

Т. Л. Ракитська, Г. М. Джига, А. С. Труба

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна, E-mail: TLR@onu.edu.ua

КОМПОЗИЦІЇ НА ОСНОВІ СПЛУК ПАЛАДІЮ(II), КУПРУМУ(II), ГАЛОГЕНІД-ІОНІВ ТА БЕНТОНІТУ ДЛЯ РОЗКЛАДАННЯ ОЗОНУ

У роботі досліджено кінетику розкладання озону композиціями, що містять закріплені на бентоніті сполуки паладію(II), купруму(II) та бромід-іони. Встановлено, що сам бентоніт розкладає озон, але його активність невисока. Максимальний каталітичний ефект виявляє монометальна Pd(II)-композиція в присутності бромід-іонів. Купрум(II) у реакції розкладання озону чинить інгібуючу дію в присутності Br⁻-іонів та Pd(II).

Ключові слова: природний бентоніт, паладій(II), купрум(II), каталітична активність, розкладання озону

За формою знаходження активного компонента каталізатори низькотемпературного розкладання озону поділяються на металеві, оксидні, оксидно-металеві та металокомплексні. Останні каталізатори на практиці застосовуються у вигляді нанесених на різні носії (НМКК). Хоча частка таких каталізаторів незначна (найбільш поширені оксидні та оксидно-металеві каталізатори), вони мають переваги перед іншими типами каталізаторів через можливість варіювання активності завдяки зміні природи центрального атома, лігандів і носіїв та порівняно просту технологію отримання (імпрегнування носія каталітичним розчином і сушка при температурі не вище 373-383 К) [1, 2]. Із аналізу відомих патентних джерел [3 – 7] можна зробити наступні висновки: і) за складом каталізатори є однокомпонентні PdCl₂/Fe₂O₃ (або BaO) [3], Mn(II)/AB [4], CuCl₂/BBM [5], Cu(NO₃)₂ (або Mn(NO₃)₂)/Кл [6] та двокомпонентні PdCl₂-CuCl₂ (або NiCl₂)/Al₂O₃ [7], Mn(II)-Ti(IV)/кераміка [8] (AB – активоване вугілля; BBM – вуглецевий волокнистий матеріал; Кл – клиноптилоліт); ii) розкладання озону до гранично-припустимої концентрації (ГПК_{о₃} = 0,1 мг/м³ для робочої зони) здійснювали каталізатори, що містять PdCl₂ [3], PdCl₂-CuCl₂ [7] та CuCl₂ [5] на відповідних носіях; iii) найбільший час захисної дії (τ_{ГПК} = 60 год) показав каталізатор CuCl₂/BBM за умови C_{о₃}^н = 1,5 мг/м³, лінійної швидкості озono-повітряної суміші 2,5 – 4,4 см/с, температури 283-313 К. У роботі [6] модифікований іонами Cu(II), Mn(II) і Zn(II) клиноптилоліт тестований в реакції розкладання озону при = 23000 ppm (49286 мг/м³); найбільш активним був каталізатор, що містив Mn(II), проте, вже через 20 хв ступінь розкладання озону становив всього 18 %. Слід зазначити, що автори [6] не використовували істинно природний клиноптилоліт, а отримували його лабораторним способом з бентоніту. Результати досліджень, що наведені в патентних джерелах [3-8], не містять інформацію про кінетику розкладання озону, тому визначити вплив кожного компонента, в тому числі і носія, на кінетичні та стехіометричні параметри реакції та час захисної дії композицій неможливо.

Слід зазначити, що розробка багатофункціональних каталізаторів очищення повітря від декількох газоподібних токсичних речовин є актуальною задачею в галузі

каталізу, тому доцільно визначити можливість використання відомого каталізатора окиснення монооксиду вуглецю, до складу якого входять K_2PdCl_4 , $Cu(NO_3)_2$, KBr та бентоніт [9, 10] для низькотемпературного розкладання озону.

Мета роботи – дослідити кінетику розкладання озону композиціями, що містять закріплені на бентоніті сполуки паладію(II), купрум(II) та бромід-іони.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

У роботі використовували бентоніт Дашуковського родовища–П-Бент (ТУУ 14.2-00223941-006:2010), у складі якого переважає фаза монтморилоніту [9]. Зразки для дослідження кінетики розкладання озону отримували наступним чином: 10 г носія (П-Бент) імпрегнували по вологоємності водно-спиртовим розчином, який містив K_2PdCl_4 , або $Cu(NO_3)_2$, або KBr , або усі перелічені компоненти разом. Отриману вологу масу витримували в закритій чашці Петрі при 20-25 °С протягом 24 годин, а потім сушили при 110 °С в повітряному середовищі до сталої маси. Методику дослідження кінетики розкладання озону докладно описано в попередніх роботах [11, 12].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Озон – сильний окисник, тому всі сполуки неорганічного та органічного походження, редокс потенціал яких менше за 2,07 В (кисле), 1,24 В (лужне) та 1,65 В (нейтральне) середовища [13], будуть окиснюватися за різними механізмами. Виходячи з попередніх досліджень [12, 14–17], усі складові каталізатора окиснення монооксиду вуглецю будуть взаємодіяти з озоном. В зв'язку з цим послідовно досліджено кінетику розкладання озону кожним компонентом та їх композиціями, закріпленими на природному бентоніті.

