

УДК 546.98:562:544.723.2-3:549.6

Т. О. Кіосе¹, Т. Л. Ракитська¹, Л. А. Раскола¹, Х. О. Голубчик²,
А. О. Загоруй¹

¹Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти, вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, Україна;
e-mail: kiose@onu.edu.ua

²Одеський національний медичний університет, кафедра фармацевтичної хімії, пров. Валіховський, 2, м. Одеса, 65082, Україна

ВПЛИВ ПОПЕРЕДНЬО АДСОРБОВАНОГО ДІОКСИДУ СУЛЬФУРУ ТА ПАРИ ВОДИ НА ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ КУПРУМ-ПАЛАДІЄВОГО КАТАЛІЗАТОРА ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ КАРБОНУ

Досліджено адсорбційні властивості гідротермально-модифікованого дисперсного кремнезему трепелу та каталізатора окиснення монооксиду карбону Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Тр(К-І) відносно пари води і діоксиду сульфуру, а також їх вплив на захисні властивості каталізатора. Встановлено, що для запобігання отруєння каталізатора Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Тр(К-І) при використанні його в засобах захисту органів дихання від монооксиду карбону необхідно передбачити попередню очистку повітря від аерозольних частинок, діоксиду сульфуру та пари води.

Ключові слова: окиснення, монооксид карбону, діоксид сульфуру, сполуки купруму(II) та паладію(II), гідротермально-модифікований трепел, респіраторні пристрої.

Як відомо, самими масштабними джерелами виділення діоксиду сульфуру (SO₂) та монооксиду карбону (CO) в атмосферу є теплоенергетика, чорна і кольорова металургія, хімічна промисловість. Присутність газоподібних токсикантів у робочій зоні в концентраціях, що набагато перевищують ГДК (20 мг/м³ для CO і 10 мг/м³ для SO₂), гостро порушує питання захисту органів дихання персоналу. Це зумовлює необхідність використання працівниками засобів індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД), оснащених фільтрами, що захищають від обох речовин. Проте через істотні відмінності у фізико-хімічних властивостях цих сполук вони видаляються з повітря різними методами: SO₂ – переважно сорбційними, а CO – каталітичними. Як сорбенти діоксиду сульфуру добре вивчені цеоліти (кліноптилоліт, морденіт) [1-3], шаруваті алюмосилікати (монтморилоніт, бентоніт, вермікуліт, палигорськіт) [4-7], дисперсні кремнеземи (трепел, опока, пемза) [8, 9], а також синтетичні цеоліти [10-15], але більшість даних здійснено для газових сумішей, які взагалі не містять кисню, при відносно високій (5800-28500 мг/м³) концентрації SO₂. У світі запатентовано велику кількість різних за складом низькотемпературних каталізаторів окиснення CO, але до теперішнього часу для спорядження універсальних протигазових коробок (каністри, патрони (картриджі)) переважно використовуються каталізатори типу гопкаліт, основними компонентами яких є оксиди мангану(IV) і купруму(II) в певних пропорціях. Істотними недоліками гопкалітових каталізаторів є низька активність в умовах підвищеної вологості газоповітряної суміші (ГПС), здатність отруюватися парою води, суль-

фурвмісними та іншими газами [16]. Окрім, гопкаліту, практичне застосування знаходять в основному металеві нанесені каталізатори, єдиним недоліком якого є великий вміст благородного металу, тобто дуже висока ціна. Застосуванню нанесених металокомплексних каталізаторів перешкоджає отруєність парами води та кислими газами, головним чином, діоксидом сульфуру, навіть при концентраціях SO_2 нижче ГДК, причому отруєння діоксидом сульфуру є необоротним. Виходом з цієї ситуації є застосування фільтруючого елементу або декількох елементів, що забезпечують попередню очистку забрудненого повітря від кислих газів та пари води перед його надходженням до каталізатору. В роботі [17] узагальнені результати дослідження впливу вологоємності та відносної вологості ГПС на активність каталізаторів окиснення СО складу Pd(II)-Cu(II)/S ($\bar{S}$ – носії різного походження), в яких в якості носія були використані носії різного походження. Нами розроблено високоефективний низькотемпературний каталізатор, в якому носієм є гідротермально-модифікований дисперсний кремнезем трепел ($\text{H}_2\text{O-Tr(K-I)}$). Для такого каталізатора відсутні дослідження, щодо впливу каталітичних отрут, а саме SO_2 і H_2O , на його активність в реакції низькотемпературного окиснення СО киснем повітря.

Мета роботи – дослідити адсорбційні властивості гідротермально-модифікованого дисперсного кремнезему трепелу та каталізатора окиснення монооксиду карбону $\text{Pd(II)-Cu(II)/H}_2\text{O-Tr(K-I)}$ відносно пари води й діоксиду сульфуру, а також їх вплив на захисні властивості каталізатора.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Матеріали. В якості носія металокомплексного каталізатора використовували гідротермально-модифікований трепел (Коноплянське родовище, Кіровоградська обл., ТУ У 14.2-00374485-004:2005; хімічний склад у розрахунку на оксиди в мас. %: SiO_2 – 75,8-88,4; Al_2O_3 – 3,6-10; Fe_2O_3 – 1,1-7,8), який отримували кип'ятінням в дистильованій воді впродовж 1 години.

