

УДК 546.98:562:544.723.2-3:549.6

**Т. О. Кіосе¹, Т. Л. Ракитська¹, К. О. Тьотушкіна¹, Т. М. Кіосе¹,
Б. В. Приступа²**¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної екології, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна,
E-mail: kiosetatyana@gmail.com²Одеський національний медичний університет, кафедра фармакології
і фармакогнозії, пров. Валіховський, 2, Одеса, 65082, Україна

ВПЛИВ КИСЛОТНОГО МОДИФІКУВАННЯ ПРИРОДНИХ АЛЮМОСИЛКАТІВ НА АКТИВНІСТЬ Pd(II)-Cu(II)-КАТАЛІЗАТОРІВ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ КАРБОНУ

Розроблено хімічний метод цілеспрямованої зміни фізико-хімічних характеристик природних сорбентів (кліноптилоліт, бентоніт, базальтовий туф), який полягає в кислотно-термальному модифікуванні носія S шляхом його кип'ятіння протягом 30 хвилин в розчині кислоти (3 моль/л) за умови варіювання природи кислоти (HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, C₆H₈O₇). Зразки каталізаторів K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/S (S – кислотно-модифіковані природні носії – кліноптилоліт, бентоніт, базальтовий туф) тестовано в реакції окиснення СО киснем за умови температури навколишнього середовища, підвищеної відносної вологості та початкової концентрації СО в газоповітряній суміші 300 мг/м³ (15 ГПК). Визначено, що, незалежно від природи кислоти, активність каталізаторів убуває в ряду модифікованих носіїв: ЗНХ Х-БТ-0,5 > ЗНХ-Кл-0,5 > ЗНХ-Бент-0,5. Каталітичні композиції, базовими компонентами яких є паладій(II) і купрум(II) є перспективними для очищення повітря від СО в колективних та індивідуальних засобах захисту органів дихання людини.

Ключові слова: монооксид карбону, низькотемпературне окиснення, каталізатори, кислотне модифікування, алюмосилкати.

До складу гетерогенізованого каталізатора Ваккер-типу низькотемпературного окиснення монооксиду карбону незмінно входять солі паладію(II), купруму(II) та носії, синтетичні або природного походження [1, 2]. Активність такого каталізатора залежить від прекурсорів паладію, купруму, їх співвідношення та природи носія, структурні та фізико-хімічні властивості якого можна варіювати шляхом зміни умов модифікування носія фізичними і хімічними методами. Дослідження щодо впливу попередньої обробки синтетичних носіїв, АВ [3, 4] і Al₂O₃ [5], переважно нітратною або хлоридною кислотами, на активність каталізаторів Ваккер-типу не були систематичними та до того ж помітного зростання активності не було виявлено. У разі носіїв природного походження, а саме, кліноптилоліту, морденіту, монтморилоніту, базальтових туфів, трепелів, їх попередня обробка призводить до суттєвої зміни активності купрум-паладієвого каталізатора [6, 7]. Аналіз численних літературних даних показав, що існує багато варіацій умов кислотного модифікування природних носіїв. Визначальними параметрами кислотного модифікування є природа та концентрація кислоти, час контакту кислоти з носієм, кратність обробок, співвідношення твердої (т) рідкої (р) фаз та температура. Після кислотної обробки алюмосилкатних носіїв змінюються структурні параметри, розмір кристалітів, співвідношення Si/Al, адсорбційні властивості відносно пари

води та іонів металів, кислотність поверхні, структура пор та величина питомої поверхні [8-14]. Треба зазначити, що для модифікування природних алюмосилікатів в більшій мірі використовують хлоридну та нітратну кислоти, хоча є приклади застосування фосфатної [15] та ацетатної [16] кислот. Але ці результати не розглядалися в контексті зміни активності закріплених металокомплексних катализаторів, наприклад, в реакції окиснення монооксиду карбону.

Мета роботи – отримати модифіковані різними кислотами зразки алюмосилікатів (\bar{S}) і катализатори складу $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$ та визначити їх активність в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У роботі використовували зразки природних та кислотно-модифікованих базальтового туфу (П-БТ) (Закарпатська обл., родовище Полицьке II, глибина залягання – 20-30 м), кліноптилоліту (Закарпатська обл., Сокирницьке родовище; ТУ У 14.5-00292540.001-2001), бентоніту (Черкаська обл., Дашуковське родовище; ТУ У 14.2-00223941-006:2010). У табл. 1 наведено хімічний склад природних носіїв у перерахунку на оксидні форми.