Композиція $KBr/П-Бент$. Галогенід-іони, як в розчинах [17], так і закріплені на пористих носіях [18], крім фторид-іону, який характеризується високим редокс-потенціалом $\varphi_{F_2/2F^-} = 2,7$ В, окиснюються озоном. На рис. 1 представлені кінетичні криві зміни кінцевої концентрації озону у часі (τ) за умови варіювання в системі $KBr/П-Бент$ вмісту броміду калію від $0,1 \cdot 10^{-4}$ до $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

Видно, що сам бентоніт (крива 1) розкладає озон, але його активність невисока: вже на першій хвилині реакції $C_{O_3}^k > 0,5 C_{O_3}^n$; впродовж 50 хвилин кінцева концентрація озону досягає початкову. Розкладання озону бентонітом пояснюється тим, що до його складу входять Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 активність яких за даними [19] найбільша у Fe_2O_3 . Характер кінетичних кривих істотно змінюється при нанесенні на природний бентоніт броміду калію. Видно, що для всіх зразків кінетичні криві (2-5) мають аналогічний профіль: спостерігається ділянка, на якій $C_{O_3}^k = 0$, далі концентрація озону на виході з реактора стрімко наростає.

Взагалі параметри, які брали до уваги під час аналізу отриманих результатів були наступні: τ_0 – час, впродовж якого концентрація озону на виході з реактора не визначається; $\tau_{1/2}$ – час досягнення 50 % перетворення озону ($0,5 C_{O_3}^n$); $k_{1/2}$ – константа швидкості реакції на час напівперетворення озону; Q , $Q_{1/2}$ – кількість озону, що прореагувала на кінець реакції та на час $\tau_{1/2}$, відповідно.

При варіюванні C_{KBr} у складі композиції $KBr/П-Бент$ кінетичні та стехіометричні параметри розкладання озону змінюються наступним чином: τ_0 зростає, але при $C_{KBr} \geq 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г залишається сталою величиною; $\tau_{1/2}$ зростає, а $k_{1/2}$ відповідно убуває; із збільшенням C_{KBr} в 20 разів кількість озону, що прореагувала

$Q_{1/2}$, збільшується тільки в 2,5 рази, що вказує на складний перебіг реакції озону з бромід-іоном (таблиця).

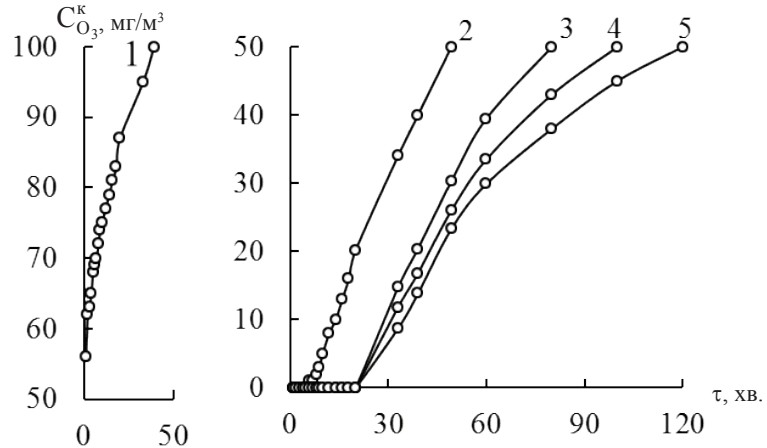


Рис. 1. Зміна $C_{O_3}^k$ у часі в реакції розкладання озону при варіюванні вмісту бромиду калію в системі КВr/П-Бент

$C_{KBr} \cdot 10^4$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 1,02; 4 – 1,5; 5 – 2,0
 ($C_{O_3}^n = 100$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с; $T = 20$ °C; $m_{зр.} = 10$ г).