Каталізатор окиснення монооксиду карбону $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr/H}_2\text{O-Tr(K-I)}$ отримували методом імпрегнування носія по вологоємності. Стандартна методика полягала в наступному. Гідротермально-модифікований трепел масою 10 г просочували 5 мл водного розчину, який містив компоненти K_2PdCl_4 (KCl+PdCl_2), $\text{Cu(NO}_3)_2$, KBr в заданих співвідношеннях. Вологу пухку масу витримували в закритій чашці Петрі за умови 20-25 °С протягом 20-24 годин, потім сушили в термошафі в повітряному середовищі при 110 °С до сталої маси. Зразки охолоджували в ексікаторі до кімнатної температури. В дослідженнях використовували каталізатор із сталим складом, моль/г: $C_{\text{Pd(II)}} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Br}^-} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

МЕТОДИ ТА ТЕХНІКА ДОСЛІДЖЕННЯ

Сорбцію водяної пари зразками природного і хімічно-модифікованого трепелу досліджували в термостатованій при 20 °С вакуумній установці з кварцовими пружинними вагами Мак Бена-Бакра. Для термостатування адсорбенту під час відкачки та в процесі адсорбції використовували повітряний термостат з оргскла

і пластика. Термостатування системи контролювали за допомогою термостата ТС-80М-2 з похибкою $\pm 0,2$ °С. Попередньо висушені при 110 °С зразки масою 0,1-0,2 г розміщували у чашки ваг. Вакуум в установці створювали за допомогою форвакуумного і пароолійного дифузійного насосів. Вакуумування здійснювали протягом декількох годин. Залишковий тиск (10^{-3} - 10^{-4} мм. рт. ст.) контролювали іонізаційно-термопарним вакуумметром ВІТ-2М. Після досягнення зразками постійної маси здійснювали напуск водяної пари. Парціальний тиск газу-сорбату реєстрували U-подібним ртутним манометром з похибкою $\pm 2,6$ Па ($2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.). Час встановлення рівноваги – 24 год. Зміну маси зразка в результаті сорбції та різницю рівнів U-подібного манометра контролювали за допомогою катетометра КМ-6. Похибка вимірювання не перевищувала $\pm 2\%$.

Отримані ізотерми адсорбції аналізували за допомогою моделі полімолекулярної адсорбції Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ) та лінійного рівняння:

$$\frac{P/P_s}{a(1 - P/P_s)} = \frac{1}{a_m \cdot C} + \frac{C-1}{a_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_s},$$

де a – величина адсорбції при рівноважному відносному тиску P/P_s ; a_m – ємність моношару; C – константа, що характеризує спорідненість адсорбата до адсорбенту.

Питому поверхню адсорбенту визначали за формулою:

$$S_{\text{пит}} = a_m \cdot N_A \cdot \omega \cdot 10^{-20}, \text{ м}^2/\text{г}, \quad (2)$$

де a_m – ємність моношару, ммоль/г; N_A – число Авогадро; ω – площа поперечного перерізу молекули адсорбата, м². Для молекули води $\omega = 10,8 \text{ \AA}^2$ ($10,8 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$) [18, 19].

ГПС із визначеною концентрацією СО отримували шляхом розведення концентрованого газу (98-99 об. % СО) очищеним за допомогою фільтрів, заповнених фільтруючим матеріалом ФП і активованим вугіллям марки СКН-К, повітрям до необхідної концентрації – 300 мг/м³. Початкову ($C_{\text{CO}}^{\text{п}}$) і кінцеву ($C_{\text{CO}}^{\text{к}}$) концентрації монооксиду карбону визначали за допомогою газоаналізатора 621ЭХ04 (“Аналітприлад”, Україна) чутливістю 2 мг/м³.

Швидкість реакції розраховували за формулою:

$$W = \frac{w(C_{\text{CO}}^{\text{п}} - C_{\text{CO}}^{\text{к}})}{m_k}, \text{ моль}/(\text{г} \cdot \text{с}) \quad (3)$$

де $w = 1,68 \cdot 10^{-2}$ – об’ємна витрата ГПС, л/с; $C_{\text{CO}}^{\text{п}}$, $C_{\text{CO}}^{\text{к}}$ – початкова і кінцева концентрації СО, моль/л; m_k – маса зразка каталізатора, г.

Ступінь перетворення СО у стаціонарному режимі ($\eta_{\text{ст}}$) та стехіометричний коефіцієнт (n) визначали за формулами:

$$\eta_{\text{ст}} = \frac{(C_{\text{CO}}^{\text{п}} - C_{\text{CO}}^{\text{к}})}{C_{\text{CO}}^{\text{п}}} \cdot 100, \% \quad (4)$$

$$n = Q_{\text{досл}}/Q_{\text{Pd(II)}} \quad (5)$$

ГПС, що містить SO_2 у концентрації 150 мг/м^3 , отримували шляхом змішування потоків очищеного повітря і SO_2 в змішувачі. Початкову ($C_{\text{CO}}^{\text{п}}$) та кінцеву ($C_{\text{CO}}^{\text{к}}$) концентрації діоксиду сульфуру визначали за допомогою газоаналізатора 667ЭХ08 (“Аналітприлад”, Україна), чутливість якого – 2 мг/м^3 ; час встановлення концентрації не більш 60 с.