Таблиця 1

Хімічний склад природних сорбентів

Table 1

Chemical compositions of some natural sorbents

Зразок	Вміст, мас. %					SiO ₂ /Al ₂ O ₃	рН _s
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂		
П-Кл	71,5	13,6	0,9	0,68	-	5,3	7,95
П-Бент	49,6	13,5	7,2	2,0	-	3,7	8,97
П-БТ	63,62	19,60	10,49	0,12	1,82	3,2	6,50

Природні зразки П-Кл, П-Бент, П-БТ кип'ятили зі зворотним холодильником в розчині 3М HNO₃ впродовж 0,5 години при співвідношенні рідкої і твердої фаз 1: 2. Зразки відмивали дистильованою водою до рН 5,0 та сушили при 110 °С протягом 3 годин. Таку ж процедуру здійснювали у разі інших кислот: H₂SO₄, H₃PO₄ та C₆H₈O₇ (лимонна кислота). Умовне позначення кислотно-модифікованих зразків: 3HX- \bar{S} -0,5 (\bar{S} = Кл, Бент, БТ; HX = HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, C₆H₈O₇).

Металокомплексні катализатори складу $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3HX-\bar{S}-0,5$ отримували методом імпрегнування носія масою 10 г за вологоємністю водним розчином, що містить солі металів, а саме, паладію(II) і купруму(II), та галогенід-іони у заданих співвідношеннях. Вміст компонентів у складі катализаторів був однаковим і складав (моль/г): C_{Pd(II)}} = 2,72 · 10⁻⁵; C_{Cu(II)}} = 5,9 · 10⁻⁵; C_{KBr}} = 1,02 · 10⁻⁴. Вологу 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.

Випробування катализаторів складу $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3HX-\bar{S}-0,5$ здійснювали в проточній за газом термостатованій при 20 °С установці, в скляному реак-

торі з нерухомим шаром каталізатора. Розміри реактора, фракційний склад зразків каталізатора, лінійна швидкість газоповітряної суміші (ГПС) відповідали режиму ідеального витискування та перебігу реакції в кінетичній області.

ГПС із заданою концентрацією CO отримували шляхом розведення концентрованого газу (98-99 об.% CO) очищеним повітрям. Початкову (C_{CO}^n) і кінцеву (C_{CO}^k) концентрації монооксиду карбону визначали за допомогою газоаналізатора 621ЭХ04 («Аналітприлад», Україна) чутливістю 2 мг/м³. Вологість ГПС ($\varphi_{ГПС}$) підтримували постійною (67 %). Лінійна швидкість ГПС у всіх дослідях становила 4,2 см/с.

Швидкість реакції розраховували за формулою:

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

де $\omega = 1,67 \cdot 10^{-2}$ – об'ємна витрата, л/с; C_{CO}^n , C_{CO}^k – початкова та кінцева концентрації CO, моль/л; m_k – маса зразка каталізатора, г.

На підставі експериментальних даних для стаціонарного режиму розраховували константу швидкості реакції першого порядку:

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

де τ' – ефективний час контакту ГПС з каталізатором, с.

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

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

$$n = Q_{досл} / Q_{Pd(II)}, \quad (4)$$

де $Q_{досл}$ – кількість моль CO, що прореагувала на кінець дослідження, а $Q_{Pd(II)}$ – кількість моль паладію(II).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Ідентифікацію вихідних природних матеріалів здійснювали методом РФА. Дифрактограми зразків кліноптилоліту, бентоніту та базальтового туфу представлені на рис. 1.

