г}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Table 2

Effect of contents of 3d metal chlorides on parameters of the reaction of sulfur dioxide oxidation with air oxygen over MCl₂/N-Tr(K-II)
 $(C_{SO_2}^{in} = 150 \text{ mg/m}^3; U = 4,2 \text{ cm/s}; m_c = 10 \text{ g}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C})$

$C_{MCl_2} \cdot 10^5, \text{ моль/г}$	$\tau_0, \text{ хв}$	$\tau_{ГПК}, \text{ хв}$	$^*Q_{досл} \cdot 10^4, \text{ моль SO}_2$	$\tau_{1/2}, \text{ с}$	$k_{1/2} \cdot 10^4, \text{ с}^{-1}$
0	5	10	0,96	3900	1,77
M = Cu²⁺					
1,2	40	60	4,28	12000	0,58
2,9	140	200	7,75	20400	0,34
5,9	300	340	11,90	28800	0,24
11,7	440	510	15,60	37800	0,18
M = Co²⁺					
1,2	60	85	3,97	11400	0,61
2,9	75	120	6,54	18000	0,38
5,9	85	140	7,46	21000	0,33
11,7	120	200	9,52	26700	0,26
M = Pd²⁺					
1,2	7	15	0,80	2400	2,88
2,9	10	20	1,10	3300	2,09
5,9	15	30	1,36	5100	1,35

* – розраховано на момент закінчення дослідю.

Як витікає з аналізу літературних даних [9, 11, 12], іони деяких двох перехідних металів при певному їх співвідношенні можуть виявляти синергетичний ефект. Виходячи з цього, нами були вивчені біметальні композиції, до складу яких входять сполуки купруму(II), паладію(II), кобальту(II) та феруму(III) в реакції хемосорбційно-каталітичного окиснення діоксиду сульфуру. Було зіставлено активність біметальних та монометальних композицій на основі природного трепелю для виявлення синергетичної [9, 11, 12], інгібуючої [16] або адитивної дії [16]. На

рис. 4 представлені кінетичні криві в координатах $C_{SO_2}^k - \tau$, отримані як для моно-, так і для біметальних композицій. Концентрації іонів металів у монометальних композиціях відповідають оптимальним для отримання біметальних композицій.

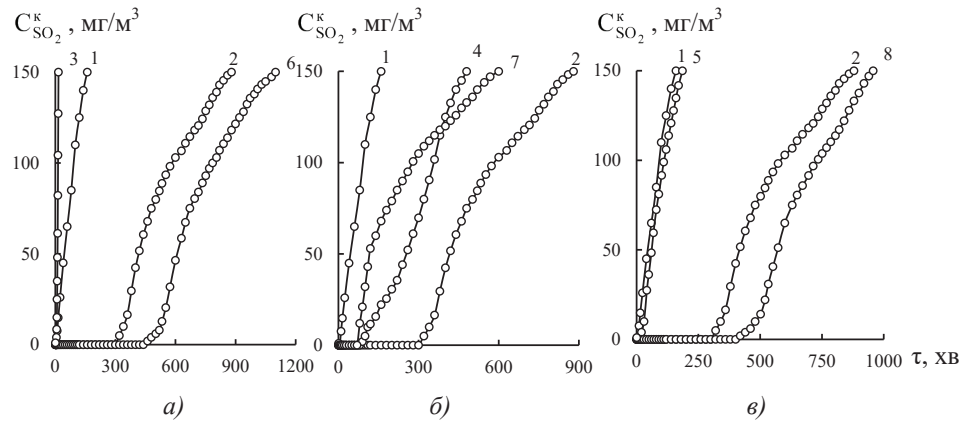


Рис. 4. Зміна $C_{SO_2}^k$ в часі у ході окисненні діоксиду сульфуру киснем у присутності моно- та біметальних композицій, закріплених на природному трепелі: П-Тр(К II) (1); $CuCl_2$ (2); $PdCl_2$ (3) (рис. а); $CoCl_2$ (4) (рис. б); $FeCl_3$ (5) (рис. в); $CuCl_2$ - $PdCl_2$ (6) (рис. а); $CuCl_2$ - $CoCl_2$ (7) (рис. б); $CuCl_2$ - $FeCl_3$ (8) (рис. в) ($C_{M(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г; $C_{Fe(III)} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г; $C_{SO_2}^i = 150$ мг/м³)