Таблиця

Кінетичні та стехіометричні параметри реакції розкладання озону композиціями на основі КВr, $Cu(NO_3)_2$, K_2PdCl_4 та природного бентоніту
 ($C_{O_3}^n = 100$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с; $T = 20$ °C; $\omega = 1$ л/хв ($1,67 \cdot 10^{-2}$ л/с); $m_{зр.} = 10$ г)

$C_{Cu(II)} \cdot 10^5$, моль/г	$C_{Pd(II)} \cdot 10^5$, моль/г	$C_{KBr} \cdot 10^4$, моль/г	τ_0 , хв	$\tau_{1/2}$, хв	$k_{1/2} \cdot 10^4$, с ⁻¹	$Q_{1/2} \cdot 10^5$, моль O_3
1	2	3	4	5	6	7
КВr/П-Бент						
-	-	0	-	-	-	1,0*
-	-	0,10	5	50	2,3	6,6
-	-	1,02	20	80	1,4	12,0
-	-	1,50	20	100	1,2	13,4
-	-	2,00	20	120	1,0	16,1
$Cu(NO_3)_2$ -КВr/П-Бент						
-	-	1,02	20	80	1,4	12,0
0,29	-	1,02	7	60	1,9	8,0
0,59	-	1,02	20	90	1,2	13,5
1,17	-	1,02	16	70	1,6	10,0
2,90	-	1,02	10	70	1,6	9,8
5,90	-	1,02	4	50	2,3	6,4

Продовження таблиці

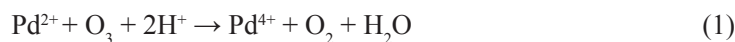
1	2	3	4	5	6	7
<i>K₂PdCl₄-KBr/П-Бент</i>						
-	0	1,02	20	80	1,4	12,0
-	0,30	1,02	30	120	1,0	18,0
-	0,68	1,02	40	150	0,8	23,1
-	1,02	1,02	40	180	0,6	27,8
-	1,36	1,02	18	130	0,9	22,1
-	2,72	1,02	8	120	1,0	16,6
<i>K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/П-Бент</i>						
0,59	0	1,02	20	90	1,2	13,5
0,59	0,30	1,02	16	90	1,2	12,5
0,59	0,68	1,02	16	100	1,1	14,6
0,59	1,02	1,02	14	110	1,0	15,1
0,59	1,36	1,02	7	80	1,4	10,5
0,59	2,72	1,02	4	60	1,9	7,8

* Значення Q на кінець реакції

Композиція Cu(NO₃)₂-KBr/П-Бент. Використання сполук купруму(II) як каталізаторів розкладання озону визначається співвідношенням редокс-потенціалів пари Cu(III)/Cu(II) і O₃/O₂. Редокс-потенціал пари Cu(III)/Cu(II) становить 2,4 В [13], що перевищує редокс потенціал озону, тому процес окиснення Cu(II) до Cu(III) термодинамічно неможливий. Для багатьох редокс-процесів за участю d-металів термодинамічну заборону вдається зняти шляхом варіювання природи лігандів, або закріплення сполук купруму(II) на різних носіях. Показано, що закріплені на різних носіях (SiO₂, Al₂O₃, клиноптилоліт АВ, ВВМ) комплексні сполуки купруму(II) – CuLj (L = Cl⁻, NO₃⁻, гексаметилентетрамін, основи Шифа) каталізують розклад озону [12, 20 – 23], але їх активність набагато нижча, ніж у разі закріплення на клиноптилоліті галогенідів Mn(II) та Co(II) [24, 25].

На рис. 2 представлені кінетичні криві зміни C_{O₃}^к у часі в реакції розкладання озону при варіюванні у системі Cu(NO₃)₂-KBr/П-Бент концентрації Cu(NO₃)₂ від 0,29·10⁻⁵ до 5,9·10⁻⁵ моль/г. Кінетичні та розрахункові дані (таблиця) вказують на те, що в присутності бромід-іонів купрум(II) гальмує розкладання озону. Тільки при C_{Cu(II)} = 0,59·10⁻⁵ моль/г кінетичні криві 1 і 3 майже співпадають, в останніх випадках параметри τ₀, τ_{1/2} та Q_{1/2} зменшуються.

