

УДК 544.478.12:546.262.3-31:546.98

Г. М. Джига*

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології, кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна
E-mail: annadjuga@gmail.com

ВПЛИВ ТРИВАЛОСТІ КИСЛОТНОГО МОДИФІКУВАННЯ БЕНТОНІТУ НА АКТИВНІСТЬ Pd(II)-Cu(II)-КАТАЛІТИЧНИХ КОМПОЗИЦІЙ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ КАРБОНУ

Досліджено вплив тривалості кислотного модифікування бентоніту на його фізико-хімічні і структурні характеристики, а також каталітичні властивості закріплених купрум-паладієвих комплексів в реакції низькотемпературного окиснення монооксиду карбону. Встановлено, що максимальну каталітичну активність виявляє Pd(II)-Cu(II)-композиція на основі бентоніту модифікованого 1M HNO₃ протягом 0,5 годин, яка характеризується мінімальним значенням рН суспензії.

Ключові слова: природний та кислотно-модифікований бентоніт, РФА, ІЧ-спектроскопія, рН-метрія, паладій(II), купрум(II), окиснення монооксиду карбону

Природні бентоніти, що містять головним чином фази монтморилоніту та α -кварцу, через свої унікальні структурні та фізико-хімічні властивості використовуються в різних областях науки і техніки. У хімії їх переважно застосовують у каталітичних реакціях за участю органічних сполук [1] та процесах адсорбції іонів важких металів [2, 3]. Незважаючи на те, що шаруваті алюмосилікати з різних родовищ світу добре вивчені, а результати дослідження узагальнені в монографіях вітчизняних вчених [4 – 8] та оглядових статтях [9, 10], науковці продовжують детально вивчати фізико-хімічні та структурні властивості бентонітів у зв'язку з розширенням областей використання як природних, так і модифікованих різними способами мінералів. Дані щодо використання природних та модифікованих бентонітів в якості носіїв металокомплексних сполук, які виявляють каталітичні властивості в реакціях знешкодження токсичних газоподібних речовин, а саме монооксиду карбону, практично відсутні. За результатами попередніх досліджень [11 – 13] доведено, що базовими компонентами каталітичних композицій для низькотемпературного окиснення CO є сполуки паладію(II) та купруму(II). Варіювання каталітичної активності Pd(II)-Cu(II)-комплексів здійснюється, головним чином, за рахунок зміни природи прекурсорів паладію(II) і купруму(II), а також природи носія [11 – 16]. Залежно від походження, природні бентоніти відрізняються фазовим складом, співвідношенням фаз і наявністю домішок, що впливатиме в цілому на їх фізико-хімічні властивості, які, в свою чергу, визначатимуть каталітичну активність закріплених купрум-паладієвих комплексів в реакції окиснення CO киснем [12]. За результатами попередніх досліджень, ката-

* Автор вдячна д.х.н., професору Ракитській Т.Л. за всебічну допомогу при виконанні досліджень та написанні статті

лізатори, які виготовлені з використанням природних матеріалів, не активні в реакції окиснення СО [17 – 19]. У зв'язку з цим виникає необхідність попереднього модифікування носія з метою підвищення каталітичної активності Pd(II)-Cu(II)-композицій. Для зміни фізико-хімічних властивостей природних носіїв застосовують різноманітні методи модифікування [3 – 7, 10, 20], серед яких найбільш дієвим є кислотно-термальний спосіб [13, 19]. Для модифікування бентоніту використовуються головним чином такі кислоти, як HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ [21 – 25], але аніони цих кислот характеризуються високою спорідненістю до бентоніту, вони важко десорбуються з поверхні носія і навіть незначна їх кількість може знижувати активність Pd(II)-Cu(II)-композицій [25]. Крім того, в літературі описані такі концентрації кислот і час обробки бентонітів, при яких спостерігалось руйнування фази Монт [21, 22].

Мета роботи – встановити вплив тривалості кислотного модифікування бентоніту на його фізико-хімічні і структурні характеристики та активність Pd(II)-Cu(II)-каталізаторів у реакції окиснення монооксиду карбону.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

У роботі в якості носія використовували бентоніт Дашуковського родовища – П-Бент (ТУ У 14.2-00223941-006:2010) наступного хімічного складу (в мас. %): SiO₂ – 50,60; Al₂O₃ – 15,58; Fe₂O₃ – 8,72; TiO₂ – 0,50; MgO – 2,64; CaO – 2,07; Na₂O – 0,20; K₂O – 0,05. Кислотно-модифіковані форми бентоніту отримували наступним чином: 20 г природного бентоніту фракції 0,5-1,0 мм поміщали в колбу зі зворотним холодильником, заливали 100 мл 1 М HNO₃ та кип'ятили впродовж 0,5; 1,0; 3,0; 4,0 та 6,0 годин при співвідношенні T : P = 1 : 5. Зразки промивали дистильованою водою до рН ~ 5 та негативної реакції на нітрат-іон, потім сушили при 110 °С до сталої маси. Умовне позначення кислотно-модифікованої форми бентоніту: 1Н-Бент-τ (τ = 0,5; 1,0; 3,0; 4,0; 6,0).

