

УДК 546.224-31:549.67:544.723

**Т. Л. Ракитська¹, Т. О. Кіосе^{1,2}, Х. О. Голубчик^{1,2}, А. А. Еннан²,
Н. М. Абрамова²**¹ Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної екології, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна,
E-mail: TLR@onu.edu.ua² Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини,
вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082, Україна.

КАТАЛІЗАТОРИ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ З ВИКОРИСТАННЯМ ПРИРОДНИХ СОРБЕНТІВ УКРАЇНИ, ПРИЗНАЧЕНІ ДЛЯ ЗАСОБІВ ІНДИВІДУАЛЬНОГО ЗАХИСТУ ОРГАНІВ ДИХАННЯ

Встановлено, що активність каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем залежить від фазового складу та природи носія. Найбільш активний купрум-паладієвий каталізатор, що забезпечує санітарну очистку повітря від СО до гранично припустимої концентрації, встановленої для повітря населених пунктів, формується на модифікованому трепелі Коноплянського родовища.

Ключові слова: купрум-паладієві комплекси, монооксид вуглецю, низькотемпературне окиснення СО киснем повітря.

Монооксид вуглецю (СО) – широко розповсюджений газоподібний токсикант, особлива небезпека якого полягає в неможливості його органолептичного виявлення. Тому, щоб уникнути отруєння СО, який потрапляє з неорганізованими викидами в робочі приміщення потенційно небезпечних виробництв, рекомендується застосування засобів індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД), споряджених активним каталізатором окиснення СО. Основний недолік сучасних ЗІЗОД від СО – значна маса (до 1,7 кг), ергономічні незручності під час експлуатації та незначний час захисної дії [1].

Незважаючи на велику кількість запатентованих складів каталізаторів для низькотемпературної очистки повітря від СО, на практиці в ЗІЗОД переважно використовуються гопкаліт і Pd/Al₂O₃, які виготовляються промисловістю. Ці каталізатори мають істотні недоліки: гопкаліт отруюється парами води, а каталізатор Pd/Al₂O₃ характеризується високим вмістом паладію. Дешеві природні сорбенти, зокрема, кремнеземи, головним чином використовувались як адсорбенти іонів металів і практично не вивчались як носії в складі металокомплексних каталізаторів редокс-реакцій за участю газоподібних токсичних речовин. Нами був розроблений каталізатор КНО-Т, який являє собою галогенідні комплекси паладію(II) і купруму(II), закріплені на природному носії діатомітового походження – трепелі ТЗК-М та виготовлена дослідна партія каталізатора [1]. Однак КНО-Т забезпечував очистку повітря від монооксиду вуглецю нижче гранично припустимої концентрації (ГПК) тільки при ефективному часі контакту газоповітряної суміші (ГПС) з каталізатором не менше 1,36 с і тому такий каталізатор було раціонально використовувати лише в установках санітарної очистки повітря.

У наших наступних дослідженнях була показана можливість розробки та використання для окиснення СО каталізаторів на основі комплексів паладію(II) і

купрум(II), закріплених на дешевих природних сорбентах України різного мінералогічного і хімічного складу, а саме, цеолітах [2], бентонітах [3], базальтових туфах [2,4] і дисперсних кремнеземах [2]. Зокрема, каталізатор на основі кислотного-модифікованого базальтового туфу (Полицьке родовище, Рівненська обл.) забезпечував очистку повітря від СО нижче ГПК при малому ефективному часі контакту, тобто його можна було використовувати в полегшених засобах захисту органів дихання (респіраторів), тому на нього були розроблені технічні умови (ТУ У 24.6-02071091-001:2008). Досить перспективним для цієї ж мети показав себе каталізатор на основі кислотного-модифікованого клиноптилоліту. Попередня активація кислотного-термальним способом, яку застосовують для більшості перелічених природних носіїв, змінює не тільки фізико-хімічні та структурно-адсорбційні властивості, але й фазовий склад і співвідношення домінуючих фаз носія. Так, у порівнянні із природним, у кислотного-модифікованому бентоніті збільшується вміст аморфного кремнезему і при цьому зростає його адсорбційна здатність стосовно іонів металів [5,6] і каталітична активність нанесених на нього комплексів паладію(II) і купрум(II) у реакції окиснення монооксиду вуглецю киснем [2,3].