Композиція K₂PdCl₄-KBr/П-Бент. На відміну від Cu(II) реакція озону з паладієм(II) термодинамічно можлива, оскільки редокс-потенціал системи PdCl₆²⁻ + 2e = PdCl₄²⁻ + 2Cl⁻ дорівнює 1,29 В [26]. Кінетика окиснення Pd(II) озоном в розчинах описана в працях [15, 16]. При окисненні Pd(II) озоном у солянокислих розчинах за реакцією:



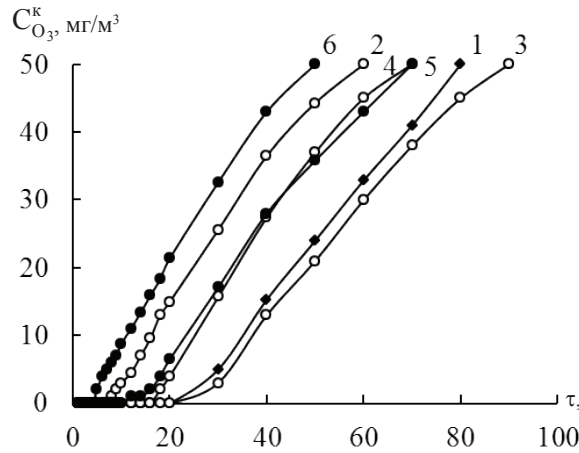
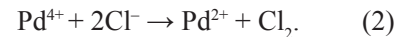


Рис. 2. Зміна $C_{O_3}^k$ у часі в реакції розкладання озону при варіюванні вмісту нітрату купруму(II) у системі Cu(II)-КВr/П-Бент
 $C_{Cu(II)} \cdot 10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,29; 3 – 0,59; 4 – 1,17; 5 – 2,9; 6 – 5,9
 $(C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{O_3}^n = 100$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с; $T = 20$ °C; $m_{зр.} = 10$ г)

простежується вплив на константу швидкості реакції не тільки природи ліганда, а й числа лігандів у координаційній сфері Pd(II). Авторами [16] дана якісна оцінка реакційної здатності комплексів паладію(II), яка зменшується у ряді $PdCl_3^{2-} > PdCl_2 > PdCl > Pd_{aq}^{2+}$.

Кінетику реакції вивчали в проточній відносно газу установці і особливістю є встановлення стаціонарного режиму розкладання озону. Це, на нашу думку, може свідчити про те, що в хлоридних розчинах паладію(II), поряд з реакцією (1) здійснюється відновлення Pd(IV) хлорид-іоном:



Чергування реакцій (1) та (2) забезпечує каталіз комплексами паладію(II) реакції окиснення хлорид-іонів озonom. Однак, виходячи із загальних уявлень про редокс-властивості галогенідних комплексів паладію(IV), стадію (2) треба розглядати як внутрішньо-сферне редокс-перетворення, наприклад:



Оскільки встановлюється стаціонарний режим, то в реакцію повинен повертатися, не тільки Pd(II), але і Cl⁻-іон. Останній утворюється завдяки взаємодії проміжних продуктів-відновників HO_2 та H_2O_2 [18, 20].

Отримані нами результати (рис. 3, таблиця) свідчать про те, що в присутності Br⁻ іонів зі збільшенням вмісту Pd(II) параметри реакції τ_0 , $\tau_{1/2}$ і $Q_{1/2}$ приймають максимальні значення за умови $C_{Pd(II)} = 1,02 \cdot 10^{-5}$ моль/г. Далі вони зменшуються, але

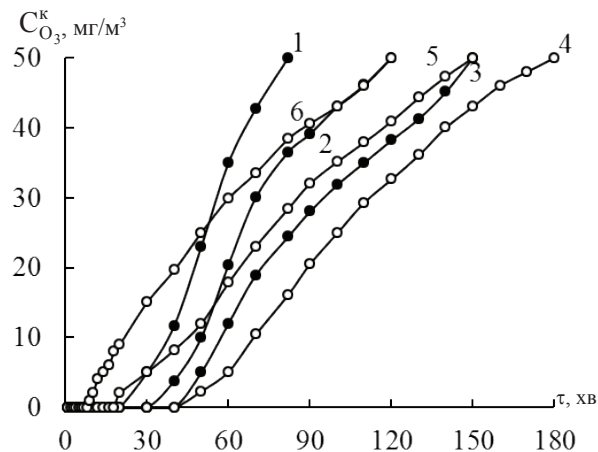


Рис. 3. Зміна $C_{O_3}^k$ у часі в реакції розкладу озону при варіюванні вмісту паладію(II) у системі Pd(II)-КВr/П-Бент
 $C_{Pd(II)} \cdot 10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,3; 3 – 0,68; 4 – 1,02; 5 – 1,36; 6 – 2,72
 $(C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{O_3}^n = 100$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с; $T = 20$ °C; $m_{зр.} = 10$ г).

залишаються вищими, відносно зразка, який містить тільки бромід-іони. Виходячи зі стехіометрії реакції (1) (Q_r) та кількості озону, що прореагувала $Q_{1/2}$ (табл.), визначили коефіцієнт $n_{Pd(II)} = \frac{Q_{1/2}}{Q_r}$, який до $2,72 \cdot 10^{-5}$ моль/г змінюється з 6 до 0,6.