Композиції складу K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/S (S – П-Бент, 1Н-Бент-τ) отримували методом імпрегнування носія за вологоємністю водно-спиртовим розчином, що містить при заданих співвідношеннях необхідні солі металів. Вологу масу витримували в закритій чашці Петрі при 20-25 °С протягом 24 годин, потім сушили в термошафі при 110 °С до сталої маси. Вміст основних компонентів в зразках каталізатора був постійний і складав: паладію(II) – 2,72·10⁻⁵; купруму(II) – 2,90·10⁻⁵; броміду калію – 1,02·10⁻⁴ моль/г. Скорочене позначення купрум-паладієвого каталізатора: Pd(II)-Cu(II)/S (S – П-Бент або 1Н-Бент-τ).

Рентгенофазовий аналіз 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 2·1·0,1 см³. Дифрактограми вимірювали в інтервалі кутів 3° < 2θ < 70° із кроком 0,03° і часом накопичення 60 секунд у кожному пункті.

Зразки досліджували методом ІЧ-спектроскопії (Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Frontier (400-4000 см⁻¹). Спектри зразків знімали з використанням пресованих таблеток з KBr, які отримували при співвідношенні 1 мг речовини на 200 мг KBr і пресували під тиском 7 т/см² протягом 30 с.

Для характеристики протолітичних властивостей поверхні бентонітів було використано рівноважне значення рН при контакті 0,2 г сорбентів з 20 мл дистильованої води. Вимірювання рН проводили за допомогою приладу рН-340 зі скляним електродом марки ЭСЛ 43-07 і хлор-срібним електродом марки ЕВЛ 1М3 при постійному перемішуванні суспензії при 20 °С.

Методику дослідження кінетики окиснення монооксиду карбону докладно описано в попередніх роботах [12, 19].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Фазовий склад. Про зміни в структурі монтморилоніту за різних умов кислотного та хімічного модифікування судять за даними рентгенофазового аналізу та ІЧ-спектроскопії. На рис. 1, як приклад, наведені дифрактограми природного та модифікованих зразків бентонітів в 1 М нітратній кислоті впродовж 0,5 та 6 годин, а також Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі. За результатами рентгенофазового аналізу встановлено, що природний бентоніт є поліфазним мінералом, до складу якого входить шаруватий алюмосилікат монтморилоніт зі структурою 2:1 та домішки: α -кварц (Q), аморфний SiO₂ та кальцит (C). Після кислотного модифікування носія навіть протягом 0,5 годин відбиття фази кальциту зникає, що вказує на зміну фазового складу кислотного-модифікованого бентоніту у порівнянні з природним.

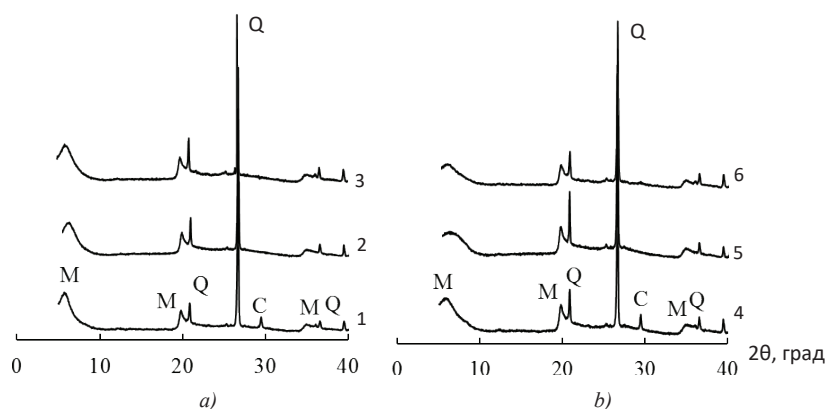


Рис. 1. Дифрактограми зразків П-Бент(1), 1Н-Бент-0,5(2), 1Н-Бент-6 (3) (рис. а) та Pd(II)-Cu(II)-композицій (рис. б): 4 – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент; 5 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент-0,5; 6 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент-6

Fig. 1. X-ray diffraction patterns for N-Bent (1), 1H-Bent-0,5(2), 1H-Bent-6 (3) (fig. a) and Pd(II)-Cu(II)-compositions (fig. b): 4 – Pd(II)-Cu(II)/N-Bent; 5 – Pd(II)-Cu(II)/1H-Bent-0,5; 6 – Pd(II)-Cu(II)/1H-Bent-6 (4)

За літературними даними найбільш чутливим до структурних змін є базальний рефлекс d_{001} , який відповідає базальній відстані в монтморилоніті, інтенсивність і положення якого залежать від концентрації кислоти, часу контакту, температури обробки, а також від дії іонів металів [26 – 28]. Так, у разі обробки зразків бенто-

ніту 3 М H_2SO_4 впродовж 10 годин при 65 °С базальна відстань (d_{001}) зростає від 12,98 Å до 15,11 Å [26]. У випадку модифікування бентоніту 1 М HCl (80 °С, 4 години контакту) значення d_{001} змінюється від 13,8 до 14,7 Å [28]. У разі закріплення на поверхні бентоніту іонів металів [27 – 29], наночастинок відновлених та оксидних форм металів [11, 15, 17] спостерігається як розширення, так і стискування кристалічної ґратки. Автори [20] спостерігали стискування кристалічної ґратки в зразку Cu^{2+} /Бент – об'єм елементарної комірки монтморилоніту убував від 454,085 Å³ до 453,952 Å³.