Fig. 4. Time dependences of $C_{SO_2}^k$ for sulfur dioxide oxidation with air oxygen over mono- and bimetallic compositions anchored on natural tripoli: N-Tr(K-II) (1); $CuCl_2$ /N-Tr(K-II) (2); $PdCl_2$ /N-Tr(K-II) (3) (fig. a); $CoCl_2$ /N-Tr(K-II) (4) (fig. б); $FeCl_3$ /N-Tr(K-II) (5) (fig. в); $CuCl_2$ - $PdCl_2$ /N-Tr(K-II) (6) (fig. а); $CuCl_2$ - $CoCl_2$ /N-Tr(K-II) (7) (fig. б); $CuCl_2$ - $FeCl_3$ /N-Tr(K-II) (8) (fig. в) ($C_{M(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ mol/g; $C_{Fe(III)} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/g; $C_{SO_2}^i = 150$ mg/m³)

У табл. 3 представлені захисні, сорбційні та кінетичні параметри реакції окиснення діоксиду сульфуру цими композиціями. Видно, що на всіх кінетичних кривих спостерігається ділянка, на якій діоксид сульфуру не визначається. Як було вказано вище, найбільшу активність серед монометальних композицій демонструє композиція $CuCl_2$ /П-Тр(К-II), що корелює з даними [9, 10, 17], тому для виготовлення усіх біметальних систем використовували хлорид купруму(II).

Порівняння активності моно- та біметальних композицій дозволяє зробити наступні висновки. Окиснення діоксиду сульфуру значно активується у випадку біметальних композицій. Для них з урахуванням $t_{ГПК}$ нами розрахований коефіцієнт синергізму K_s , як відношення значення $t_{ГПК}$ для біметальної композиції до суми цих показників для відповідних монометальних композицій. Так, за умови сумісної дії у складі композицій $Cu(II)$ - $Pd(II)$ і $Cu(II)$ - $Fe(III)$, закріплених на природному трепелі, спостерігається синергетичний ефект ($K_s > 1$) (табл. 3), який супроводжується збільшенням $t_{ГПК}$, $t_{1/2}$ та $Q_{досл}$. Слід зазначити, що у випадку біметальної композиції $CuCl_2$ - $CoCl_2$ /П-Тр(К-II) захисні (τ_0 і $\tau_{ГПК}$), сорбційні ($Q_{досл}$) і кінетичні

($t_{1/2}$) параметри реакції окиснення діоксиду сульфуру значно погіршуються у порівнянні з монометальними, що свідчить про інгібуючу дію хлориду кобальту(II) на процес реакції окиснення SO_2 у складі даної системи.

Таблиця 3

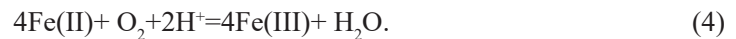
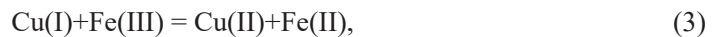
**Параметри реакції окиснення діоксиду сульфуру киснем
в присутності моно- та біметальних композицій на основі природного трепелу**
 $C_{M(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г; $C_{Fe(III)} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г; $C_{SO_2}^n = 150$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с; $t = 20$ °С

Table 3

**Parameters of the reaction of sulfur dioxide oxidation with air oxygen
over mono- and bimetallic compositions based on natural tripoli**
 $C_{M(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ mol/g; $C_{Fe(III)} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/g; $C_{SO_2}^n = 150$ mg/m³; $U = 4,2$ cm/c

Композиція	τ_0 , хв	$\tau_{гнк}$, хв	$\tau_{1/2}$, с	$Q_{досл} \cdot 10^4$, моль SO_2	K_s
П-Тр(К-II)	5	10	3900	0,96	-
CuCl ₂ /П-Тр(К-II)	300	340	28800	11,9	-
PdCl ₂ /П-Тр(К-II)	15	30	5100	1,36	-
CoCl ₂ /П-Тр(К-II)	85	140	21000	7,46	-
FeCl ₃ /П-Тр(К-II)	20	40	6300	1,94	-
CuCl ₂ -PdCl ₂ /П-Тр(К-II)	440	560	40200	16,4	1,4
CuCl ₂ -CoCl ₂ /П-Тр(К-II)	60	70	13200	4,77	0,2
CuCl ₂ -FeCl ₃ /П-Тр(К-II)	400	520	37800	15,1	1,4