Композиція K_2PdCl_4 - $Cu(NO_3)_2$ - KBr /П-Бент.

На рис. 4 представлені кінетичні криві з однаковим профілем, отримані при розкладанні озону полікомпонентною системою Pd(II)-Cu(II)-KBr/П-Бент. Вміст хлориду паладію(II) варіювали від $0,3 \cdot 10^{-5}$ до $2,72 \cdot 10^{-5}$ моль/г при сталих $C_{Cu(II)} = 0,59 \cdot 10^{-5}$ моль/г і $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

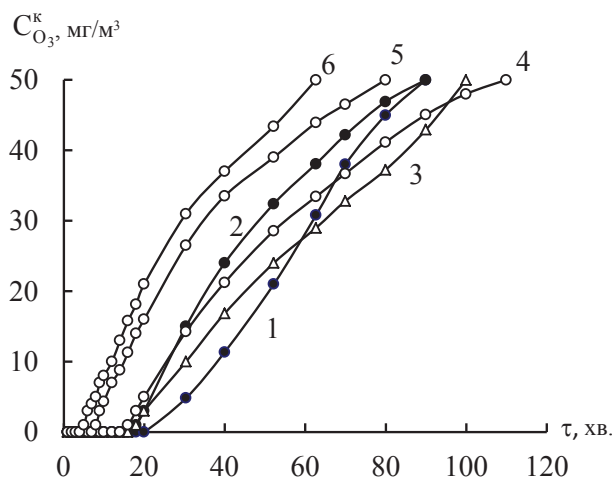


Рис. 4. Зміна у часі в реакції розкладу озону при варіюванні вмісту паладію(II) у системі Pd(II)-Cu(II)-KBr/П-Бент

$C_{Pd(II)} \cdot 10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,3; 3 – 0,68; 4 – 1,02; 5 – 1,36; 6 – 2,72 ($C_{Cu(II)} = 0,59 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{O_3}^n = 100$ мг/м³)

Особливістю каталітичних реакцій розкладання озону є те, що, як правило, вони здійснюються за радикально-ланцюговим механізмом. При цьому найбільш ефективними каталізаторами є комплексні сполуки d-металів. У разі використання двох металокомплексних сполук можливо прояв синергетичної, адитивної або інгібувальної дії. Для реакцій розкладання озону вказані ефекти мало вивчені, хоча відомо, що для деяких металів і оксидів металів такі явища спостерігаються. Аналіз кінетичних даних (рис. 4, таблиця) показав, що для біметальної Pd(II)-Cu(II) та монометальної Pd(II)-композицій в присутності бромід-іонів характер зміни параметрів τ_0 , $\tau_{1/2}$, $k_{1/2}$ та $Q_{1/2}$ залежно від вмісту Pd(II) однаковий, але у разі біметальної композиції значення вказаних параметрів менші: гальмівний ефект Cu(II) виявляється і в присутності паладію(II).

Таким чином, на відміну від реакції окиснення монооксиду вуглецю киснем [9, 10], в реакції розкладання озону беруть участь усі компоненти, що входять до складу каталізатора, а саме K_2PdCl_4 , $Cu(NO_3)_2$ і KBr. Більш того, носій також безпосередньо бере участь у розкладанні озону і тим самим ініціює цей процес. За умови обраних співвідношень компонентів купрум(II) виявляє гальмівну дію.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Раскола Л.А. Катализаторы низькотемпературного разложения озона: состояние и перспективы разработки // Вестник ОНУ. Химия. – 2002. – Т. 6, № 7-8. – С. 13-22.
2. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Кюсе Т.А., Раскола Л.А. Механизмы формирования на пористых носителях комплексов d-металлов и их каталитическая активность в редокс-реакциях // Вестник ОНУ. Химия. – 2015. – Т. 20, № 2. – С. 27-48. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2\(54\).50626](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2(54).50626)