Наші дослідження показали, що положення базального рефлексу (001) фази Монт після кислотної обробки зразка зсувається в область більших значень 2θ (таблиця). В той же час положення рефлексу (060) залишається незмінним, що свідчить про збереження кристалічної структури фази монтморилоніту навіть при тривалому часі контакту (6 годин) кислоти зі зразком бентоніту.

Дані, представлені у таблиці, показують, що в усіх випадках кислотного модифікування відбувається стискування кристалічної ґратки у порівнянні з природним зразком, що свідчить про зменшення міжшарової відстані в результаті видалення міжшарових катіонів металів та інкорпорування менших за розміром іонів водню.

Таблиця
Вплив тривалості кислотно-термального модифікування на рентгеноспектральні характеристики зразків 1Н-Бент- τ та Pd(II)-Cu(II)-композицій

Table

Effect of duration of the bentonite acid modification on X-ray spectral parameters of the samples 1Н-Бент- τ and Pd(II)-Cu(II)-compositions

Зразок	2θ , град	d_{001} , Å	Δd , Å	d_{060} , Å	D, нм
П-Бент	5,739	15,387	5,79	1,501	14
1Н-Бент-0,5	6,145	14,371	4,77	1,501	24
1Н-Бент-1	6,001	14,715	5,12	1,500	49
1Н-Бент-3	6,057	14,579	4,98	1,501	56
1Н-Бент-4	5,990	14,742	5,14	1,500	23
1Н-Бент-6	6,166	14,322	4,72	1,501	23
Pd(II)-Cu(II)/П-Бент	6,156	14,345	4,75	1,501	30
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент-0,5	7,067	12,498	2,90	1,501	56
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент-1	6,974	12,664	3,06	1,500	56
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент-3	6,412	13,773	4,17	1,500	43
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент-4	6,183	14,283	4,68	1,504	52
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент-6	6,289	14,042	4,44	1,506	30

Після нанесення солей паладію(II) і купруму(II) на бентоніт стискування, на нашу думку, може бути обумовлено розподілом іонів металів переважно на зовнішній поверхні носія і проникненням їх в гексагональні порожнини бентоніту. Розмір кристалітів з варіюванням часу контакту від 0,5 до 3 годин збільшується, а при $\tau \geq 4$ год зменшується до 23 нм. Після закріплення сполук Pd(II) та Cu(II) розмір кристалітів збільшується по відношенню до відповідного носія. Виняток спостерігається у разі зразка Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент-3.

ІЧ-спектральні дослідження. На рис. 2, як приклад, представлені ІЧ-спектри природного та модифікованих форм бентонітів, а також Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі, які відображають характерні для основної фази монтморилоніту смуги в області валентних і деформаційних коливань структурних груп, а також смуги домішок α -кварцу і кальциту. Спектри вказують на те, що зразки є поліфазними і внаслідок кислотної обробки бентоніту відбувається їх гомогенізація за фазовим складом. Так, у разі кип'ятіння бентоніту в 1 М HNO₃ впродовж 30 хв. зникає смуга при 1421 см⁻¹, яка віднесена до валентних коливань в карбонат-іоні, що підтверджується даними РФА. Для зразків бентоніту, отриманих за умови $\tau \geq 1$ год. смуга валентних коливань Si-O-Si стає менш дифузною. Зі зростанням часу контакту 1 М HNO₃ з бентонітом смуга при 3426 см⁻¹ (П-Бент), яка віднесена до валентних коливань OH-груп молекул води, зсувається в низькочастотну область на 25 см⁻¹, що свідчить про ослаблення енергії водневих зв'язків.