Для оцінки захисних властивостей каталітичних композицій використовували показники: τ_0 – період часу, протягом якого на кінетичній кривій $C_{\text{CO}}^{\text{к}} = 0$; $\tau_{\text{ГДК}}$ – час захисної дії, тобто час досягнення ГДК. Дослідну кількість газів CO та SO_2 ($Q_{\text{досл}}$), що прореагували визначали з урахуванням експериментальної функції $\Delta_{\text{CO}(\text{SO}_2)} - \tau$.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Адсорбція пари води

На рис. 1 представлені ізотерми адсорбції-десорбції пари води зразками природного і хімічно-модифікованого трепелу. Ізотерми адсорбції відповідно до класифікації БЕТ відносяться до типу IV. Основна кількість водяної пари адсорбується зразками трепелу при $P/P_s > 0,7$, при цьому спостерігається різке наростання величини адсорбції, що свідчить про конденсацію пари води у порах сорбенту. Десорбційна гілка характеризується протяжною петлею капілярно-конденсаційного гістерезису в області значень P/P_s від 0,5 до 0,1, що є характерним для природних кремнеземів [17, 19]. Профілі ізотерм адсорбції-десорбції модифікованих зразків трепелу майже не змінюються та відносяться до типу IV. Петля гістерезису для зразку $\text{H}_2\text{O}/\text{Tr}(\text{K-I})$ має більшу ширину та замикається при значно менших значеннях P/P_s . Тип гістерезису – НЗ. Виразний капілярно-конденсаційний гістерезис свідчить про наявність розвиненої перехідної пористості зразків природного і хімічно-модифікованого трепелу.

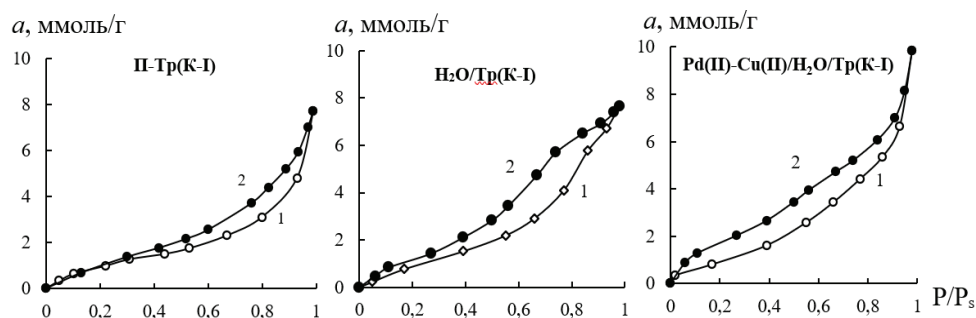


Рис. 1. Ізотерми адсорбції(○)-десорбції(●) пари води зразками природного та хімічно-модифікованого трепелу при температурі 20°C

Fig. 1. Adsorption(○)-desorption (●) isotherms of water vapor by samples of natural and chemically modified tripoli at temperature 20°C

Отримані ізотерми адсорбції проаналізовано за допомогою рівняння полімолекулярної адсорбції БЕТ (1), параметри якого узагальнено у табл. 1

Таблиця 1

**Структурно-адсорбційні характеристики
зразків природного та хімічно-модифікованого трепелу**

Table 1

**Structural and adsorption characteristics
of natural and chemically modified tripoli samples**

Зразок	Константи рівняння БЕТ		Q_1 , Дж/моль	$S_{\text{шт}}$, м ² /г
	a_m , ммоль/г	C		
П-Тр(К-I)	0,93	16,7	7,018	61
H ₂ O-Тр(К-I)	1,14	6,0	4,164	74
Pd(II)-Cu(II)/H ₂ O-Тр(К-I)	1,41	3,8	3,367	92

Опрацювання ізотерм адсорбції води зразками каталізаторів за рівнянням БЕТ дало наступні результати. Хімічно-модифіковані зразки по відношенню до П-Тр(К-I), а також каталізатор Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Тр(К-I) по відношенню до носія H₂O-Тр(К-I) мають більші значення a_m , $S_{\text{шт}}$.

Отже, загальний аналіз ізотерм адсорбції-десорбції пари води зразками природного і хімічно-модифікованого трепелу дозволяє віднести їх до сорбентів з неоднорідно-пористою структурою з перевагою перехідних пір.

3.2. Вплив вмісту води на активність каталізатора Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Тр(К-I) окиснення монооксиду карбону

Оскільки каталізатор створювався з метою його використання у засобах захисту органів дихання, з урахуванням сорбції трепелом водяних парів з повітря, необхідно було дослідити вплив вмісту води ($m_{\text{H}_2\text{O}}$) на активність Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Тр(К-I) каталізатора. На рис. 2 представлено кінетичні криві окиснення СО киснем в присутності каталізатора K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr-H₂O/H₂O-Тр(К-I), до складу якого попередньо додавали воду в кількості від 0,03 до 0,1 г/г.