З урахуванням отриманих результатів і загальних уявлень про роль іонів 3d-металів у реакції окиснення діоксиду сульфуру(IV) можна вважати, що синергетичний ефект у разі біметальних композицій Cu(II)-Pd(II) і Cu(II)-Fe(III), закріплених на природному трепелі, досягається в результаті зміни механізму реакції. Найпоширенішою є модель роздільного механізму, коли кожний компонент системи бере участь в окремій стадії багатостадійного процесу [5, 6, 18, 19]. Модель спільного механізму припускає утворення проміжного комплексу між іонами металів і молекулою SO_2 з наступним його внутрішньосферним редокс-перетворенням [19]. Слід зазначити, що обидві моделі у випадку реакцій з SO_2 розроблені для ріднофазних процесів. Однак, як показує наш досвід [8-10], їх успішно можна застосовувати також у випадку металокомплексів, закріплених на різних носіях. Так, на нашу думку, окиснення SO_2 киснем у присутності біметальної Cu(II)-Fe(III)/П-Тр(К-II) композиції здійснюється за трьохстадійною схемою:



Кожна зі стадій здійснюється за складним механізмом. Швидкість реакцій (2)-(4) залежить від концентрації іонів металів; істинно каталітичний процес досягається за умови, що швидкості реакцій (2)-(4) є близькими.

Механізм окиснення діоксиду сульфуру киснем повітря в присутності каталітичних систем на основі Pd(II) и Cu(II), за аналогією з механізмом окиснення CO, був детально описаний у роботі [9].

Таким чином, отримані моно- і біметальні композиції $M_nL_j/\text{II}-\text{Tr}(\text{K}-\text{II})$ ($M = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$; $L = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$) і $\text{CuCl}_2\text{-MCl}_n/\text{II}-\text{Tr}(\text{K}-\text{II})$ ($M = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Pd}^{2+}$; $n = 2$ або 3), які виявили залежність каталітичної активності в реакції окиснення діоксиду сульфуру киснем від природи ліганду та іона металу. Уперше визначені концентрації іонів d-металів, закріплених на природному трепелі, при яких біметальні композиції $\text{Cu(II)-Fe(III)/II-Tr(K-II)}$ і $\text{Cu(II)-Pd(II)/II-Tr(K-II)}$ демонструють синергізм дії. При однаковому складі біметальних композицій коефіцієнт синергізму визначається природою іона металу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- 1 Mathieu Y., Tzani L., Soulard M., Patarin J., Vierling M., Molière M. Adsorption of SO_x by oxide materials: A review // Fuel Process. Technol. – 2013. – Vol. 144. – P. 81–100. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.019>
- 2 Ivanova E., Kuomanova B. Adsorption of sulfur dioxide on natural clinoptilolite chemically modified with salt solutions // J. Hazard. Mater. – 2009. – Vol. 167, N 1-3 – P. 306–312. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.124>
- 3 Long J.W., Wallace J.M., Peterson G.W., Huynh K. Manganese oxide nanoarchitectures as broad-spectrum sorbents for toxic gases // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2016. – Vol. 8, № 2. – P. 1184–1193. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09508>
- 4 Pasiuk-Bronikowska W., Bronikowski T. Kinetic model of sulphite autoxidation under heterogeneous conditions // Chem. Engin. Sci. – 1989. – Vol. 44, Iss. 6. – P. 1361–1368. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(89\)85009-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(89)85009-2)
- 5 Ермаков А.Н., Пурмаль А.П. Катализ окисления $\text{HSO}_3^-/\text{HSO}_3^{2-}$ ионами марганца // Кинетика и катализ. – 2002. – Т. 43, № 2. – С. 273–284.
- 6 Ермаков А.Н., Ларин И.К., Угаров А.А., Пурмаль А.П. О катализе ионами железа окисления SO_2 в атмосфере // Кинетика и катализ. – 2003. – Т. 44, № 4. – С. 524–537.
- 7 Berglund J., Elding L.I. Manganese-catalysed autoxidation of dissolved sulfur dioxide in the atmospheric aqueous phase // Atmos. Environ. – 1995. – Vol. 29, N 12. – P. 1379–1391. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)91318-m](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)91318-m).
- 8 Rakitskaya T.L., Kameneva E.V., Kiose T.A., Volkova V.Ya Solid-state compositions for low-temperature sulphur dioxide oxidation consisting of natural clinoptilolite, copper(II) and halide ions // Solid State Phenom. – 2015. – Vol. 230, P. 291–296. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.230.291>
- 9 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Dzhiga G.M., Ennan A.A., Volkova V.Y. Catalytic compositions based on chlorides of d-metals and natural aluminosilicates for the low-temperature sulfur dioxide oxidation with air oxygen // Acta Phys. Pol., A. – 2018. – Vol. 133, N 4. – P. 1074–1078. <https://doi.org/10.12693/APhys-PolA.133.1074>
- 10 Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Раскола Л.А., Голубчик Х.О., Шульга Г.Б., Назар А.П., Стоян А.А. Закріплені на природному кліноптилоліті хлориди 3d-металів в реакції низькотемпературного окиснення діоксиду сірки киснем повітря // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2018. – Т. 23, № 2(65). – С. 6–17. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132035](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132035)