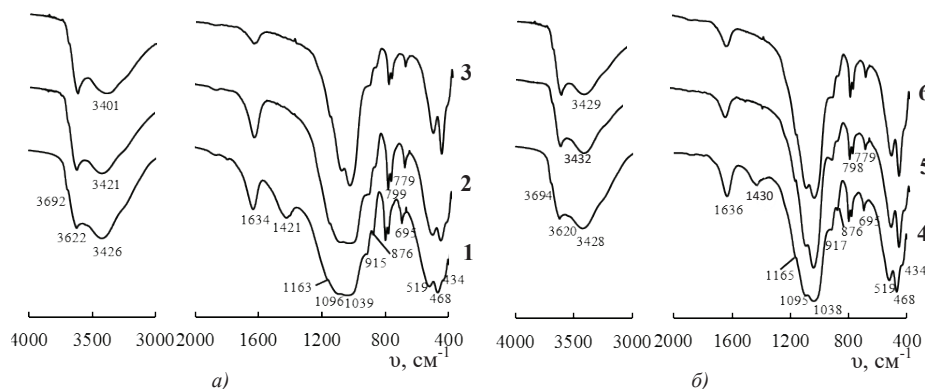


Рис. 2. ІЧ-спектри зразків П-Бент (1), 1Н-Бент-0,5 (2), 1Н-Бент-6 (3) (рис. а) та Pd(II)-Cu(II)-композицій (рис. б): 4 – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент; 5 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент-0,5; 6 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент-6

Fig. 2. FT-IR spectra for N-Bent (1), 1H-Bent-0,5 (2), 1H-Bent-6 (3) (fig. a) and Pd(II)-Cu(II)-compositions (fig. b): 4 – Pd(II)-Cu(II)/N-Bent; 5 – Pd(II)-Cu(II)/1H-Bent-0,5; 6 – Pd(II)-Cu(II)/1H-Bent-6

Найбільш чутливими до дії кислот є структурні фрагменти Al-Al-OH, Al-Fe³⁺-OH, Si-O-Al. В ІЧ-спектрах кількість та положення даних смуг не змінюються, але зниження їх інтенсивності свідчить про втрату катіонів Al³⁺ та Fe³⁺. У разі Pd(II)-Cu(II)-композицій спостерігається нерегулярна зміна інтенсивностей, що може свідчити

про розподіл Pd(II) і Cu(II) не тільки на вказаних структурних групах фази монтморилоніту, але й на поверхні α -кварцу та аморфного SiO_2 .

Протолітичні властивості. Відомо, що природні бентоніти різного хімічного та мінералогічного складу значно відрізняються за протолітичними властивостями, що неодмінно впливатиме на склад закріплених металокомплексних сполук та їх активність в редокс-реакціях [30]. На рис. 3 наведені криві зміни у часі величини рН водних суспензій зразків П-Бент та 1Н-Бент-т. З представлених даних видно, що для зразка П-Бент рівноважне значення рН суспензії складає 8,97. Як правило, кислотно-модифіковані зразки бентоніту характеризуються підвищенням кислотності поверхні за рахунок зростання кількості бренстедівських кислотних центрів [21, 22]. Тому, на відміну від природного бентоніту, для зразків 1Н-Бент-т значення $\text{pH}_{\text{ст}} < 7$; для зразка 1Н-Бент-0,5 значення рН у стаціонарному режимі – мінімальне (4,91), а для інших зразків зі зростанням тривалості кислотної обробки бентоніту зростає до 5,62. Очевидно можна стверджувати, що для кислотно-модифікованих форм 1Н-Бент-т у воді встановлюються такі рівноваги:

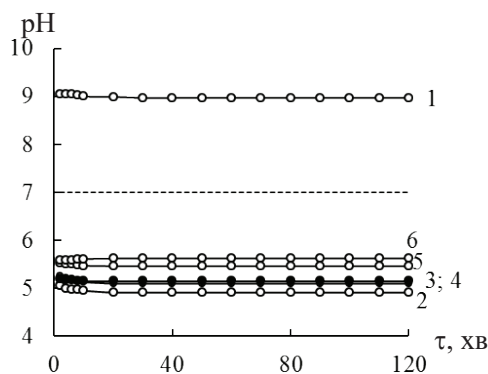
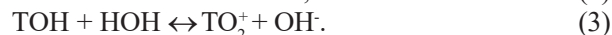
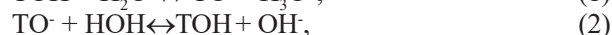
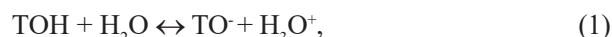


Рис. 3. Залежність величини рН водної суспензії зразків від часу (τ):
1 – П-Бент; 2 – 1Н-Бент-0,5; 3 – 1Н-Бент-1; 4 – 1Н-Бент-3; 5 – 1Н-Бент-4; 6 – 1Н-Бент-6

Fig. 3. Time dependences of pH values in aqueous suspensions of 1 – N-Bent;
2 – 1N-Bent-0,5; 3 – 1N-Bent-1; 4 – 1N-Bent-3; 5 – 1N-Bent-4; 6 – 1N-Bent-6

За рахунок дисоціації структурної групи ТОН (1) вивільняються іони H_3O^+ (середовище кисле), а ТО^- -групи взаємодіють з молекулами води (2) по кислотному механізму, що веде до підвищення рН суспензії. Більш того, рН суспензії може підвищуватися і за рахунок реакції (3).

Тестування композицій Pd(II)-Cu(II)/S в реакції окиснення CO киснем. Кінетика окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності композицій $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr/S}$ (S – П-Бент, 1Н-Бент-т) представлена на рис.