3. Патент 10014485 ФРГ. Sorption catalyst with small flow resistance for ozone decomposition in ventilating systems / Rump H., Kiesewetter O. – Заявл. 23.03.2000; Опубл. 27.09.2001.
4. Патент 61-20329 Япония. Способ удаления озона / Такэда якухин когё К.К. – Заявл. 17.04.78; Опубл. 24.05.86.
5. Патент 10368А Україна. Каталізатор для очищення повітря від озону / Ракитська Т.Л., Эннан А.А., Бандурко О.Ю., Паіна В.Я., Літвінська В.В. – 25.12.1996
6. *Boevski I., Genov K., Boevska N. et al.* Low temperature ozone decomposition on Cu²⁺, Zn²⁺ and Mn²⁺-exchanged clinoptilolite // C. R. Acad. Bulg. Sci. – 2011. – Vol. 64, N 1. – P. 33-38.
7. Патент 2142324 Великобритания. A method of removing ozone from air / Zackay V.F., Rowe D.R.; Teledine Ind. Inc. (USA). – № 8415221; Заявл. 14.05.84; Опубл. 16.01.85.
8. Патент CN 101357331 Китай. Catalytic material for decomposition of ozone at room temperature and its preparation method / Faming Z. S. – Опубл. 04.02.2009.
9. *Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Demchenko P.Yu., Gryshchouk G.V. and 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. <https://doi.org/10.1109/OMEE.2012.6464759>
10. *Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.A., Gryshchouk G.V., Dzhiga A.M., Volkova V.Y.* Catalytic activity of natural and pre-modified bentonite anchored Pd(II) and Cu(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation // Chem. Met. Alloys. – 2015. – Vol. 8, N 1-2. – P. 32-38.
11. *Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Эннан А.А.* Модифицированный хлоридом марганца(II) природный клиноптилолит в реакции разложения озона // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2013. – Т. 4, № 3. – С. 297-304.
12. *Ракитська Т.Л., Эннан А.А., Раскола Л.А., Труба А.С.* Низькотемпературний розклад озону закріпленими на клиноптилоліті ацидокомплексами Cu(II) // Вісник ЛНУ. Хімія. – 2010. – № 51. – С. 135–140.
13. *Bord A.J., Parsons R., Jordan J.* Standard potentials in aqueous solutions. – New York.: Marcel Dekker, 1985. – 205 p.
14. *Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Эннан А.А.* Низькотемпературные Cu-содержащие катализаторы разложения озона // Вестник ОНУ. Химия. – 2008. – Т. 13, № 2. – С. 73-92.
15. *Замашников В.В.* Использование комплексов палладия как катализаторов окисления озоном // Журн. общ. химии. – 1982. – Т. 52, № 4. – С. 918.
16. *Замашников В.В., Прядко О.Н.* Кинетика и механизм окисления озоном хлоридных комплексов палладия(II) в водных растворах // Укр. хим. журнал. – 1985. – Т. 51, № 4. – С. 371-376.
17. *Дорфман Я.А., Тюменева Л.В.* Катализ галогенид-ионами реакции окисления сероводорода озоном // Вопросы кинетики и катализа. – Иваново, 1976. – С. 38-41.
18. *Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya., Rakitskiy A.S.* Carbon-fibrous-material-supported base catalysts of ozone decomposition // Microporous and Mesoporous Mater. – 2001. – Vol. 43, N 2. – P.153-160. [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(00\)00358-9](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(00)00358-9)
19. *Michel A.E., Usher C.R., Grassian V.H.* Reactive uptake of ozone on mineral oxides and mineral dusts // Atmos. Environ. – 2003. – Vol. 37. – P. 3201-3211. [https://doi.org/10.1016/s1352-2310\(03\)00319-4](https://doi.org/10.1016/s1352-2310(03)00319-4)
20. *Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Раскола Л.А., Бандурко А.Ю.* Каталитическое разложение озона металлокомплексными соединениями // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. – 1999. – Т. 42, № 4. – С. 3-18.
21. *Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Паіна В.Я., Бандурко А.Ю.* Гетерогенизированный Cu(II)-SiO₂-катализатор разложения озона // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. – 1999. – Т. 42, № 1. – С. 46-49.
22. *Ракитська Т.Л., Підмазко А.С., Голуб О.А., Бандурко О.Ю., Педь Л.Л., Кудренко В.А., Радченко Є.О.* Комплекси купруму(II) з іммобілізованими на аеросилі основами Шифа в реакції розкладу озону // Укр. хим. журн. – 2004. – Т. 70, № 1-2. – С. 16-19.
23. *Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Бандурко А.Ю., Голуб А.А.* Влияние строения адсорбированных на поверхности SiO₂ комплексов меди(II) на их каталитическую активность в реакции разложения озона // Теорет. эксперим. химия. – 2006. – Т. 42, № 1. – С. 55-60.
24. *Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Труба А.С., Киосе Т.А., Резник Л.И.* Каталитическое разложение озона закрепленными на природном клиноптилолите ацидокомплексами кобальта(II) // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011. – № 2. – С. 118123.
25. *Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Эннан А.А.* Модифицированный хлоридом марганца(II) природный клиноптилолит в реакции разложения озона // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2013. – Т. 4, № 3. – С. 297-304.
26. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Лурье Ю.Ю. – М.: Химия, 1971. – 144 с.