Уникнути стадії попереднього кислотного-термального модифікування носія, яка значно ускладнює технологію виготовлення каталізаторів, і при цьому отримати дуже активні каталізатори, вдалося в результаті використання природних трепелів України.

Матеріали та методи дослідження

Як носії металокомплексних каталізаторів знешкодження СО використовували природні трепели Коноплянського (П-Тр(К)) та Могильов-Подільського (П-Тр(М-П)) родовищ. Їх усереднений хімічний склад відносно переважаючих оксидів SiO_2 , Al_2O_3 і Fe_2O_3 , а також рівноважні значення рН суспензії (pH_s) і величини питомої поверхні ($S_{\text{шт}}$), визначені методом теплової десорбції аргону, наведено в табл.1.

Таблиця 1
Хімічний склад і деякі фізико-хімічні характеристики природних трепелів з різних родовищ

Носій	Вміст оксидів, мас.%			pH_s	$S_{\text{шт}}$, м ² /г
	SiO_2	Al_2O_3	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$		
П-Тр(К) (Коноплянське родовище, Кіровоградська обл., Україна)	82,1	6,8	4,5	8,75	60
П-Тр(М-П) (Могильов-Подільське родовище, Вінницька обл., Україна)	92,0	3,0	0,9	9,22	31

Рентгенофазовий аналіз природних та модифікованих трепелів здійснювали на порошковому дифрактометрі Siemens D500 у мідному випромінюванні із графітовим монохроматором на вторинному пучку. Для реєстрації дифрактограм зразки після розтирання в ступці поміщали в скляну кювету з робочим об'ємом $2 \times 1 \times 0,1$ см³. Дифрактограми вимірювали в інтервалі кутів $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$ із кроком $0,03^\circ$ і часом накопичення 60 секунд у кожному пункті.

Нанесені металокомплексні сполуки отримували методом імпрегнування в такий спосіб: 10 г носія (середній розмір зерен – 0,75 мм (фракція 0,5-1,0 мм)) просочували 5 мл водного розчину, що містить у заданих співвідношеннях хлорид паладію(II), нітрат міді(II) і бромід калію; пухку вологу масу витримували при кімнатній температурі в чашці Петрі протягом 20-24 годин, потім сушили в термошафі при 110 °С протягом 3 годин до постійної маси та охолоджували в ексікаторі над 98 % H₂SO₄.

Кінетику низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем вивчали в проточній відносно газу термостатованій при 20 °С установці, у реакторі з нерухомим шаром каталізатора, при початковій концентрації СО 300 мг/м³, лінійній швидкості ГПС U = 4,2 см/с. Початкову (C^п_{СО}) та кінцеву (C^к_{СО}) концентрації СО визначали за допомогою приладу “Газоаналізатор 621ЭХО4” (“Аналітприлад”, Україна) чутливістю 2 мг/м³.

Швидкість реакції розраховували за формулою:

$$W = \frac{w(C_{CO}^n - C_{CO}^k)}{m_k}, \text{ моль/(г}\cdot\text{с)} \quad (1)$$

де w = 1,68×10⁻² – об’ємна витрата ГПС, л/с; C^п_{СО}, C^к_{СО} – початкова і кінцева концентрації СО в ГПС, моль/л; m_k – маса зразка каталізатора, г.

Беручи до уваги перший порядок реакції відносно СО і перебіг процесу в кінетичній області, для стаціонарних ділянок кінетичних кривих константу швидкості реакції знаходили за формулою:

$$k_1 = \frac{1}{\tau'} \ln \frac{C_{CO}^k}{C_{CO}^n}, \quad (2)$$

де τ' – ефективний час контакту ГПС із каталізатором, с, розрахований як відношення висоти шару каталізатора до лінійної швидкості ГПС [7].

Ступінь перетворення СО у стаціонарному режимі перебігу реакції (η_{ст}) визначали за формулою:

$$\eta_{ст} = \frac{(C_{CO}^n - C_{CO}^k)}{C_{CO}^n} \cdot 100, \% \quad (3)$$

Результати та їх обговорення

На рис. 1 а-б наведено дифрактограми зразків П-Тр(К) і П-Тр(М-П), з яких випливає, що трепели з різних родовищ суттєво відрізняються своїми рентгеноспектральними характеристиками, є кристалічними, проте з певним ступенем аморфізації.