Фазу кліноптилоліту, вміст якої складає > 70 мас. %, визначено за трьома базовими рефlekсами при 2 θ° (d, Å): 9,865 (8,966); 22,146 (3,963) та 30,070 (2,972). Домінуючою фазою в бентоніті є монтморилоніт (Монт): 5,739 (15,387); 19,743 (4,493); 35,830 (2,504); 61,710 (1,501). Фазу α -SiO₂ у бентоніті визначали за такими параметрами 20,801 (4,266); 26,640 (3,343); 50,080 (1,819). Домішкову фазу кальциту ідентифікували за двома найбільш інтенсивними рефlekсами: 29,405 (3,035); 48,523 (1,874). Базальтовий туф – поліфазний мінерал, він містить фази Кл, Монт, Морденіт (Морд), α -SiO₂ та ін. Перелічені фази мають наступні

рентгеноспектральні характеристики 2θ (d, Å): 6,073 (14,8645); 19,887 (4,461); 61,782 (1,500) – для монтморилоніту; 9,833 (8,988), 22,543 (3,941), 29,797 (2,996) – для кліноптилоліту; 21,899 (4,055), 23,482 (3,785) – для морденіту; 20,805 (4,266), 26,572 (3,352) 50,062(1,821) – для α -кварцу. За вибраних умов кислотного модифікування фазовий склад зразків зберігається, помітних змін в структурі кліноптилоліту, бентоніту та базальтового туфу не відбувається [6, 7].

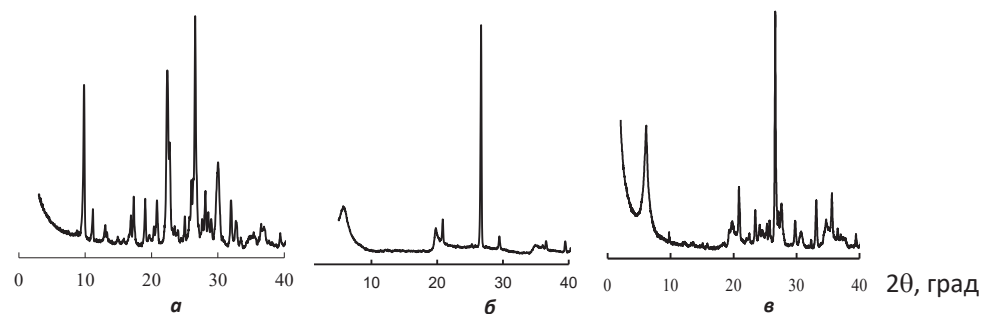


Рис. 1. Дифрактограми зразків кліноптилоліту (а), бентоніту (б) та базальтового туфу (в)

Fig. 1. XRD patterns of clinoptilolite (a), bentonite (b), and basalt tuff (v)

Попередні дослідження [6, 14, 17] показали, що купрум-паладієві комплекси, закріплені на природних носіях, не виявляють каталітичних властивостей в реакції окиснення монооксиду карбону. Це пояснюється високими значеннями рН суспензії (табл. 1), що не сприяє формуванню необхідного складу комплексів паладію(II) та купруму(II) [1, 17]. Після обробки кислотами значення рН суспензій суттєво знижується та знаходиться в межах 4,0-5,5. Наприклад, рН суспензії модифікованих різними кислотами зразків базальтового туфу, змінюється у такій послідовності: $C_6H_8O_7$ -БТ (5,55) > HNO_3 -БТ (5,20) > H_3PO_4 -БТ (4,28) > H_2SO_4 -БТ (4,03). За нашими даними в зазначеній області рН закріплені на різних носіях купрум-паладієві комплекси виявляють найбільшу каталітичну активність в реакції окиснення монооксиду карбону.

На рис. 2а-в представлені кінетичні криві, які відображають зміну кінцевої концентрації монооксиду карбону (C_{CO}^k) у часі (τ) при окисненні його киснем повітря в присутності каталізаторів, що мають однаковий компонентний склад, але відрізняються природою носія, тобто, отримані на основі кліноптилоліту (рис. 2а), бентоніту (рис. 2б) та базальтового туфу (рис. 2в).

Отримані результати свідчать про те, що, незалежно від природи носія та природи кислоти, кінетичні криві мають однаковий профіль: на початку реакції C_{CO}^k знижується, а потім досягає сталого значення – реакція перебігає в стаціонарному режимі. Тільки в одному випадку, у разі зразка каталізатора на основі базальтового туфу, модифікованого лимонною кислотою, кінетика реакції відрізняється (рис. 2в, крива 4): впродовж 20 хвилин C_{CO}^k зростає до 8 мг/м³ і залишається сталою до завершення тестування зразка.