3.3. Адсорбція діоксиду сульфуру зразками природного та модифікованого трепелу

На рис. 3 показана зміна кінцевої концентрації діоксиду сульфуру ($C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$) з часом у ході окиснення SO₂ киснем повітря в присутності природного та хімічно-модифікованого трепелу при низьких температурах з газоповітряної суміші, в якій вміст SO₂ складав 150 мг/м³.

Час захисної дії зростає від 15 хв для H₂O-Тр(К-I) і до 250 хвилин для каталізатора Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Тр(К-I), що вказує на участь Pd(II) і Cu(II) в реакції з діоксидом сульфуру, але як і у разі природного і гідротермально-модифікованого трепелу стаціонарний режим не встановлюється та через деякий час вихідна концентрація SO₂ дорівнює початковій (150 мг/м³).

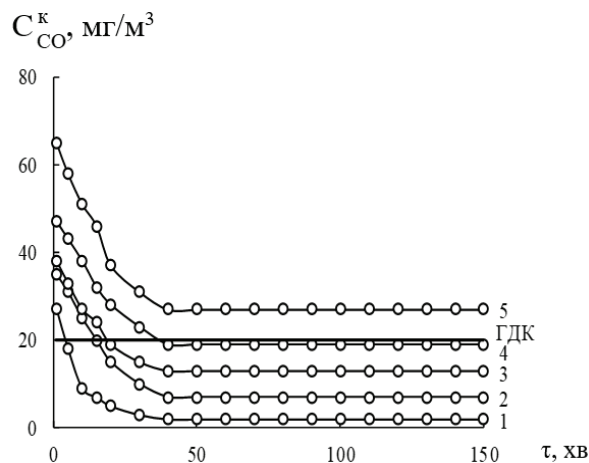


Рис. 2. Зміна C_{CO}^k у часі в реакції окиснення CO киснем при різному вмісті додаткової води (m_{H_2O} , г/г) у зразках каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/H_2O-Tr(K-I)$: m_{H_2O} , г/г: 1 – 0; 2 – 0,03; 3 – 0,05; 4 – 0,07; 5 – 0,1. $C_{CO}^n = 300$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с

Fig. 2. Change in C_{CO}^f over time in the reaction of CO oxidation by oxygen at different contents of additional water (m_{H_2O} , g/g) in catalyst samples $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/H_2O-Tr(K-I)$: m_{H_2O} , g/g: 1 – 0; 2 – 0,03; 3 – 0,05; 4 – 0,07; 5 – 0,1. $C_{CO}^{in} = 300$ mg/m³; $U = 4,2$ cm/sec

Таблиця 2

Вплив вмісту води (m_{H_2O}) у складі каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/H_2O-Tr(K-I)$ на кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення CO киснем

$$C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}; C_{CO}^n = 300 \text{ мг/м}^3$$

Table 2

The effect of the water content (m_{H_2O}) in the catalyst composition $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/H_2O-Tr(K-I)$ on the kinetic and stoichiometric parameters of the CO oxidation reaction with oxygen

$$C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}; C_{CO}^{in} = 300 \text{ mg/m}^3$$

Додаткова вода m_{H_2O} , г/г	Вміст H_2O , %	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^k , мг/м ³	η_{cr} , %	$Q_{докл} \cdot 10^4$, моль CO	n
		W_n	W_{cr}				
0	3,1	17,6	17,9	3	99	15,3	5,0
0,03	6,1	16,1	17,6	7	98	15,0	4,9
0,05	8,1	16,0	17,2	13	96	14,7	4,8
0,07	10,1	15,4	16,9	19	94	14,4	4,7
0,1	13,1	14,5	16,4	27	91	13,9	4,6

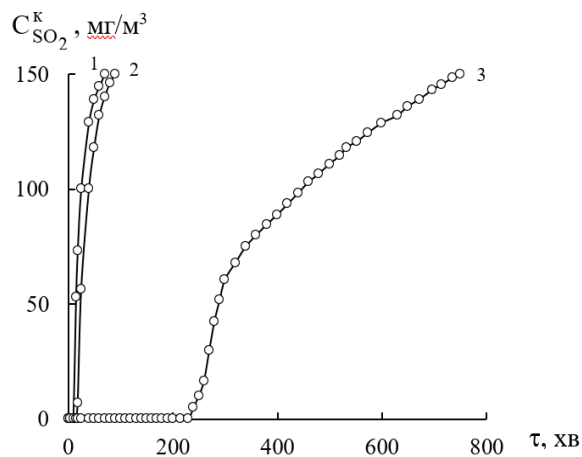


Рис. 3. Зміна $C_{SO_2}^K$ у часі при поглинанні SO_2 з газоповітряної суміші зразками П-Тр(К-І) (крива 1), H_2O -Тр(К-І) (крива 2) та каталізатора $Pd(II)-Cu(II)/H_2O$ -Тр(К-І) (крива 3).

Fig. 3. Change in $C_{SO_2}^K$ over time when absorbing SO_2 from the gas-air mixture by samples N-Tr(K-I) (curve 1), H_2O -Tr(K-I) (curve 2) and catalyst $Pd(II)-Cu(II)/H_2O$ -Tr(K-I): (curve 3).