В табл. 2 узагальнені рентгеноспектральні характеристики – кут відбиття, 2θ°; нормована відносна інтенсивність IN; міжплощинна відстань, d, Å; В – ширина дифракційного відбиття на половині висоти піку – базових відбиттів двох зразків трепелів, а також результати ідентифікації фаз, відповідно до даних [8, 9]. Аналіз дифрактограм показав, що в зразку П-Тр(К) домінує фаза α-кварцу: на дифрактограмі (рис.1 а) відмічається найбільш інтенсивне відбиття (In = 1000) при 2θ = 26,606° (d = 3,348 Å). В той же час на дифрактограмі зразка П-Тр(М-П) відбиття

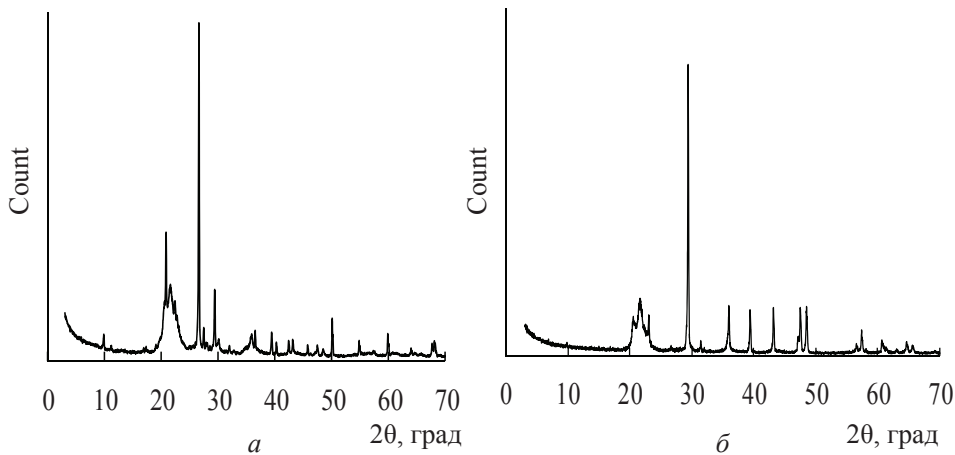


Рис. 1. Дифрактограми зразків природного трепелу: а – П-Тр(К); б – П-Тр(М-П)

при $2\theta = 26,630^\circ$ ($d = 3,345 \text{ \AA}$) дуже слабке ($I_n = 12$); найбільш інтенсивне відбиття ($I_n = 1000$) при $2\theta = 29,396^\circ$; $d=3,036 \text{ \AA}$ належить домінуючій фазі кальциту, що дозволяє віднести його до карбонатних трепелів [10, 11]. Чіткі піки на дифрактограмі зразка П-Тр(М-П) при $2\theta > 29,396^\circ$ також приписані кальциту. Автори робіт [12, 13] фіксували в області 2θ от 20° до 25° широку смугу, віднесену ними від аморфного кремнезему. В той же час для досліджуваних зразків трепелу в області 2θ від 20° до 30° має місце перше і друге відбиття фаз α -трид, α - SiO_2 и кальциту, а також перше для фази β -крист.

Незалежно від походження трепелу, порядок вказаних відбиттів зберігається, однак змінюється їх відносна інтенсивність.

Таблиця 2

Рентгеноспектральні характеристики та фазовий склад природних трепелів

Фаза	$2\theta^\circ$	$d, \text{ \AA}$	I_n	B
П-Тр(К)				
α - SiO_2	20,810	4,265	274	0,2700
α - SiO_2	26,606	3,348	999	0,2700
α - SiO_2	36,507	2,459	55	0,3000
α - SiO_2	39,420	2,284	52	0,3000
α -трид	20,439	4,341	115	0,1950
α -трид	21,854	4,063	136	0,4350
α -трид	22,342	3,976	127	0,2700
β -крист	21,318	4,164	146	0,4350
β -крист	35,421	2,532	24	0,4497
β -крист	43,518	2,078	7	0,3000
кальцит	29,379	3,038	142	0,3000