4. Видно, що комплекси Pd(II) і Cu(II), закріплені на кислотно-модифікованій формі бентоніту, на відміну від П-Бент, забезпечують істинно-каталітичне окиснення CO киснем (встановлюється стаціонарний режим).

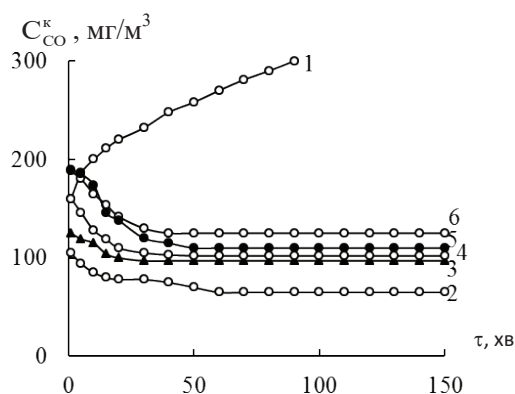


Рис. 4. Зміна C_{CO}^k у часі у ході окиснення CO киснем в присутності композицій $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$ (\bar{S} = П-Бент (1), 1Н-Бент-0,5 (2); 1Н-Бент-1 (3); 1Н-Бент-3 (4); 1Н-Бент-4 (5); 1Н-Бент-6 (6))
($C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$, $C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^n = 300$ мг/м³).

Fig. 4. Time dependences of C_{CO}^k for CO oxidation by air oxygen over $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$ compositions (\bar{S} = N-Bent (1), 1H-Bent-0,5 (2); 1H-Bent-1 (3); 1H-Bent-3 (4); 1H-Bent-4 (5); 1H-Bent-6 (6))
($C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$, $C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^n = 300$ mg/m³).

Максимальний каталітичний ефект спостерігається у випадку композиції 1Н-Бент-0,5, яка характеризується мінімальним значенням рН суспензії (4,91). Для цього випадку ступінь перетворення CO становить 78 %. Слід зазначити, що зі збільшенням часу контакту бентоніту з 1М HNO₃ активність каталізаторів змінюється у ряді: 1Н-Бент-0,5 > 1Н-Бент-1 > 1Н-Бент-3 ≈ 1Н-Бент-4 ≈ 1Н-Бент-6 >> П-Бент.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Centi G., Parathonor S. Catalysis by layered materials: A review // Micropor. Mesopor. Mater. – 2008. – Vol. 107, N 1–2. – P. 3–15. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.011>
2. Gupta S.S., Bhattacharyya K.G. Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: A review // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2012. Vol. 14. – P. 6698–6723. <https://doi.org/10.1039/c2cp40093f>
3. Zhu R., Chen Q., Zhou Q., Xi Y., Zhu J., He H. Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review // Appl. Clay Sci. – 2016. – Vol. 123. – P. 239 – 258. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.024>
4. Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. – К.: АН УССР, 1961. – 291 с.
5. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – К.: Наук. думка, 1975. – 352 с.
6. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – К.: Наук. думка, 1988. – 248 с.
7. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессе очистки вод. – К.: Наук. думка, 1981. – 208 с.
8. Тарасевич Ю.И. Поверхностные явления на дисперсных материалах. – К.: Наук. думка, 2011. – 390 с.