3.4. Вплив діоксиду сульфору на активність $Pd(II)-Cu(II)/H_2O$ -Тр(К-І) каталізатора окиснення монооксиду карбону

Відомо, що SO_2 є отрутою для багатьох каталізаторів окиснення монооксиду карбону [20-24]. Нами досліджено вплив кількості попередньо поглиненого SO_2 (Q_{SO_2}) на активність каталізатора $Pd(II)-Cu(II)/H_2O$ -Тр(К-І) у реакції окиснення CO . Для цього крізь зразок каталізатора впродовж 1, 2 і 4 годин пропускали газоповітряну суміш, яка містила 150 mg/m^3 (15 ГДК) діоксиду сульфору. Зразок тестували за 24 години після припинення затруєння за початкової концентрації монооксиду карбону 300 mg/m^3 (рис.4).

Видно, що зі збільшенням кількості поглиненого діоксиду сульфору кінетика реакції не змінюється, але каталізатор знижує свою активність: у стаціонарному режимі зростає C_{CO}^K . Залежності $\eta_{ст}$ від тривалості затруєння діоксидом сульфору каталізатора узагальнено в табл. 3.

В ході лабораторних досліджень встановлено, що усі зразки зі збільшенням кількості поглиненого SO_2 втрачають свою активність в реакції окиснення монооксиду карбону. Ступінь конверсії монооксиду карбону у стаціонарному режимі ($\eta_{ст}$) каталізатора $Pd(II)-Cu(II)/H_2O$ -Тр(К-І) зменшується з 99 % до 56 %.

Встановлено, що купрум-паладієвий каталізатор, попередньо затруєний діоксидом сульфору втрачає каталітичну активність у реакції окиснення монооксиду карбону в результаті необоротного зв'язування частини паладію(II) з діоксидом сульфору та втрати ним здатності координувати та активувати молекулу CO .

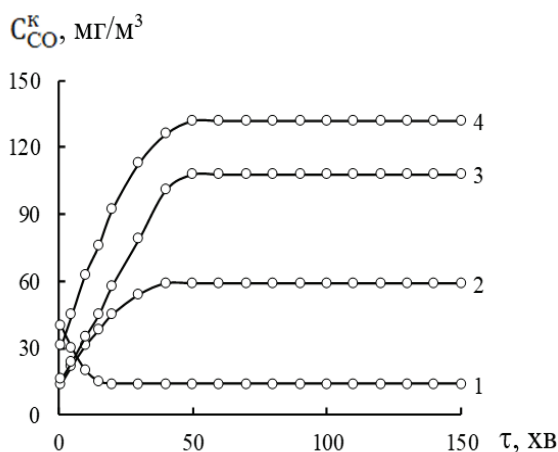


Рис. 4. Зміна C_{CO}^K у часі в реакції окиснення CO в присутності каталізатора Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Tr(K-I) за умови різної кількості попередньо поглиненого діоксиду сульфуру ($Q_{SO_2} \cdot 10^4$, моль):
1 – 0; 2 – 1,27; 3 – 2,55; 4 – 7,20 $C_{CO}^I = 300$ мг/м³; $C_{SO_2}^I = 150$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с

Fig. 4. Change in C_{CO}^f over time in the CO oxidation reaction with a catalyst Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Tr(K-I) under different amounts of pre-absorbed sulfur dioxide ($Q_{SO_2} \cdot 10^4$, mol):
1 – 0; 2 – 1,27; 3 – 2,55; 4 – 7,20 $C_{CO}^{in} = 300$ mg/m³; $C_{SO_2}^{in} = 150$ mg/m³; $U = 4,2$ cm/sec

Таблиця 3

Вплив SO₂ на активність каталізатора Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Tr(K-I) в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря
 $C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$ моль/г $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^I = 300$ мг/м³

Table 3

Effect of SO₂ on catalyst activity of Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Tr(K-I) in the oxidation reaction of carbon monoxide with oxygen in the air
 $C_{Pd(II)} = 3.05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8.8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/g; $C_{CO}^{in} = 300$ mg/m³

Тривалість дії SO ₂ на каталізатор, год	Q_{SO_2} , мг SO ₂	$Q_{SO_2} \cdot 10^4$, моль SO ₂	C_{CO}^K , мг/м ³	η_{cr} , %
0	-	-	2	99
1	8,10	1,27	59	80
2	16,35	2,55	108	64
4	46,35	7,20	132	56