Стаття надійшла до редакції 24.03.2017

Т. Л. Ракитская, А. М. Джига, А. С. Труба

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

КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ(II), МЕДИ(II), ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ И БЕНТОНИТА ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЕ ОЗОНА

В работе исследована кинетика разложения озона композициями, которые содержат закрепленные на бентонит соединения палладия(II), меди(II) и бромид-ионы. Установлено, что сам бентонит разлагает озон, но его активность небольшая. Максимальный каталитический эффект оказывает монометалльная Pd(II)-композиция в присутствии бромид-ионов. Медь(II) в реакции разложения озона оказывает ингибирующее действие в присутствии Br⁻-ионов и Pd(II).

Ключевые слова: природный бентонит, палладий(II), медь(II), каталитическая активность, разложение озона

T. L. Rakytskaya, G. M. Dzhyga A. S. Truba

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

COMPOSITIONS BASED ON PALLADIUM(II) AND COPPER(II) COMPOUNDS, HALIDE IONS, AND BENTONITE FOR OZONE DECOMPOSITION

In the work, the kinetics of ozone decomposition over compositions containing bentonite anchored compounds of palladium(II) and copper(II) as well as bromide ions was studied. It has been found that bentonite by itself decomposes ozone; however, its activity is not high. Profiles of kinetic curves are drastically changed after anchoring potassium bromide onto natural bentonite. An increase in KBr concentration does not result in changes in a form of

kinetic curves: for all samples, the periods of time are observed when $C^f = 0$. The length of these periods is unchangeable since $C_{KBr} = 1.02 \cdot 10^{-4}$ mol/g. The twentyfold increase in bromide ion concentration causes only 2.5-fold increment in the amount of ozone entered into the reaction indicating a complicated proceeding of the reaction of ozone decomposition with a bromide ion. For Cu(II)-KBr/N-Bent composition, kinetic and calculation data show that, in the presence of bromide ions, copper(II) inhibits the ozone decomposition. For Pd(II)-KBr/N-Bent composition, it has been found that the maximum activity is attained at $C_{Pd(II)} = 1.02 \cdot 10^{-5}$ mol/g. For bimetallic Pd(II)- Cu(II)-KBr/N-Bent composition, changes in τ_0 , $\tau_{1/2}$, $k_{1/2}$, and $Q_{1/2}$ parameters depending on a Pd(II) content are similar to those for monometallic Pd(II)-KBr/N-Bent composition; however, values of the parameters are higher for the monometallic system. Thus, the inhibiting effect of Cu(II) is observed even in the presence of palladium(II).

Keywords: natural bentonite, palladium(II), copper(II), catalysts activity, decomposition of ozone