9. Komadel P., Madejová J. Acid activation of clay minerals // *Dev. in Clay Sci.* – 2006. – Vol. 1. – P. 263–287. [https://doi.org/10.1016/s1572-4352\(05\)01008-1](https://doi.org/10.1016/s1572-4352(05)01008-1)
10. Rouquerol J., Llewellyn P., Sing K. Chapter 12. Adsorption by clays, pillared clays, zeolites and aluminophosphates // *Adsorption by Powders and Porous Solids (2nd Edition), Principles, Methodology and Applications.* – Oxford: Academic press, 2014. – P. 467–527. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-097035-6.00012-7>
11. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
12. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Demchenko P.Y., Gryschouk 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 Phenom.* – 2013. – Vol. 200. – P. 299–304. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.200.299>
13. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волощук А.Г., Олексенко Л.П., Волкова В.Я., Резник Л.И. Влияние кислотного модифицирования базальтового туфа на каталитическую активность закрепленных ацидокомплексов палладия(II) и меди(II) в реакции окисления монооксида углерода кислородом воздуха // *Журн. прикл. химии.* – 2009. – Т. 82, № 2. – С. 204–208. <https://doi.org/10.1134/s1070427209020074>
14. Radkevich V.Z., Sen'ko T.L., Khaminets S.G., Wilson K., Egiazarov Y.G. Catalytic systems based on carbon supports for the low-temperature oxidation of carbon monoxide // *Kinet. Catal.* – 2008. – Vol. 49, N 4. – P. 545–551. <https://doi.org/10.1134/s0023158408040149>
15. Shen Y., Lu G., Guo Y., Wang Y. A synthesis of high-efficiency Pd–Cu–Cl₂/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation // *Chem. Commun.* – 2010. – Vol. 6. – P. 8433–8435. <https://doi.org/10.1039/c0cc02776f>
16. Wang Y., Shi J., Wu R., Li X., Zhao Y. Room-temperature CO oxidation over calcined Pd–Cu/palygorskite catalysts // *Appl. Clay Sci.* – 2016. – Vol. 119. – P. 126–131. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.08.034>
17. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я., Эннан А.А. Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ // *Энерготехнологии и ресурсосбережение.* – 2009. – № 6. – С. 18–23.
18. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Киосе Т.А., Раскола Л.А. Механизмы формирования на пористых носителях комплексов d-металлов и их каталитическая активность в редокс-реакциях // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 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)
19. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Эннан А.А., Голубчик К.О., Олексенко Л.П., Герасёва В.Г. Влияние условий кислотного-термального модифицирования клиноптилолита на каталитические свойства закрепленных на нем палладий-медных комплексов в реакции окисления монооксида углерода // *Журн. физ. химии.* – 2016. – Т. 90, № 6. – С. 842–849. <https://doi.org/10.7868/s0044453716060182>
20. Tyagi B., Chudasama C.D., Jasra R.V. Characterization of surface acidity of an acid montmorillonite activated with hydrothermal, ultrasonic and microwave techniques // *Appl. Clay Sci.* – 2006. – Vol. 31, N 1–2. – P. 16–28. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.07.001>
21. Kumar P., Jasra R.V., Bhat T.S. Evolution of porosity and surface acidity in montmorillonite clay on acid activation // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1995. – Vol. 34, N 4. – P. 1140–1148. <https://doi.org/10.1021/ie00043a053>
22. Okada K., Arimitsu N., Kameshima Y., Nakajima A., McKenzie K.J. Solid acidity of 2:1 type clay minerals activated by selective leaching // *Appl. Clay Sci.* – 2006. – Vol. 31, N 3. – P. 185–193. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.10.014>
23. Volzone C., Ortiga J. Influence of the exchangeable cations of montmorillonite on gas adsorptions // *Process Saf. Environ. Prot.* – 2004. – Vol. 82, N 2. – P. 170–174. <https://doi.org/10.1205/095758204322972807>
24. Bieseki L., Treichel H., Araujo A.S., Pergher S.B.C. Porous materials obtained by acid treatment processing followed by pillaring of montmorillonite clays // *Appl. Clay Sci.* – 2013. – Vol. 85. – P. 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.044>
25. Wang L., Zhou Y., Liu Q., Guo Y., Lu G. Effect of surface properties of activated carbon on CO oxidation over supported Wacker-type catalysts // *Catal. Today.* – 2010. – Vol. 153. – P. 184–188. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.067>
26. Pawar R.R., Lalmunsiam, Bajaj H.C., Lee S.-M. Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2016. – Vol. 34. – P. 213–223. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.11.014>
27. Belaidi N., Bedrane S., Choukchou-Braham A., Bachir R. Novel vanadium-chromium-bentonite green catalysts for cyclohexene epoxidation // *Appl. Clay Sci.* – 2015. – Vol. 107. – P. 14–20. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.026>
28. Hyun S.P., Hayes K.F. X-ray absorption spectroscopy study of Cu(II) coordination in the interlayer of montmorillonite // *Appl. Clay Sci.* – 2015. – Vol. 107. – P. 122–130. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.013>

29. Chanderia K., Kumar S., Sharma J., Ameta R., Punjabi P.B. Degradation of Sunset Yellow FCF using copper loaded bentonite and H_2O_2 as photo-Fenton like reagent // Arabian J. Chem. – 2017. – Vol. 10. – P. S205–S211. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.07.023>
30. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Oleksenko L.P., Djiga A.M., Volkova V.Y. Thermochemical and catalytic properties of modified bentonites // Chem. Phys. Technol. Surf. – 2015. – Vol. 6, N. 2. – P. 196-202. <https://doi.org/10.15407/hftr06.02.196>

Стаття надійшла до редакції 28.05.2019

А. М. Джига

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии, кафедра физической
и коллоидной химии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина
E-mail: annadjuga@gmail.com

**ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ КИСЛОТНОГО
МОДИФИЦИРОВАНИЯ БЕНТОНИТА НА АКТИВНОСТЬ
Pd(II)-Cu(II)-КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ В РЕАКЦИИ
ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА**

Исследовано влияние продолжительности кислотного модифицирования бентонита на его физико-химические и структурные характеристики, а также каталитические свойства закрепленных палладий-медных комплексов в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода. Установлено, что максимальную каталитическую активность проявляет Pd(II)-Cu(II)-композиция на основе бентонита модифицированного 1М HNO_3 в течение 0,5 часов, которая характеризуется минимальным значением рН суспензии.