Отже, для запобігання отруєння каталізатора при використанні його в засобах захисту органів дихання від монооксиду карбону треба передбачити попередню очистку повітря від аерозольних частинок, діоксиду сульфуру та пари води.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Allen S.J., Ivanova E., Koumanova B. Adsorption of sulfur dioxide on chemically modified natural clinoptilolite. Acid modification // Chem. Eng. J. – 2009. – Vol. 152, N 2-3. – P. 389-395. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.063>
2. Liu Ya., Bisson T.M., Yang H., Xu Zh. Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up // Fuel Process. Techn. – 2010. – Vol. 91, N 10. – P. 1175-1197. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.04.015>
3. Tantet J., Eiç M., Desai R. Breakthrough study of the adsorption and separation of sulfur dioxide from wet gas using hydrophobic zeolites // Gas Sep. Purif. – 1995. – Vol. 9, N 3. – P. 213-220. [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(95\)98229-E](https://doi.org/10.1016/0950-4214(95)98229-E)
4. Mathieu Y., Tzanis L., Soularde M., Patarin J., Vierling M., Molière M. Adsorption of SO_x by oxide materials: A review // Fuel Proc. Technol. – 2013. – Vol. 114. – P. 81-100. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.019>
5. Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Гавриленко М.І., Волкова В.Я., Мішаріна Н.О. Динаміка сорбції діоксиду сірки базальтовим туфом // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2006. – Т. 11, № 4. – С. 5-12.
6. Zhang Q., Higuchi T., Sekine M., Imai T. Removal of sulphur dioxide using palygorskite in a fixed bed adsorber // Env. Technol. – 2009. – Vol. 30, N 14. – P. 1529-1538. <https://doi.org/10.1080/09593330903246440>
7. Wal K., Rutkowski P., Stawiński W. Application of clay minerals and their derivatives in adsorption from gaseous phase // Appl. Clay Sci. – 2021. – Vol. 215. – An 106323. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106323>
8. Ozturk B., Yildirim Y. Investigation of sorption capacity of pumice for SO₂ capture // Process Saf. Environ. Prot. – 2008. – Vol. 86, N 1. – P. 31-36. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2007.10.010>
9. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Kamenewa A.V. Adsorption properties of natural sorbents regarding sulfur dioxide and water vapor // Chemistry, physics and surface technology. – 2014. – Vol. 5, N 1. – P. 56-63.
10. Rakitskaya T., Kiose T., Raskola L. Synthetic zeolites modified with salts of transition metals in the reaction of chemisorption-catalytic oxidation of sulfur dioxide by air oxygen // Chem. J. Moldova. – 2021. – Vol. 133, N 4. – P. 1857-1078. <https://doi.org/10.19261/cjm.2021.913>
11. Deng S.G., Lin Y.S. Sulfur dioxide sorption properties and thermal stability of hydrophobic zeolites // Ind. Eng. Chem. Res. – 1995. – Vol. 34, N 11. – P. 4063-4070. DOI:10.1021/ie00038a048
12. Gupta A., Gaur V., Verma N. Breakthrough analysis for adsorption of sulfur-dioxide over zeolites // Chem. Eng. Process. – 2004. – Vol. 43, N 1. – P. 9-22. [https://doi.org/10.1016/s0255-2701\(02\)00213-1](https://doi.org/10.1016/s0255-2701(02)00213-1)
13. Marcu I.C., Săndulescu I. Study of sulfur dioxide adsorption on Y zeolite // J. Serb. Chem. Soc. – 2004. – Vol. 69, N 7. – P. 563-569. <https://doi.org/10.2298/jsc0407563m>
14. Chriswell C.D., Gjerde D.T. Sampling of stack gas for sulfur dioxide with a molecular sieve adsorbent // Anal. Chem. – 1982. – Vol. 54, N 11. – P. 1911-1913. <https://doi.org/10.1021/ac00248a070>
15. Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Каменева О.В., Михайлова О.В. Адсорбційні властивості природних сорбентів відносно діоксиду сірки // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2011. – Т. 16, № 13. – С. 24-33.
16. Luna B., Winchester J., Grose J., Mulloth L., Perry J. Evaluation of Commercial Off-the-Shelf Sorbents & Catalysts for Control of Ammonia and Carbon Monoxide // 40th International Conference on Environmental Systems. Barcelona. – 2010. – P. 6062. <https://doi.org/10.2514/6.2010-6062>
17. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S., Ennan A.A. Effect of water on activity and protective properties of catalysts used in respiratory protective equipment // Handbook of Research on Water Sciences and Society. – 2022. Vol. 2. – P. 469-499. <http://dx.doi.org/10.4018/978-1-7998-7356-3.ch021>
18. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Kamenewa A.V. Adsorption properties of natural sorbents relative to sulfur dioxide and water vapor // Chemistry, physics and surface technology. – 2014. – Vol. 5, N 1. – P. 56-63.
19. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Dlubovsky R.M. Adsorption of water vapor by natural and modified chlorides of manganese(II) and cobalt(II) sorbents // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. – 2014. – N 1. – P. 131-135.
20. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.Ya. Low temperature catalytic air purification from carbon monoxide. – Odesa: Ecology, 2005. – 191 p.
21. Koh D.J., Song J.H., Ham S.W., Nam I.S., Chang R.W., Park E.D., Kim Y.G. Low temperature oxidation of CO over supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts // Korean J. Chem. Eng. – 1997. – Vol. 14, N 6. – P. 486-490. <https://doi.org/10.1007/bf02706597>
22. Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Еннан А.А.-А., Ракитський О.С. Вплив деяких каталітичних отрут на активність нанесених на вуглецевий матеріал купрум-паладієвих комплексів в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2022. – Т. 27, № 2 (82). – С. 5-19. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2\(82\).264875](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2(82).264875)