- 11 Coichev N., Reddy K. B., Van Eldik R. The synergistic effect of manganese (II) in the sulfite-induced autoxidation of metal ions and complexes in aqueous solution // Atmos. Environ. – 1992. – Vol. 26A, N 13. – P. 2295–2300. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(92\)90360-W](https://doi.org/10.1016/0960-1686(92)90360-W)
- 12 Weschler C.J., Mandich M. L., Graedel T. E. Speciation, photosensitivity, and reactions of transition metal ions in atmospheric droplets // J. Geophys. Res. Atmos. – 1986. – Vol. 91, N D4. – P. 5189–5204. <https://doi.org/10.1029/JD091iD04p05189>
- 13 Khulbe K.C., Mann R.S. and Manoogian A. Effect of carbon monoxide and sulphur dioxide on the oxidation state of copper in zeolite // Zeolites. – 1987. – Vol. 7, N 3. – P. 228–320. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(87\)90055-8](https://doi.org/10.1016/0144-2449(87)90055-8)
- 14 Rakitskaya T., Kiose T., Golubchik K., Baumer V., Volkova V. Effect of both the phase composition and modification methods on structural-adsorption parameters of dispersed silicas // Colloids Interfaces. – 2019. – Vol. 3, N 1. – 8 p. <https://doi.org/10.3390/colloids3010001>
- 15 Кюсе Т.О. Вплив діоксиду сірки на каталітичну активність нанесених купрум-паладієвих комплексів в реакції низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем повітря // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2013. – Т. 18, № 1(45). – С. 51–56. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31679](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31679)
- 16 Ulrich R. K., Rochelle G.T., Prada R.E. Enhanced oxygen absorption into bisulphite solutions containing transition metal ion catalysts // Chem. Eng. Sci. – 1986. – Vol. 41, N 8. – P. 2183–2191. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(86\)87134-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(86)87134-2)
- 17 Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А. Катализаторы низкотемпературного разложения озона на основе хлоридов 3d-металлов и природных сорбентов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія “Біологія, хімія”. – 2013 – Т. 26 (65), № 4. – С. 358–371.
- 18 Голодов В.А., Кашичкова Л.В. Окисление диоксида серы в водных растворах // Успехи химии. – 1981. – Т. 57, № 11. – С. 1796–1814.
- 19 Reddy K.B., R. Eldik Kinetics and mechanism of the sulfite-induced autoxidation of Fe(III) in acidic aqueous solution // Atmos. Environ. – 1992. – Vol. 26A, N 4. – P. 661–665. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(92\)90177-M](https://doi.org/10.1016/0960-1686(92)90177-M)

Стаття надійшла до редакції 14.11.2019

Т. А. Кюсе, Т. Л. Ракитская, А. П. Назар, Л. А. Раскола
Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина.
E-mail: kiosetatyana@gmail.com

МОНО- И БИМЕТАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ, ЗАКРЕПЛЕННЫЕ НА ПРИРОДНОМ ТРЕПЕЛЕ, В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

Изучена кинетика окисления диоксида серы в присутствии закрепленных на природном трепеле каталитических композиций на основе d-металлов. Показано, что монометальные композиции демонстрируют разное время защитного действия и время достижения полупревращения SO_2 , продолжительность которых зависят от природы и содержания $\text{M}_n\text{L}_n/\text{П-Тр(К-II)}$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Pd}^{2+}$; $\text{L} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$). Показано, что для биметальных композиций $\text{CuCl}_2\text{-MCl}_n/\text{П-Тр(К-II)}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Pd}^{2+}$; $n = 2$ або 3) наблюдаются синергетический эффект.