Ключевые слова: природный и кислотно-модифицированный бентонит, РФА, ИК-спектроскопия, рН-метрия, палладий(II), медь(II), окисление монооксида углерода

G. M. Dzhyga*

Odessa I.I. Mechnikov National University
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology, Department of Physical
and Colloid Chemistry, 2, Dvoryanskaya St., Odessa, 65082. Ukraine
E-mail: annadjuga@gmail.com

**EFFECT OF DURATION OF THE BENTONITE ACID
MODIFICATION ON THE ACTIVITY OF Pd(II)-Cu(II)
CATALYTIC COMPOSITIONS IN THE REACTION
OF CARBON MONOXIDE OXIDATION**

The effect of duration of the bentonite acid modification on its physicochemical and structural parameters and also on the catalytic properties of bentonite anchored palladium-copper complexes in the reaction of low-temperature carbon monoxide oxidation with air oxygen has been studied. For all acid modified bentonite samples, 1N-Bent- τ ($\tau = 0.5, 1.0, 3.0, 4.0,$ and 6.0 h), some regularities of changes as compared with natural bentonite, N-Bent, in the bentonite phase composition and X-ray spectral parameters of montmorillonite that is a main phase in bentonite have been found. After the interaction of nitric acid with bentonite

* The author appreciates the comprehensive assistance provided by Doctor of Chemistry, Professor T.L. Rakitskaya in both the study and writing the article

samples, regardless a contact time, τ , the montmorillonite crystalline structure does not change however its aluminosilicate layers constrict for both bentonite acid modified samples and Pd(II)-Cu(II)/1H-Bent- τ compositions. After acid treatment, the number and positions of IR bands characterizing structural groups Al-Al-OH, Al-Fe³⁺-OH, Si-O-Si, and Si-O-Al of Mont phase do not change however their intensities, except for Si-O-Si, decrease pointing to the loss of Al³⁺ and Fe³⁺ cations. Palladium-copper complexes can be anchored not only on Mont structural groups but also on surfaces of quartz, amorphous SiO₂, and calcite if any. It has been found that the changes in physicochemical and structural parameters of the bentonite samples result in alterations in the catalytic activity of Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} compositions (\bar{S} is N-Bent or 1H-Bent- τ) in the reaction of carbon monoxide oxidation with air oxygen. The composition based on 1H-Бент-0.5 characterizing by the minimum pH value of its aqueous suspension shows the maximum catalytic activity: CO conversion is 78 %.

Keywords: natural and acid modified bentonite, XRD, IR spectroscopy, pH-metry, palladium(II), copper(II), carbon monoxide oxidation.

REFERENCES

1. Centi G., Parathonor S. *Catalysis by layered materials: A review*. Micropor. Mesopor. Mater., 2008, vol. 107, no 1–2, pp. 3–15. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.011>
2. Gupta S.S., Bhattacharyya K.G. *Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: A review*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, vol. 14, pp. 6698–6723. <https://doi.org/10.1039/c2cp40093f>
3. Zhu R., Chen Q., Zhou Q., Xi Y., Zhu J., He H. *Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review*. Appl. Clay Sci., 2016, vol. 123, pp. 239–258. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.024>
4. Ovcharenko F.D. *Gidrofilnost glin i glinistiyh mineralov*. Kiev, AN USSR, 1961, 291 p. (in Russian)
5. Tarasevich Yu.I., Ovcharenko F.D. *Adsorbtsiya na glinistiyh mineralah*. Kiev, Nauk. dumka, 1975, 352 p. (in Russian)
6. Tarasevich Yu.I., Ovcharenko F.D. *Stroenie i himiya poverhnosti sloistyih silikatov*. Kiev, Nauk. dumka, 1988, 248 p. (in Russian)
7. Tarasevich Yu.I. *Prirodnyie sorbentyi v protsesse ochistki vod*. Kiev, Nauk. dumka, 1981, 208 p. (in Russian)
8. Tarasevich Yu.I. *Poverhnostnyie yavleniya na dispersnyih mater'ialah*. Kiev, Nauk. Dumka, 2011, 390 p. (in Russian)
9. Komadel P., Madejová J. *Acid activation of clay minerals*. Dev. in Clay Sci., 2006, vol. 1, pp. 263–287. [https://doi.org/10.1016/s1572-4352\(05\)01008-1](https://doi.org/10.1016/s1572-4352(05)01008-1)
10. Rouquerol J., Llewellyn P., Sing K. *Chapter 12. Adsorption by clays, pillared clays, zeolites and aluminophosphates*. Adsorption by Powders and Porous Solids (2nd Edition), Principles, Methodology and Applications. Oxford, Academic press, 2014, pp. 467–527. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-097035-6.00012-7>
11. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.Y. *Nizkotemperaturnaja kataliticheskaja ochistka vozduha ot monooksida ugleroda*. Ekologiya, Odessa, 2005, 191 p. (in Russian)
12. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylychko V.O., Demchenko P.Yu., Gryshouk 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 Phenom., 2013, vol. 200, pp. 299–304. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.200.299>
13. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Voloschuk A.G., Oleksenko L.P., Volkova V.Ya., Reznik L.I. *Effect exerted by acid modification of bazalt tuff on catalytic activity of fixed acido complexes of palladium(II) and copper(II) in the reaction of carbon(II) oxide oxidation with air oxygen*. Russ. J. Appl. Chem., 2009, vol. 82, no 2, pp. 204–208. <https://doi.org/10.1134/s1070427209020074>
14. Radkevich V.Z., Sen'ko T.L., Khaminets S.G., Wilson K., Egiazarov Y.G. *Catalytic systems based on carbon supports for the low-temperature oxidation of carbon monoxide*. Kinet. Catal., 2008, vol. 49, no 4, pp. 545–551. <https://doi.org/10.1134/s0023158408040149>
15. Shen Y., Lu G., Guo Y., Wang Y. *A synthesis of high-efficiency Pd-Cu-Cl₂/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation*. Chem. Commun., 2010, vol. 6, pp. 8433–8435. <https://doi.org/10.1039/c0cc02776f>
16. Wang Y., Shi J., Wu R., Li X., Zhao Y. *Room-temperature CO oxidation over calcined Pd-Cu/palygorskite catalysts*. Appl. Clay Sci., 2016, vol. 119, pp. 126–131. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.08.034>

17. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V.Ya., Ennan A.A. *Ispolzovanie prirodnykh alyumosilikatov Ukrainyi dlya razrabotki novykh metallokompleksnykh katalizatorov oshistki vozduha ot gazoobraznykh toksichnykh veshchestv.* Energotehnologii i resursosbezhenie, 2009, no 6, pp. 18-23. (in Russian)
18. 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-reaktsiyah.* Visn. Odes. nac. univ., Him., 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)
19. Rakitskaya T. L., Kiose T. A., Ennan A. A., Golubchik K. O., Oleksenko L. P., Gerasiova V. G. *Effect the conditions of the acid-thermal modification of clinoptilolite have on the catalytic properties of palladium-copper complexes anchored on it in the reaction of carbon monoxide oxidation.* Russ. J. Phys. Chem. 2016. Vol.90, N 6. P.1120-1127. <https://doi.org/10.1134/s0036024416060182>
20. Tyagi B., Chudasama C.D., Jasra R.V. *Characterization of surface acidity of an acid montmorillonite activated with hydrothermal, ultrasonic and microwave techniques.* Appl. Clay Sci., 2006, vol. 31, no 1-2, pp. 16-28. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.07.001>
21. Kumar P., Jasra R.V., Bhat T.S. *Evolution of porosity and surface acidity in montmorillonite clay on acid activation.* Ind. Eng. Chem. Res., 1995, vol. 34, no 4, pp. 1140-1148. <https://doi.org/10.1021/ie00043a053>
22. Okada K., Arimitsu N., Kameshima Y., Nakajima A., McKenzie K.J. *Solid acidity of 2:1 type clay minerals activated by selective leaching.* Appl. Clay Sci., 2006, vol. 31, no 3, pp. 185-193. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.10.014>
23. Volzone C., Ortiga J. *Influence of the exchangeable cations of montmorillonite on gas adsorptions.* Process Saf. Environ. Prot., 2004, vol. 82, no 2, pp. 170-174. <https://doi.org/10.1205/095758204322972807>
24. Bieseki L., Treichel H., Araujo A.S., Pergher S.B.C. *Porous materials obtained by acid treatment processing followed by pillaring of montmorillonite clays* // Appl. Clay Sci., 2013, vol. 85, pp. 46-52. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.044>
25. Wang L., Zhou Y., Liu Q., Guo Y., Lu G. *Effect of surface properties of activated carbon on CO oxidation over supported Wacker-type catalysts.* Catal. Today, 2010, vol. 153, pp. 184-188. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.067>
26. Pawar R.R., Lalmunsiam, Bajaj H.C., Lee S.-M. *Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies.* J. Ind. Eng. Chem., 2016, vol. 34, pp. 213-223. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.11.014>
27. Belaidi N., Bedrane S., Choukchou-Braham A., Bachir R. *Novel vanadium-chromium-bentonite green catalysts for cyclohexene epoxidation.* Appl. Clay Sci., 2015, vol. 107, pp. 14-20. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.026>
28. Hyun S.P., Hayes K.F. *X-ray absorption spectroscopy study of Cu(II) coordination in the interlayer of montmorillonite.* Appl. Clay Sci., 2015, vol. 107, pp. 122-130. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.013>
29. Chanderia K., Kumar S., Sharma J., Ameta R., Punjabi P.B. *Degradation of Sunset Yellow FCF using copper loaded bentonite and H₂O₂ as photo-Fenton like reagent.* Arabian J. Chem., 2017, vol. 10, pp. S205-S211. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.07.023>
30. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Oleksenko L.P., Djiga A.M., Volkova V.Y. *Thermochemical and catalytic properties of modified bentonites.* Chem. Phys. Technol. Surf., 2015, vol. 6, no 2, pp. 196-202. <https://doi.org/10.15407/hftp06.02.196>