Продовження таблиці 2

Фаза	$2\theta^\circ$	$d, \text{Å}$	I_N	V
кальцит	43,151	2,095	36	0,3000
П-Тр (М-П)				
α -SiO ₂	20,811	4,265	73	0,1200
α -SiO ₂	26,630	3,345	12	0,1200
α -SiO ₂	36,369	2,468	9	0,1700
α -SiO ₂	39,401	2,282	125	0,1600
α -трид	20,662	4,295	78	0,1900
α -трид	21,780	4,077	119	0,1125
α -трид	23,277	3,818	23	0,0800
β -крист	21,441	4,141	123	0,1000
β -крист	35,574	2,522	25	0,1575
β -крист	43,503	2,079	8	0,1800
кальцит	29,396	3,039	1000	0,1200
кальцит	43,165	2,094	134	0,1600

З урахуванням інтегральної інтенсивності піків ідентифікованих фаз розраховали їх вміст в кожному зразку (табл. 3). Видно, що в порівнянні з природним трепелом П-Тр(К), в зразку П-Тр(М-П) вміст кристалічної фази α -SiO₂ зменшується до 2,8 %, а фази кальциту збільшується до 51,6 %. Слід також відмітити помітне підвищення вмісту фаз α - і β - кристобаліту.

Видно, що каталітична активність композицій Cu(II)-Pd(II)/П-Тр на основі природних трепелів з двох родовищ України (Коноплянського і Могильов-Подільського) суттєво залежить від походження природного трепелу (рис. 2).

Таблиця 3

Вміст (ω , %) основних фаз в зразках природних трепелів

Зразок	ω , %				
	α -SiO ₂	α -трид	β -крист	α -крист	кальцит
П-Тр(К)	58,3	21,1	6,7	3,2	10,7
П-Тр(М-П)	2,8	28,4	19,9	13,8	51,6

Профілі кінетичних кривих, що відображають зміну концентрації СО у ГПС після проходження через шар каталізатору C_{CO}^k , є подібними: зменшення впродовж 10-50 хвилин, а потім встановлення стаціонарного режиму, у якому концентрація СО не змінюється протягом тривалого часу (досліди припиняли через 150 хвилин). При цьому слід зазначити істотні відмінності на початковому етапі реакції, коли відбувається формування проміжного купрум-паладієвого комплексу з монооксидом вуглецю, який зазнає внутрисферного редокс-перетворення [1].

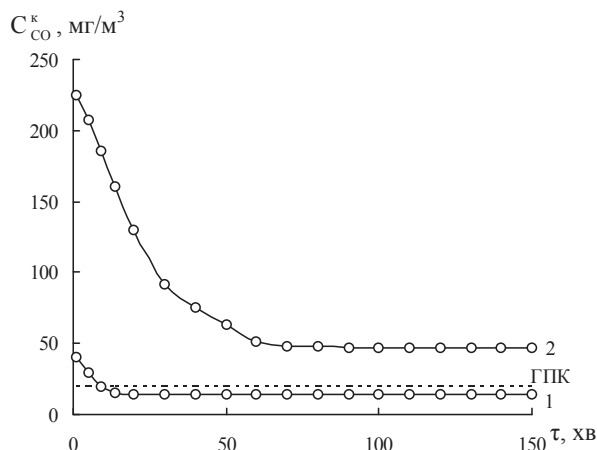


Рис. 2. Зміна C_{CO}^k з часом у ході окиснення СО киснем у присутності каталізаторів $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/П-Тр$ (П-Тр: 1- П-Тр(К); 2 – П-Тр(М-П))

У випадку носія П-Тр(М-П) початкова швидкість реакції (W_n) дуже низька і стаціонарний режим досягається тільки через 50 хвилин; також низькі параметри W_{cr} , k_1 , η_{cr} (табл. 4), що характеризують реакцію в стаціонарному режимі.

Таблиця 4

Вплив природи носія у складі каталізаторів $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/П-Тр$ на кінетичні параметри реакції окиснення СО киснем $C_{Pd(II)} = 3,05 \times 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \times 10^{-5}$ $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^{II} = 300$ мг/м³

Носій	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^k , мг/м ³	k_1 , с ⁻¹	η_{cr} , %
	W_n	W_{cr}			
П-Тр(К)	16,2	17,2	14	3,5	95
П-Тр(М-П)	5,6	15,2	47	1,5	84

Каталізатор на основі трепелу П-Тр(К) забезпечує очистку повітря нижче ГПК для повітря робочої зони (20 мг/м³); ступінь перетворення СО у стаціонарному режимі складає 95 %.

З метою подальшого підвищення активності каталізатора низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю ми спробували модифікувати природний трепел Коноплянського родовища.