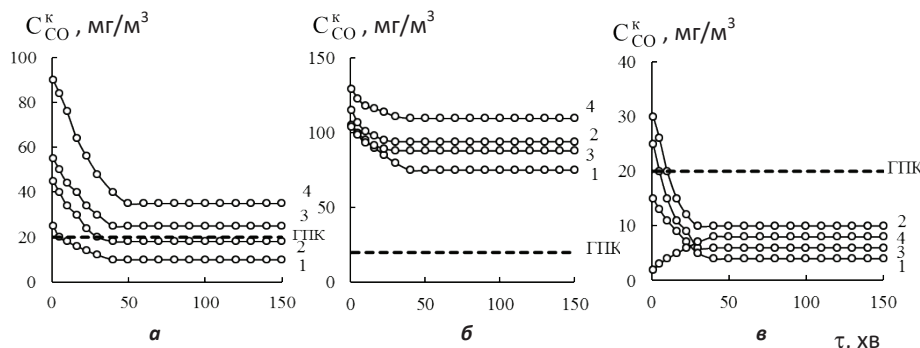


Рис. 2. Зміна C_{CO}^k у часі в реакції окиснення монооксиду карбону киснем в присутності Pd(II)-Cu(II)-каталізаторів на основі кліноптилоліту (а), бентоніту (б), базальтового туфу (в), модифікованих різним кислотами:
1 – HNO_3 ; 2 – H_2SO_4 ; 3 – H_3PO_4 ; 4 – $C_6H_8O_7$.

Fig. 2. Time dependences of C_{CO}^k for the reaction of carbon monoxide oxidation with air oxygen over Pd(II)-Cu(II)-catalysts based on clinoptilolite (a), bentonite (b), and basalt tuff (v) modified with the following acids:
 HNO_3 (1), H_2SO_4 (2), H_3PO_4 (3), and $C_6H_8O_7$ (4).

Важливим показником каталізатора є стабільна очистка повітря від СО в стаціонарному режимі до концентрації, що не перевищує гранично припустиму концентрацію (ГПК) монооксиду карбону у повітрі робочої зони, а саме, 20 mg/m^3 . Аналіз даних за цим показником показав, що незалежно від природи кислоти у разі зразків на основі базальтового туфу (рис. 2в) в стаціонарному режимі $C_{CO}^k < ГПК_{CO}$; у разі зразків на основі бентоніту $C_{CO}^k \gg ГПК_{CO}$ (перевищення в 3-5 разів) (рис. 2б), у разі зразків на основі кліноптилоліту тільки при модифікуванні нітратною та сульфатною кислотами (рис. 2а, криві 1, 2) виконується умова $C_{CO}^k < ГПК_{CO}$. Кінетичні (W_p , $W_{ст}$, k_1) та стехіометричні ($Q_{досл}$, n) параметри реакції, а також показник активності каталізатора – ступінь перетворення СО в стаціонарному режимі ($\eta_{ст}$) узагальнені в табл. 2. Можна зробити наступні висновки. Незалежно від природи кислоти активність каталізаторів убуває в ряду модифікованих носіїв $3НХ\text{-БТ-}0,5 > 3НХ\text{-Кл-}0,5 > 3НХ\text{Бент-}0,5$. Оскільки коефіцієнт $n > 1$, то у всіх випадках процес є істинно-каталітичним.

Встановлено, що каталітична активність композицій Pd(II)-Cu(II)/S̄ в реакції окиснення СО киснем повітря значно підвищується за умови кислотного модифікування носія киплячою нітратною, сульфатною, фосфатною та лимонною кислотами. За міру активності зазначених композицій обрано ступінь перетворення СО у стаціонарному режимі ($\eta_{ст}$, %) та отримано наступні ряди активності: для зразків першої серії (3Н-Кл-0,5): $3HNO_3\text{-Кл-}0,5 > 3H_2SO_4\text{-Кл-}0,5 > 3H_3PO_4\text{-Кл-}0,5 > 3C_6H_8O_7\text{-Кл-}0,5$; для зразків другої серії (3Н-Бент-0,5): $3HNO_3\text{-Бент-}0,5 > 3H_3PO_4\text{-Бент-}0,5 > 3H_2SO_4\text{-Бент-}0,5 > 3C_6H_8O_7\text{-Бент-}0,5$; для зразків третьої серії (3Н-БТ-0,5): $3HNO_3\text{-БТ-}0,5 \cdot 3H_3PO_4\text{-БТ-}0,5 \cdot 3C_6H_8O_7\text{-БТ-}0,5 \cdot 3H_2SO_4\text{-БТ-}0,5$;