23. Escando L.S., Ordonez S., Vega A., Diez F.V. Sulphur poisoning of palladium catalysts used for methane combustion: Effect of the support // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – Vol. 153, N 1–2. – P. 742–750. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.017>
24. Ordonez S., Hurtado P., Diez F.V. Methane catalytic combustion over Pd/Al₂O₃ in presence of sulphur dioxide: development of a regeneration procedure // *Catalysis Letter*. – 2005. – Vol. 100, N 1–2. – P. 27–34. <https://doi.org/10.1007/s10562-004-3081-1>

Стаття надійшла до редакції 15.11.2024

T. O. Kiose¹, T. L. Rakyska¹, L. A. Raskola¹, K. O. Holubchik², A. O. Zagoruy¹

¹Odesa I. I. Mechnikov National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Education, 2 Dvorianska St, odesa, 65082, Ukraine; e-mail: kiose@onu.edu.ua

²Odesa National Medical University, Department of Pharmaceutical Chemistry, 2 Valikhovsky Ln, Odesa, 65082, Ukraine

INFLUENCE OF PRE-ADSORBED SULPHUR DIOXIDE AND WATER VAPOR ON THE PROTECTIVE PROPERTIES OF A COPPER-PALLADIUM CATALYST FOR CARBON MONOXIDE OXIDATION

It is known that the largest sources of sulfur dioxide (SO₂) and carbon monoxide (CO) emissions into the atmosphere are the thermal power industry, ferrous and non-ferrous metallurgy, and the chemical industry. The presence of gaseous toxicants in the working area in concentrations that far exceed the MPC (20 mg/m³ for CO and 10 mg/m³ for SO₂) acutely raises the issue of personnel respiratory protection. This necessitates the use of personal respiratory protective equipment (RPE) by workers equipped with filters that protect against both substances. We have developed a highly efficient low-temperature catalyst in which the carrier is hydrothermally modified dispersed silica tripoli (H₂O-Tr(K-I)). For such a catalyst, there are no studies on the influence of catalytic poisons, namely SO₂ and H₂O, on its activity in the reaction of low-temperature oxidation of CO with air oxygen. The work investigated the adsorption properties of hydrothermally modified dispersed silica trefoil and the carbon monoxide oxidation catalyst Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Tr(K-I) with respect to water vapor and sulfur dioxide, as well as their effect on the protective properties of the catalyst. Analysis of water vapor adsorption-desorption isotherms by samples of natural and chemically modified tripoli allows us to attribute them to sorbents with a heterogeneous porous structure with a predominance of transitional pores. The effect of the additional water content on the activity of the Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Tr(K-I) catalyst for carbon monoxide oxidation was investigated. It was established that with an increase in the water content, the degree of CO conversion decreases due to blocking of the active centers of the catalyst, or capillary condensation, which affects the internal diffusion processes. The adsorption properties of natural and chemically modified tripoli at low temperatures from a gas-air mixture in which the SO₂ content was 150 mg/m³ were analyzed. It was found that the protective action time increases from 15 min for H₂O-Tr(K-I) and up to 250 min for the Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Tr(K-I) catalyst, which indicates the participation of Pd(II) and Cu(II) in the reaction with sulfur dioxide. It was found that the copper-palladium catalyst, previously poisoned with sulfur dioxide, loses catalytic activity in the oxidation reaction of carbon monoxide as a result of the irreversible binding of part of palladium(II) with sulfur dioxide and its loss of the ability to coordinate and activate the CO molecule. Therefore, to prevent catalyst poisoning when using it in respiratory protection against carbon monoxide, it is necessary to provide for preliminary air purification from aerosol particles, sulfur dioxide, and water vapor.

Keywords: oxidation, carbon monoxide, sulfur dioxide, compounds of copper(II) and palladium(II), hydrothermally modified tripoli, respiratory devices.