Ключевые слова: природный трепел, закрепленные d-металлы, диоксид серы, окисление, кислород воздуха

T. A. Kiose, T. L. Rakitskaya, A. P. Nazar, L. A. Raskola
I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Inorganic Chemistry
and Chemical Ecology, 2, Dvoryanskaya St., 65082. Odessa Ukraine.
E-mail: kiosetatyana@gmail.com

MONO- AND BIMETALLIC COMPOSITIONS ANCHORED ON NATURAL TRIPOLI IN THE REACTION OF SULFUR DIOXIDE OXIDATION WITH AIR OXYGEN

Sulfur dioxide is the most widespread environmental contaminant. For abatement of its concentrations in air, various chemisorbents and catalysts are used. Among the catalysts, liquid-phase metal complexes, metals and metal oxides (the latter are active only at high temperatures) are well studied. However, metal complexes anchored on different supports as catalysts are of interest now because of simple techniques of their preparing and the possibility to vary their activity over a wide range by changing the nature of d metal salts, supports and other components contained in their compositions. In the work, natural tripoli from Konoplianskiy deposit (Kirovohrads'ka Oblast'), N-Tr(K-II), is used as both a sulfur dioxide adsorbent and a support for d metal compounds. It has been found that this natural tripoli is not a true mineral and has a complicated composition, a developed mesoporous structure with pore sizes from 3.0 to 9.7 nm, and the high pH value (8.15) of its suspension. We investigated the kinetics of sulfur dioxide oxidation over some natural tripoli anchored catalytic compositions based on d metal compounds. It has been found that amounts of SO_2 reacted, Q_{exp} , at any MCl_n ($n = 2$ or 3) content are significantly larger than the amounts of SO_2 adsorbed by N-Tr(K-II). That gives evidence of the direct participation of monometallic compositions based on d metal chlorides in the reaction of SO_2 oxidation with oxygen. Q_{exp} depends on the nature of d metal and contents of MCl_n ($n = 2$ or 3). For $\text{M}_i\text{L}_j/\text{N-Tr(K-II)}$ compositions ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$; $\text{L} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$) the nature of anions also signifies. First, the concentrations of natural tripoli anchored d metal ions have been found being able to cause a synergetic action of these components in $\text{Cu(II)-Fe(III)/N-Tr(K-II)}$ and $\text{Cu(II)-Pd(II)/N-Tr(K-II)}$ bimetallic compositions. Thus, monometallic, $\text{M}_i\text{L}_j/\text{N-Tr(K-II)}$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$; $\text{L} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$), and bimetallic, $\text{CuCl}_2\text{-MCl}_n/\text{N-Tr(K-II)}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Pd}^{2+}$; $n = 2$ or 3), compositions have been obtained whose activity in the reaction of sulfur dioxide oxidation with air oxygen depends on the nature of metal ions and ligands. It has been found that the synergetic effect is characteristic of $\text{CuCl}_2\text{-PdCl}_2/\text{N-Tr(K-II)}$ and $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3/\text{N-Tr(K-II)}$ compositions and, on the contrary, Co^{2+} inhibits the activating action of CuCl_2 in $\text{CuCl}_2\text{-CoCl}_2/\text{N-Tr(K-II)}$ composition.

Keywords: natural tripoli, anchored d metals, sulfur dioxide, oxidation, air oxygen

REFERENCES

- 1 Mathieu Y., Tzani L., Soulard M., Patarin J., Vierling M., Molière M. *Adsorption of SO_x by oxide materials: A review*. Fuel Process. Technol., 2013, vol. 144, pp. 81-100. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.019>
- 2 Ivanova E., Kuomanova B. *Adsorption of sulfur dioxide on natural clinoptilolite chemically modified with salt solutions*. J. Hazard. Mater., 2009, vol. 167, no 1-3, pp. 306-312. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.124>
- 3 Long J.W., Wallace J.M., Peterson G.W., Huynh K. *Manganese oxide nanoarchitectures as broad-spectrum sorbents for toxic gases*. ACS Appl. mater. interfaces, 2016, Vol. 8, no 2, pp. 1184-1193. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09508>
- 4 Pasiuk-Bronikowska W., Bronikowski T. *Kinetic model of sulphite autoxidation under heterogeneous conditions*. Chem. Eng. Sci., 1989, vol. 44, no 6, pp. 1361-368. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(89\)85009-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(89)85009-2)
- 5 Ermakov A.N., Purmal A.P. *Kataliz okisleniya $\text{HSO}_3^-/\text{HSO}_3^{2-}$ ionami margantsa*. Kinetika i kataliz, 2002, vol. 43, no 2, pp. 273-284. (in Russian)
- 6 Ermakov A.N., Larin I.K., Ugarov A.A., Purmal A.P. *O katalize ionami zheleza okisleniya SO_2 v atmosphere*. Kinetika i kataliz, 2003, vol. 44, no 4, pp. 524-537. (in Russian)