Таблиця 2

Кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення CO в присутності каталізаторів $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3NH\bar{X}-S-0,5$
 $(C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^{in} = 300$ мг/м³)

Table 2

Kinetic and stoichiometric parameters of the reaction of CO oxidation over $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3NH\bar{X}-S-0.5$ catalysts
 $(C_{Pd(II)} = 2.72 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 2.9 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 1.02 \cdot 10^{-4}$ mol/g; $C_{CO}^{in} = 300$ mg/m³)

Носій	$W \cdot 10^2$, моль/(г · с)		C_{CO}^k , мг/м ³	k_p , с ⁻¹	η_{cr} , %	$Q_{доел} \cdot 10^4$, моль CO	n
	W_n	$W_{ст}$					
Модифікуючий агент – 3M HNO ₃							
3HNO ₃ -БТ-0,5	16,80	17,64	6	7,52	98	15,10	5,55
3HNO ₃ -Кл-0,5	16,76	17,40	10	6,54	97	14,90	5,48
3HNO ₃ -Бент-0,5	12,00	13,50	75	2,67	75	10,70	3,93
Модифікуючий агент – 3M H ₂ SO ₄							
3H ₂ SO ₄ -БТ-0,5	16,44	17,40	10	6,54	97	14,90	5,48
3H ₂ SO ₄ -Кл-0,5	15,62	16,92	18	5,41	94	14,60	5,37
3H ₂ SO ₄ -Бент-0,5	11,58	12,36	94	2,23	69	10,60	3,90
Модифікуючий агент – 3M H ₃ PO ₄							
3H ₃ PO ₄ -БТ-0,5	17,22	17,76	7	7,23	98	15,20	5,59
3H ₃ PO ₄ -Кл-0,5	15,24	16,50	25	4,78	92	14,20	5,22
3H ₃ PO ₄ -Бент-0,5	12,12	12,72	88	2,36	71	10,90	4,01
Модифікуючий агент – 3M C ₆ H ₈ O ₇							
3C ₆ H ₈ O ₇ -БТ-0,5	17,82	17,52	8	6,97	97	15,00	5,51
3C ₆ H ₈ O ₇ -Кл-0,5	13,24	15,90	35	4,13	88	13,70	5,04
3C ₆ H ₈ O ₇ -Бент-0,5	10,62	11,40	110	1,93	63	9,75	3,58