У табл. 5 узагальнені дані, які характеризують активність купрум-паладієвих каталізаторів, отриманих із застосуванням необробленого природного трепелу (П-Тр(К)), трепелу, прожареного впродовж однієї години при 300 °С (300-Тр(К)), та трепелу, обробленого протягом однієї години гідротермальним способом (H_2O -Тр(К)).

Каталізатори, що містять модифіковані зразки трепелу ((300-П-Тр(К) та H_2O -П-Тр(К)), більш ефективні та забезпечують навіть санітарну норму забруднення повітря для населених пунктів (3,0 мг/м³). Модифікування природного трепелу дозволяє суттєво зменшити (в 1,5-2 рази) вміст паладію у складі каталізатора.

Розроблено технічну документацію на каталізатори окиснення монооксиду вуглецю на основі природного (ТУ У 24.6-02071091-002:2010), термічно- (ТУ У 28.2-01530125-030:2012) та гідротермально-модифікованого трепелу (ТУ У 28.2-02071091-003:2012).

Каталізатори низькотемпературного окиснення оксиду вуглецю(II) КНО-СО/ПТ (ТУ У 24.6-02071091-002:2010) і КНО-СО/МТ (ТУ У 28.2-02071091-003:2012) пройшли довготривалі лабораторні та виробничі випробування на захисні властивості та рекомендовані до використання в полегшеному респіраторі типу «Одисей».

Таблиця 5

Вплив способу попередньої обробки природного трепелу на активність композицій $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/Tr(K)$ в реакції окиснення СО киснем
 $C_{Pd(II)} = 3,05 \times 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \times 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \times 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^II = 300$ мг/м³

Композиції	Умови попередньої обробки природного трепелу	W×10 ⁹ , моль/(г×с)		C _{CO²} ^к , мг/м ³	η _{ст} , %
		w _п	w _{ст}		
Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К)	П-Тр(К) сушили при 110 °С впродовж 3 годин	16,2	17,2	14	95
Pd(II)-Cu(II)/300-Тр(К)	П-Тр(К) прожарювали при 300 °С впродовж 1 години	16,9	17,8	3	99
Pd(II)-Cu(II)/H ₂ O-Тр(К)	П-Тр(К) кип'ятили впродовж 1 години у дистильованій воді, а потім промивали дистильованою водою та сушили при 110 °С впродовж 3 годин	17,6	17,9	2	99

Каталізатор окиснення монооксиду вуглецю (ТУ У 28.2-01530125-030:2012) був використаний для спорядження термозахисного, термокомпенсуючого саморятівника «Супровідник» (шолом з пелериною) (ТУ У 86.9-01530125-034:2013), розробленого ФХІЗНСІЛ МОН і НАН України та призначеного для одноразового використання особами, що супроводжують дітей при надзвичайних умовах і захищає від можливої одночасної дії газів, парів, аерозолів шкідливих продуктів горіння (у т. ч. монооксиду вуглецю), підвищених температур, відкритого полум'я та іскор під час евакуації із зони ризику в умовах надзвичайної ситуації.

Таким чином, встановлено, що активність каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем залежить від фазового складу та природи носія, а купрум-паладієві комплекси формуються на всіх кристалічних фазах (α-SiO₂, α-трид, α,β-крист, кальцит).

Найбільш активний купрум-паладієвий каталізатор, що забезпечує санітарну очистку повітря від СО до ГПК встановленої для населених пунктів, формується на модифікованому трепелі Коноплянського родовища.

Література

1. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода : монография. – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
2. Ракитская Т.Л., Кіосе Т.А., Волкова В.Я., Эннан А.А. Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ // Энерготех. ресурсосбер. – 2009. – № 6. – С.18-23.
3. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Demchenko P.Yu., Gryshouk G.V., Volkova V.Ya. Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)-Cu(II) complexes for low-