- 7 Berglund J., Elding L.I. *Manganese-catalysed autoxidation of dissolved sulfur dioxide in the atmospheric aqueous phase*. Atmos. Environ., 1995, vol. 29, no 12, pp. 1379-1391. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)91318-m](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)91318-m)
- 8 Rakitskaya T.L., Kameneva E.V., Kiose T.A., Volkova V.Ya. *Solid-state compositions for low-temperature sulphur dioxide oxidation consisting of natural clinoptilolite, copper(II) and halide ions*. Solid State Phenom., 2015, vol. 230, pp. 291-296. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.230.291>
- 9 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Dzhiga G.M., Ennan A.A., Volkova V.Y. *Catalytic compositions based on chlorides of d-metals and natural aluminosilicates for the low-temperature sulfur dioxide oxidation with air oxygen*. Acta Phys. Pol. A, 2018, vol. 133, no 4, pp. 1074-1078. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1074>
- 10 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Raskola L.A., Golubchik K.O., Shulga A.B., Nazar A.P., Stoyan A.A. *Zakripleni na pryrodnomu klynoptyloliti khloridy 3d metaliv v reaktsii nyzkotemperaturnoho okysnennia dioksydu sirky kysnem povitria*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2018, vol. 23, no 2(65), pp. 6-17. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132035](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132035) (in Russian).
- 11 Coichev N., Reddy K. B., Van Eldik R. *The synergistic effect of manganese (II) in the sulfite-induced autoxidation of metal ions and complexes in aqueous solution*. Atmos. Environ., 1992, vol. 26A, no 13, pp. 2295-2300. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(92\)90360-W](https://doi.org/10.1016/0960-1686(92)90360-W)
- 12 Weschler C.J., Mandich M. L., Graedel T. E. *Speciation, photosensitivity, and reactions of transition metal ions in atmospheric droplets*. J. Geophys. Res. Atmos., 1986, vol. 91, no D4, pp. 5189-5204. <https://doi.org/10.1029/JD091iD04p05189>
- 13 Khulbe K.C., Mann R.S. and Manoogian A. *Effect of carbon monoxide and sulphur dioxide on the oxidation state of copper in zeolite*. Zeolites, 1987, vol. 7, no 3, pp. 228-320. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(87\)90055-8](https://doi.org/10.1016/0144-2449(87)90055-8)
- 14 Rakitskaya T., Kiose T., Golubchik K., Baumer V. and Volkova V. *Effect of both the phase composition and modification methods on structural-adsorption parameters of dispersed silicas*. Colloids Interfaces, 2019, vol. 3, no 1, pp. 1-8. <https://doi.org/10.3390/colloids3010001>
- 15 Kiose T.O. *Vplyv dioksydu sirky na katalitychnu aktyvnist nanesenykh kuprum-paladiievnykh kompleksiv v reaktsii nyzkotemperaturnoho okysnennia monooksydu vuhletsiu kysnem povitria*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 1(45), pp. 51-56. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31679](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31679) (in Ukraine)
- 16 Ulrich R. K., Rochelle G. T., Prada R.E. *Enhanced oxygen absorption into bisulphite solutions containing transition metal ion catalysts*. Chem. Eng. Sci., 1986, vol. 41, no 8, pp. 2183-2191. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(86\)87134-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(86)87134-2)
- 17 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A. *Katalizatory nyzkotemperaturnogo razlozhenija ozona na osnove hloridov 3d-metallov i pryrodnykh sorbentov*. Vcheni zapysky Tavrijs'kogo nacional'nogo universytetu im. V.I. Vernads'kogo. Serija "Biologija, himija", 2013, vol. 26, no 4, pp. 358-371 (in Russian).
- 18 Golodov V.A., Kashnikova L.V. *Okislenie dioksida seryi v vodnyih rastvorah*. Uspehi himii, 1981, vol. 57, no 11, pp. 1796-1814. (in Russian)
- 19 Reddy K.B., R. Eldik *Kinetics and mechanism of the sulfite-induced autoxidation of Fe(III) in acidic aqueous solution*. Atmos. Environ., 1992, vol. 26A, no 4, pp. 661-665. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(92\)90177-M](https://doi.org/10.1016/0960-1686(92)90177-M)