Визначено, що, незалежно від природи кислоти, активність каталізаторів убуває в ряду модифікованих носіїв: 3NH₃-БТ-0,5 > 3NH₃-Кл-0,5 > 3NH₃-Бент-0,5. Каталітичні композиції, базовими компонентами яких є паладій(II) і купрум(II), є перспективними для очищення повітря від CO в колективних та індивідуальних засобах захисту органів дихання людини.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я.* Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
2. *Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Эннан А.А., Джига А.М., Волкова В.Я., Голубчик К.О.* Состояние и перспективы разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода респираторного назначения. III. Нанесенные металлокомплексные катализаторы // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2013. – Т. 18, № 4(48). – С. 5-12.
3. *Park E.D. and Lee J.S.* Effect of Surface Treatment of the Support on CO Oxidation over Carbon-Supported Wacker-Type Catalysts // *J. Catal.* – 2000. – Vol. 193, N 1. – P. 5-15. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2879>
4. *Wang L., Zhang Y., Lou Y.* Pd catalyst supported on activated carbon honeycomb monolith for CO oxidation and the application in air purification of vehicular tunnel // *Fuel Process. Technol.* – 2014. – Vol. 122. – P. 23-29. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.01.009>
5. *Desai M.N., Butt J.B. and Dranoff J.S.* Low-temperature oxidation of CO by a heterogenized Wacker catalyst // *J. Catal.* – 1983. – Vol. 79, N 1. – P. 95-103. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90292-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90292-0)
6. *Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Ennan A.A., Volkova V.Y.* Acid-modified clinoptilolite as a support for palladium-copper complexes catalyzing carbon monoxide oxidation with air oxygen // *Chem. Cent. J.* – 2017. – Vol. 11, N 1. – P. 1-10. <https://doi.org/10.1186/s13065-017-0256-6>
7. *Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.O., Dzhyga G.M., Gryshchouk G.V., Volkova V.Y.* Some features of Pd(II) and Cu(II) adsorption on bentonites // *Adsorpt. Sci. Technol.* – 2017. – Vol. 35, N 5-6. – P. 482-489. <https://doi.org/10.1177/02F0263617417697713>
8. *Hernandez M.A., Rojas F., Lara V.H.* Nitrogen-sorption characterization of microporous structure of clinoptilolite-type zeolites // *J. Porous Mater.* – 2000. – Vol. 7. – P. 443-454. <https://doi.org/10.1023/A:1009662408173>
9. *Elaipoulos K., Perraki T., Grigoropoulou E.* Monitoring the effect of hydrothermal treatments on the structure of a natural zeolite through a combined XRD, FTIR, XRF, SEM and N₂-porosimetry analysis // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2010. – Vol. 134. – P. 29-43. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.05.004>
10. *Dziedzicka A., Sulikowski B., Ruggiero-Mikolajczyk M.* Catalytic and physicochemical properties of modified natural clinoptilolite // *Catal. Today.* – 2016. – Vol. 135, N 1. – P. 50-58. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.04.039>
11. *Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Киосе Т.А., Захария А.Н.* Китайская В.В. Адсорбция ионов 3d металлов природным и кислотомодифицированным клиноптилолитом // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2010. – Т. 15, № 2-3. – С. 85-91.
12. *Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S., Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Volkova V.Ya.* Adsorption of water vapour by natural and chemically modified clinoptilolite and mordenite samples // *Chem. Phys. Technol. Surf.* – 2012. – Vol. 3, N 4. – P. 455-462.
13. *Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Golubchik K.O., Oleksenko L.P., Gerasiova V.G.* The Influence of Conditions of Acid-Thermal Modification of Clinoptilolite on 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. 1128-1135.
14. *Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Голубчик К.О., Олексенко Л.П., Длубовский Р.М., Герасева В.Г.* Влияние продолжительности кислотного-термального модифицирования на адсорбционно-структурные характеристики клиноптилолита // *Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія.* – 2016. – Т. 21, № 1(57). – С. 24-35. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1\(57\).67509](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1(57).67509)
15. *Armbruster T., Gunter M.* Stepwise dehydration of heulandite-clinoptilolite from Succor Creek, Oregon, U.S.A.: A single-crystal X-ray study at 100 K // *Am. Mineral.* – 1991. – Vol. 76. – P. 1872-1873.
16. *Burris L.E., Juenger M.G.* The effect of acid treatment on the reactivity of natural zeolites used as supplementary cementitious materials // *Cem. Concr. Res.* – 2016. – Vol. 79. – P. 185-193. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.08.007>
17. *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(54). – С. 27-48. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2\(54\).50626](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2(54).50626)

Стаття надійшла до редакції 17.08.2020

**Т. А. Кіосе¹, Т. Л. Ракитская¹, К. А. Тетушкіна¹, Т. М. Кіосе¹,
Б. В. Приступа²**

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра неорганической химии и химической экологии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, E-mail: kiosetatyana@gmail.com

²Одесский национальный медицинский университет, кафедра фармакологии и фармакогнозии, пер. Валиховский, 2, Одесса, 65082, Украина