REFERENCES

1. Allen S.J., Ivanova E., Koumanova B. *Adsorption of sulfur dioxide on chemically modified natural clinoptilolite*. Acid modification. Chem. Eng. J., 2009, vol. 152, no 2-3, pp. 389–395. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.063>
2. Liu Ya., Bisson T.M., Yang H., Xu Zh. *Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up*. Fuel Process. Techn., 2010, vol. 91, no 10, pp. 1175–1197. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.04.015>
3. Tantet J., Eic M., Desai R. *Breakthrough study of the adsorption and separation of sulfur dioxide from wet gas using hydrophobic zeolites*. Gas Sep. Purif., 1995. vol. 9, no 3, pp. 213–220. [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(95\)98229-e](https://doi.org/10.1016/0950-4214(95)98229-e)
4. Mathieu Y., Tzanis L., Soular M., Patarin J., Vierling M., Molière M. *Adsorption of SO₂ by oxide materials: A review*. Fuel Proc. Techn., 2013, vol. 114, pp. 81–100. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.019>
5. Rakytka T.L., Kiose T.O., Havrylenko M.L., Volkova V.Ya., Misharina N.O. *Dynamika sorbtzii dioksydu sirky bazaltovym tufom*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2006, vol. 11, no 4, pp. 5–12. (in Ukrainian)
6. Zhang Q., Higuchi T., Sekine M., Imai T. *Removal of sulphur dioxide using palygorskite in a fixed bed adsorber*. Env. Technol., 2009, vol. 30, no 14, pp. 1529–1538. <https://doi.org/10.1080/09593330903246440>
7. Wal K., Rutkowski P., Stawiński W. *Application of clay minerals and their derivatives in adsorption from gaseous phase*. Appl. Clay Sci., 2021, vol. 215, an 106323. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106323>
8. Ozturk B., Yildirim Yi. *Investigation of sorption capacity of pumice for SO₂ capture*. Process Saf. Environ. Prot. 2008, vol. 86, no 1, pp. 31–36. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2007.10.010>
9. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Kameneva A.V. *Adsorption properties of natural sorbents regarding sulfur dioxide and water vapor*. Chemistry, physics and surface technology, 2014, vol. 5, no 1, pp. 56–63.
10. Rakitskaya T., Kiose T., Raskola L. *Synthetic zeolites modified with salts of transition metals in the reaction of chemisorption-catalytic oxidation of sulfur dioxide by air oxygen*. Chem. J. Moldova, 2021, vol. 133, no 4, pp. 1857–1078. <https://doi.org/10.19261/cjm.2021.913>
11. Deng S.G., Lin Y.S. *Sulfur dioxide sorption properties and thermal stability of hydrophobic zeolites*. Ind. Eng. Chem. Res., 1995, vol. 34, no 11, pp. 4063–4070. <https://doi.org/10.1021/ie00038a048>
12. Gupta A., Gaur V., Verma N. *Breakthrough analysis for adsorption of sulfur-dioxide over zeolites*. Chem. Eng. Proc., 2004, vol. 43, no 1, pp. 9–22. [https://doi.org/10.1016/s0255-2701\(02\)00213-1](https://doi.org/10.1016/s0255-2701(02)00213-1)
13. Marcu I.C., Săndulescu I. *Study of sulfur dioxide adsorption on Y zeolite*. J. Serb. Chem. Soc., 2004, vol. 69, no 7, pp. 563–569. DOI: 10.2298/jsc0407563m
14. Chriswell C.D., Gjerde D.T. *Sampling of stack gas for sulfur dioxide with a molecular sieve adsorbent*. Anal. Chem., 1982, vol. 54, no 11, pp. 1911–1913. <https://doi.org/10.1021/ac00248a070>
15. Rakytka T.L., Kiose T.O., Kameneva O.V., Mykhailova O.V. *Adsorbtivni vlastyivosti pryrodnykh sorbentiv vidnosno dioksydu sirky*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2011, vol. 16, no 13, pp. 24–33. (in Ukrainian)
16. Luna B., Winchester J., Grose J., Mulloth L., Perry J. *Evaluation of Commercial Off-the-Shelf Sorbents & Catalysts for Control of Ammonia and Carbon Monoxide*. 40th International Conference on Environmental Systems. Barcelona, 2010, p. 6062. <https://doi.org/10.2514/6.2010-6062>
17. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S., Ennan A.A. *Effect of water on activity and protective properties of catalysts used in respiratory protective equipment*. Handbook of Research on Water Sciences and Society, 2022, vol. 2, pp. 469–499. <http://dx.doi.org/10.4018/978-1-7998-7356-3.ch021>
18. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Kameneva A.V. *Adsorption properties of natural sorbents relative to sulfur dioxide and water vapor*. Chemistry, physics and surface technology, 2014, vol. 5, no 1, P. 56–63.
19. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Dlubovsky R.M. *Adsorption of water vapor by natural and modified chlorides of manganese(II) and cobalt(II) sorbents*. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 2014, no 1, pp. 131–135.
20. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.Ya. *Low temperature catalytic air purification from carbon monoxide*. Odesa, Ecology, 2005, 191 p. (in Ukrainian)
21. Koh D.J., Song J.H., Ham S.W., Nam I.S., Chang R.W., Park E.D., Kim Y.G. *Low temperature oxidation of CO over supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts*. Korean J. Chem. Eng., 1997, vol. 14, no 6, pp. 486–490. <https://doi.org/10.1007/bf02706597>
22. Kiose T.O., Truba A.S., Rakitskaya T.L., Ennan A.A.-A., Rakitskiy O. S. *Effect of certain catalytic poisons on the activity of copper-palladium complexes supported on carbon material in the oxidation reaction of carbon monoxide with atmospheric oxygen*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2022, vol. 27, no 2 (82), pp. 5–19. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2\(82\).264875](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2(82).264875) (in Ukrainian)
23. Escando L.S., Ordonez S., Vega A., Diez F.V. *Sulphur poisoning of palladium catalysts used for methane combustion: Effect of the support*. J. Hazard. Mat., 2008, vol. 153, no 1–2, pp. 742–750. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.017>
24. Ordonez S., Hurtado P., Diez F.V. *Methane catalytic combustion over Pd/Al₂O₃ in presence of sulphur dioxide: development of a regeneration procedure*. Catal. Lett., 2005, vol. 100, no 1–2, pp. 27–34. <https://doi.org/10.1007/s10562-004-3081-1>