- temperature carbon monoxide oxidation // Solid State Phenomena. – 2013. – Vol. 200, P. 299-304. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.200.299>
4. *Ракитская Т.Л., Кюосе Т.А., Резник Л.И.* Природные и химически модифицированные базальтовые туфы. Фазовый состав и каталитическая активность поверхностных Cu(II)-Pd(II)-комплексов в реакции окисления монооксида углерода кислородом // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2012. – Т.3, № 2. – С. 215–222.
 5. *Тарасевич Ю.И.* Природные сорбенты в процессе очистки вод. – Киев: Наук. думка, 1981. – 208 с.
 6. *Тарасевич Ю.И.* Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – Киев: Наук. думка, 1988. – 248 с.
 7. *Мухленов И.П., Добрыкина Е.И., Дерюжжина В.И., Сорока В.Е.* Технология катализаторов // Под ред. И.П. Мухленова. – Изд. 2-е, перераб. – Л.: Химия, 1979. – 328 с.
 8. *Prasad M., Xu H., Saxena S.* Multi-component sorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto low-cost mineral adsorbent // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – Vol. 154, No. 1–3. – P. 221–229. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.019>
 9. *Sheng G., Wang S., Hu J., Lu J., Dong Y., Wang X.* Adsorption of Pb(II) on diatomite as affected via aqueous solution chemistry and temperature // *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2009. – Vol. 339, No. 1–3. – P. 159–166. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.02.016>
 10. *Шашкова И.Л., Ратько А.И., Мильвит Н.В.* Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов с использованием природных карбонатсодержащих терпелов // *Журн. приклад. химии*. – 2000. – Т. 73, № 6. – С. 915–919
 11. *Shashkova I.L., Milvit N.V., Ratko A.I.* Selective Sorption of Fe(III) ions from Ni(II)-Fe(III) mixtures with chemisorbents // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2005. – Vol. 78, No. 11. – P. 1827–1831. <http://dx.doi.org/10.1007/s11167-005-0615-2>
 12. *Sheng G., Hu J., Wang X.* Sorption properties of Th(IV) on the raw diatomite—effects of contact time, pH, ionic strength and temperature // *Appl. Radiation Isotopes.* – 2008. – Vol. 66, No. 10. – P. 1313–1320. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2008.03.005>
 13. *Sljivic M., Smiciklas I., Pejanovic S., Plecas I.* Comparative study of Cu²⁺ adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia // *Appl. Clay Sci.* – 2009. – Vol. 43, No. 1. – P. 33–40. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.009>

Стаття надійшла до редакції 12.06.15

**Т. Л. Ракитская¹, Т. А. Кюосе^{1,2}, А. А. Эннан², К. О. Голубчик^{1,2},
Н. Н. Абрамова²**

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

²Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека, ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082, Украина. E-mail: eksvar@ukr.net

КАТАЛИЗАТОРЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ УКРАИНЫ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫЕ ДЛЯ СРЕДСТВ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ЗАЩИТЫ ОРГАНОВ ДЫХАНИЯ

Установлено, что активность катализаторов низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом зависит от фазового состава и природы носителя. Наиболее активный медно-палладиевый катализатор, обеспечивает санитарную очистку воздуха от СО до предельно-допустимой концентрации установленной для воздуха населенных пунктов, формируется на модифицированном трепелов Коноплянской месторождения.

Ключевые слова: медно-палладиевые комплексы, монооксид углерода, низкотемпературное окисление СО кислородом воздуха

T. L. Rakyts'ka¹, T. O. Kiose^{1,2}, A. A. Ennan², K. O. Golubchik^{1,2}, N. M. Abramova²

¹I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology

2, Dvoryanskaya St., Odessa, 65082. E-mail: tlr@onu.edu.ua

²Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection, Preobrazhenskaya St., 3, Odessa, 65082, Ukraine

CATALYSTS BASED ON UKRAINIAN NATURAL SORBENTS FOR LOW-TEMPERATURE CARBON MONOXIDE OXIDATION MEANT FOR INDIVIDUAL RESPIRATORY PROTECTIVE DEVICES

In spite of a great number of patented formulas of catalysts for neutralization of carbon monoxide (CO) which is the most widespread atmospheric pollutant, only batch-produced hopcalite and alumina supported palladium (Pd/Al₂O₃) are used in practice. The named catalysts have significant defects: hopcalite is poisonable in the presence of water vapor and Pd/Al₂O₃ is characterized by the great content of palladium. We have found the possibility of using inexpensive Ukrainian natural sorbents differing by their mineralogical and chemical compositions, i.e. zeolites, bentonites, basalt tuffs, and disperse silicas, as supports for development and subsequent application of palladium(II) and copper(II) based catalysts for carbon monoxide oxidation. Acid-thermally modified Ukrainian sorbents have been found to be proper for obtaining supported copper-palladium complexes the most catalytically active in the reaction. Application of Ukrainian natural tripolis permitted to avoid the step of acid-thermal modification complicating the technique of catalyst production. As was found, the origin and phase composition of tripolis affect the activity of catalysts supported on them in the reaction of low-temperature Co oxidation. The most active catalyst permitting sanitary purification of air from CO to a level permissible for atmosphere of populated areas have been obtained in the case of insignificantly (thermally or hydrothermally) modified tripoli from Konoplianskoe deposit.