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ НА АКТИВНОСТЬ Pd(II)-Cu(II)-КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Разработан химический метод целенаправленного изменения физико-химических характеристик природных сорбентов (клиноптилолита, бентонита, базальтового туфа), который состоит в кислотном модифицировании носителя путем его кипячения в течение 30 минут в растворе кислоты (3 моль/л) при условии варьирования природы кислоты (HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$). Образцы катализаторов $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/\bar{\text{S}}$ ($\bar{\text{S}}$ – кислотномодифицированные природные носители) протестированы в реакции окисления CO кислородом при температуре окружающей среды, повышенной относительной влажности и начальной концентрации CO в газовой смеси 300 мг/м³ (15 ПДК). Установлено, что, независимо от природы кислоты активность катализаторов убывает в ряду модифицированных носителей: $3\text{H}\bar{\text{X}}\text{-BT-0,5} > 3\text{H}\bar{\text{X}}\text{-Кл-0,5} > 3\text{H}\bar{\text{X}}\text{-Бент-0,5}$. Каталитические композиции, базовыми компонентами которых являются палладий(II) и медь(II), перспективны для очистки воздуха от CO в коллективных и индивидуальных средствах защиты органов дыхания человека.

Ключевые слова: монооксид углерода, низкотемпературное окисление, кислотное модифицирование, алюмосиликаты.

**Т. О. Кіосе¹, Т. Л. Rakitskaya¹, К. А. Tiotushkina¹, Т. М. Кіосе¹,
Б. В. Prystupa²**

¹I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology, 2, Dvoryanskaya St., Odessa, 65082. E-mail: kiosetatyana@gmail.com

²Odessa National Medical University, Department of Pharmacology and Pharmacognosy, 2, Valikhovsky Lane, 65082, Odessa, Ukraine

EFFECT OF ACID MODIFICATION OF NATURAL ALUMINOSILICATES ON THE ACTIVITY OF Pd(II)-Cu(II)-CATALYSTS FOR CARBON MONOXIDE OXIDATION

A chemical method for purposeful change of physico-chemical parameters of natural sorbents (clinoptilolite, CLI, bentonite, Bent, and basalt tuff, BT) based on the acid modification of a natural support, by its boiling in solution (3 mol/L) of different acids (HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) for 30 minutes has been developed. $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/\bar{\text{S}}$ catalyst samples ($\bar{\text{S}}$ is an acid modified clinoptilolite, bentonite or basalt tuff) were tested in the reaction of carbon monoxide oxidation with air oxygen at ambient temperature, high relative humidity of a gas-air mixture (GAM), and a CO inlet concentration in the GAM of 300 mg/m³ (15 MPC_{CO}). It has been found that the acid modification of clinoptilolite, bentonite, and basalt tuff does not result in significant changes in the structures of these natural aluminosilicates. The treatment of the natural sorbents with acids of the different nature leads to a considerable decrease in pH

values of their aqueous suspensions, i.e. to 4.0-5.5. It has been found that the catalytic activity of Pd(II)-Cu(II)/S compositions in the reaction of CO oxidation with air oxygen significantly increases after modification of the supports with nitric, sulfuric, phosphoric, and citric acid. A value of CO conversion in the steady-state mode (η_{st} , %) was chosen as a measure of activity for the above mentioned compositions and their dependence on acid modified supports can be presented as the following orders: $3\text{HNO}_3\text{-CLI-0.5} > 3\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CLI-0.5} > 3\text{H}_3\text{PO}_4\text{-CLI-0.5} > 3\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{-CLI-0.5}$, $3\text{HNO}_3\text{-Bent-0.5} > 3\text{H}_3\text{PO}_4\text{-Bent-0.5} > 3\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Bent-0.5} > 3\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{-Bent-0.5}$, and $3\text{HNO}_3\text{-BT-0.5} > 3\text{H}_3\text{PO}_4\text{-BT-0.5} > 3\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{-BT-0.5} > 3\text{H}_2\text{SO}_4\text{-BT-0.5}$. It has been determined that regardless of the acid nature an activity of the catalytic compositions decreases in the order $3\text{HX-BT-0.5} > 3\text{HX-CLI-0.5} > 3\text{HX-Bent-0.5}$. The catalytic compositions based on such active components as palladium(II) and copper(II) are promissory for air purification from CO in collective and personal respiratory protective devices.

Keywords: carbon monoxide, low-temperature oxidation, acid modification, aluminosilicates.