REFERENCES

1. Rakitskaya T.L., Bandurko O.Yu., Raskola L.A. *Katalizatory nizkotemperaturnogo razlozheniya ozona: sostoyanie i perspektivy razrabotki*. Vestnik ONU. Himiya, 2002, vol. 6, no 7-8, pp. 13-22. (in Russian)
2. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Kiose T.A., Raskola L.A. *Mehanizmy formirovaniya na poristyykh nositelyakh kompleksov d metallov i ih kataliticheskaya aktivnost v redoks-reaksiyah*. Vestnik ONU. Himiya, 2015, vol. 20, no 2, pp. 27-48. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2\(54\).50626](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2(54).50626) (in Russian)
3. Rump H., Kieseewetter O. *Sorption catalyst with small flow resistance for ozone decomposition in ventilating systems*. Patent FRG, no 10014485, 2001.
4. Takeda yakuhin kogYo K.K. *Sposob udaleniya ozona*. Patent Japan, no 61-20329, 1986.
5. Rakyts'ka T.L., Ennan A.A., Bandurko O.Yu., Paina V.Ya., Litvins'ka V.V. *Katalizator dlya ochyshchennya povitrya vid ozonu*. Patent UA, no 10368A, 1996. (in Ukrainian)
6. Boevski I., Genov K., Boevska N. et al. *Low temperature ozone decomposition on Cu²⁺, Zn²⁺ and Mn²⁺-exchanged clinoptilolite*. C. R. Acad. Bulg. Sci., 2011, vol. 64, no 1, pp. 33-38.
7. Zackay V.F., Rowe D.R. *A method of removing ozone from air*. Patent UK, no 2142324, 1985.
8. Faming Z. S. *Catalytic material for decomposition of ozone at room temperature and its preparation method*. Patent China, no 101357331, 2009.
9. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Demchenko P.Yu., Gryshchouk G.V. and 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, pp. 299-304. <https://doi.org/10.1109/OMEE.2012.6464759>
10. Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.A., Gryshchouk G.V., Dzhiga A.M., Volkova V.Y. *Catalytic activity of natural and pre-modified bentonite anchored Pd(II) and Cu(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation*. Chem. Met. Alloys, 2015, vol. 8, no 1-2, pp. 32-38.
11. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Ennan A.A. *Modifitsirovannyi hloridom margantsa(II) prirodnyy klinoptilolit v reaktsii razlozheniya ozona*. Khimiya, fizyka ta tekhnolohiya poverkhni, 2013, vol. 4, no 3, pp. 297-304. (in Ukrainian)
12. Rakyts'ka T.L., Ennan A.A., Raskola L.A., Truba A.S. *Nyz'kotemperaturnyy rozklad ozonu zakriplenyy na klynoptyloliti atsydokompleksamy Su(II)*. Visnyk LNU. Khimiya, 2010, no 51, pp.135-140. (in Ukrainian)
13. Bord A.J., Parsons R., Jordan J. *Standard potentials in aqueous solutions*. N.-Y.: Marcel Dekker, 1985, 205 p.
14. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Ennan A.A. *Nizkotemperaturnyye Cu-soderzhaschie katalizatory razlozheniya ozona*. Vestnik ONU. Himiya, 2008, vol.13, no 2, pp.73-92. (in Russian)
15. Zamaschikov V.V. *Ispolzovanie kompleksov palladiya kak katalizatorov okisleniya ozonom*. Zhurn. obsch. Himii, 1982, vol. 52, no 4, pp.918. (in Russian)
16. Zamaschikov V.V., Pryadko O.N. *Kinetika i mehanizm okisleniya ozonom hloridnykh kompleksov palladiya(II) v vodnykh rastvorah*. Ukr. him. Zhurnal, 1985, vol. 51, no 4, pp.371-376. (in Russian)
17. Dorfman Ya.A., Tyumeneva L.V. *Kataliz galogenid-ionami reaktsii okisleniya serovodoroda ozonom*. Voprosy kinetiki i kataliza, Ivanovo, 1976, pp. 38-41. (in Russian)
18. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya., Rakitskiy A.S. *Carbon-fibrous-material-supported base catalysts of ozone decomposition*. Microporous and Mesoporous Mater., 2001, vol. 43, no 2, pp.153-160. [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(00\)00358-9](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(00)00358-9) (in Russian)
19. Michel A.E., Usher C.R., Grassian V.H. *Reactive uptake of ozone on mineral oxides and mineral dusts*. Atmos. Environ., 2003, vol. 37, pp. 3201-3211. [https://doi.org/10.1016/s1352-2310\(03\)00319-4](https://doi.org/10.1016/s1352-2310(03)00319-4)
20. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Raskola L.A., Bandurko A.Yu. *Kataliticheskoe razlozhenie ozona metallokompleksnyimi soedineniyami*. Izv. vyssh. ucheb. zaved. Himiya i him. Tehnologiya, 1999, vol. 42, no 4, pp.3-18. (in Russian)
21. Rakitskaya T.L., Raskola L.A., Paina V.Ya., Bandurko A.Yu. *Geterogenezirovannyi Cu(II)-SiO₂-katalizator razlozheniya ozona*. Izv. vyssh. ucheb. zaved. Himiya i him. Tehnologiya, 1999, vol. 42, no 1, pp. 46-49. (in Russian)
22. Rakyts'ka T.L., Pidmazko A.S., Holub O.A., Bandurko O.Yu., Ped' L.L. Kudrenko V.A., Radchenko Ye.O. *Kompleksy kuprumu(II) z immobilizovanyimi na aerosyli osnovamy Shyfa v reaktsiyi rozkladu ozonu*. Ukr. khym. zhurn., 2004, vol. 70, no 1-2, pp. 16-19. (in Ukrainian)
23. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Bandurko A.Yu., Golub A.A. *Vliyanie stroeniya adsorbirovannykh na poverhnosti SiO₂ kompleksov medi(II) na ih kataliticheskuyu aktivnost v reaktsii razlozheniya ozona*. Teoret. eksperim. Himiya, 2006, vol. 42, no 1, pp. 55-60. (in Russian)
24. Rakitskaya T.L., Raskola L.A., Truba A.S., Kiose T.A., Reznik L.I. *Kataliticheskoe razlozhenie ozona zakreplennyimi na prirodnom klinoptilolite atsidokompleksami kobalta(II)*. Voprosy himii i him. Tehnologii, 2011, no 2, pp.118123. (in Russian)
25. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Ennan A.A. *Modifitsirovannyi hloridom margantsa(II) prirodnyy klinoptilolit v reaktsii razlozheniya ozona*. Khimiya, fizyka ta tekhnolohiya poverkhni, 2013, vol. 4, no 3, pp. 297-304. (in Russian)
26. Lure Yu.Yu. *Spravochnik po analiticheskoy himii*. M.: Himiya, 197, 144 p. (in Russian)