Keywords: copper-palladium complexes, carbon monoxide, low-temperature oxidation with air oxygen

References

1. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.Ja., *Nizkotemperaturnaja kataliticheskaja ochistka vozduha ot monooksida ugleroda* [Low-Temperature Air Purification from Carbon Moroxide]. Ekologiya, Odessa, 2005. 191 p. (in Russian).
2. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V.Ja., Ennan A.A. Ispol'zovanie prirodnyh aljumasilikatov Ukrainy dlja razrabotki novyh metallokompleksnyh katalizatorov ochistki vozduha ot gazoobraznyh toksichnyh veshhestv [The use of Ukrainian natural aluminosilicates for the development of new metal-complex catalysts for air purification from gaseous toxicants]. *Energoteh. resursosber.*, 2009, no. 6, pp. 18-23 (in Russian)
3. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Demchenko P.Y., Gryshouk G.V., Volkova V.Y. Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)-Cu(II) complexes for low-temperature carbon monoxide oxidation. *Solid State Phenomena*, 2013, vol. 200, pp. 299-304. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.200.299>
4. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Reznik L.I. Prirodnye i himicheski modifitsirovannye bazal'tovyie tuffy. Fazovyie sostav i kataliticheskaja aktivnost' poverhnostnyh Cu(II)-Pd(II)-kompleksov v reakcii okislenija monoooksida ugleroda kislородом [Natural and chemically modified basalt tuffs. The phase composition and Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen]. *Himija, fizyka ta tehnologija poverhni*. 2012, vol. 3, no. 2, pp. 215-222 (in Russian).
5. Tarasevich Y.I. *Pririodnye sorbenty v protsesse ochistki vod* [Natural Sorbents in the Process of Water Purification]. Naukova dumka, Kiev. 1985, 208 p. (in Russian).

6. Tarasevich Y.I. *Stroenie i himija poverhnosti sloistyh silikatov* [Structure and Chemistry of the Surface of Layered Silicates]. Naukova dumka, Kiev. 1988, 248 p. (in Russian).
7. Muhlenov I.P., Dobrykina E.I., Derjuzhkina V.I., Soroka V.E. *Tehnologija katalizatorov* [Catalyst Engineering]. Pod red. I.P. Muhlenova. – Izd. 2-e, pererab. – L.: Himija, 1979, 328 p.
8. Prasad M., Xu H., Saxena S. Multi-component sorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto low-cost mineral adsorbent. *J. Hazard. Mater.*, 2008, vol. 154, no. 1–3, pp. 221–229. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.019>
9. Sheng G., Wang S., Hu J., Lu J., Dong Y., Wang X. Adsorption of Pb(II) on diatomite as affected via aqueous solution chemistry and temperature. *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 2009, vol. 339, no. 1–3, pp. 159–166. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.02.016>
10. Shashkova I.L., Rat'ko A.I., Mil'vit N.V. Izvlechenie ionov tjazhelyh metallov iz vodnyh rastvorov s ispol'zovaniem prirodnyh karbonatsoderzhashhih terpelov [Recovery of heavy metals from aqueous solutions by using natural carbonate-containing tripolis]. *Zhurn. priklad. himii.*, 2000, vol. 73, no 6, pp. 915–919
11. Shashkova I.L., Milvit N.V., Ratko A.I. Selective Sorption of Fe(III) ions from Ni(II)-Fe(III) mixtures with chemisorbents. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2005, vol. 78, no. 11, pp. 1827–1831. <http://dx.doi.org/10.1007/s11167-005-0615-2>
12. Sheng G., Hu J., Wang X. Sorption properties of Th(IV) on the raw diatomite—effects of contact time, pH, ionic strength and temperature. *Appl. Radiation Isotopes*, 2008, vol. 66, no. 10, pp. 1313–1320. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2008.03.005>
13. Sljivic M., Smiciklas I., Pejanovic S., Plecas I. Comparative study of Cu²⁺ adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia. *Appl. Clay Sci.*, 2009, vol. 43, no. 1, pp. 33–40. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.009>