REFERENCES

- Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.I. *Nizkotemperaturnaia kataliticheskaia ochistka vozdukha ot monooksida ughleroda*. Odessa: Ekologiya, 2005, p. 191. (in Russian)
- Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Dzhiga A.M., Volkova V.Ia., Golubchik K.O. *Sostoianie i perspektivy razrabotki nizkotemperaturnykh katalizatorov okisleniia monooksida ughleroda respiratornogo naznacheniia. III. Nanesennye metallokompleksnye katalizatory*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 4(48), pp. 5-12. (in Russian)
- Park E.D. and Lee J.S. *Effect of Surface Treatment of the Support on CO Oxidation over Carbon-Supported Wacker-Type Catalysts*. J. Catal., 2000, vol. 193, no 1, pp. 5-15. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2879>
- Wang L., Zhang Y., Lou Y. *Pd catalyst supported on activated carbon honeycomb monolith for CO oxidation and the application in air purification of vehicular tunnel*. Fuel Process. Technol., 2014, vol. 122, pp. 23-29. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.01.009>
- Desai M.N., Butt J.B. and Dranoff J.S. *Low-temperature oxidation of CO by a heterogenized Wacker catalyst*. J. Catal., 1983, vol. 79, no 1, pp. 95-103. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90292-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90292-0)
- Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Ennan A.A., Volkova V.Y. *Acid-modified clinoptilolite as a support for palladium-copper complexes catalyzing carbon monoxide oxidation with air oxygen*. Chem. Cent. J., 2017, vol. 11, no 1, pp. 1-10. <https://doi.org/10.1186/s13065-017-0256-6>
- Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.O., Dzhuga G.M., Gryshchouk G.V., Volkova V.Y. *Some features of Pd(II) and Cu(II) adsorption on bentonites*. Adsorpt. Sci. Technol., 2017, vol. 35, no 5-6, pp. 482-489. <https://doi.org/10.1177%2F0263617417697713>
- Hernandez M.A., Rojas F., Lara V.H. *Nitrogen-sorption characterization of microporous structure of clinoptilolite-type zeolites*. J. Porous Mater., 2000, vol. 7, pp. 443-454. <https://doi.org/10.1023/A:1009662408173>
- Elaiopoulos K., Perraki T., Grigoropoulou E. *Monitoring the effect of hydrothermal treatments on the structure of a natural zeolite through a combined XRD, FTIR, XRF, SEM and N₂-porosimetry analysis*. Microporous Mesoporous Mater., 2010, vol. 134, pp. 29-43. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.05.004>
- Dziedzicka A., Sulikowski B., Ruggiero-Mikołajczyk M. *Catalytic and physicochemical properties of modified natural clinoptilolite*. Catal. Today, 2016, vol. 135, no 1, pp. 50-58. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.04.039>
- Rakitskaya T.L., Raskola L.A., Kiose T.A., Zakhariia A.N. *Kitaiskaia V.V. Adsorbtsiia ionov 3d metallov prirodnym i kislotno-modifitsirovannym klinoptilolitom*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2010, vol. 15, no 2-3, pp. 85-91. (in Russian)
- Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S., Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Volkova V.Ya. *Adsorption of water vapour by natural and chemically modified clinoptilolite and mordenite samples*. Chem. Phys. Technol. Surf., 2012, vol. 3, no 4, pp. 455-462.
- Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Golubchik K.O., Oleksenko L.P., Gerasiova V.G. *The Influence of Conditions of Acid-Thermal Modification of Clinoptilolite on Catalytic Properties of Palladium-Copper Complexes Anchored on it in the Reaction of Carbon Monoxide Oxidation*. Russ. J. Phys. Chem., 2016, vol. 90, no 6, pp. 1128-1135.
- Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Oleksenko L.P., Dlubovskii R.M., Geraseva V.G. *Vliianie prodolzhitelnosti kislotno-termalnogo mo-difitsirovaniia na adsorbtsionno-strukturnye kharakteristiki*

- clinoptilolite*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2016, vol. 21, no 1(57), pp. 24-35. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1\(57\).67509](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1(57).67509) (in Russian)
15. Armbruster T., Gunter M. *Stepwise dehydration of heulandite-clinoptilolite from Succor Creek, Oregon, U.S.A.: A single-crystal X-ray study at 100 K*. Am. Mineral., 1991, vol. 76, pp. 1872-1873. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.08.007>
 16. Burris L.E., Juenger M.G. *The effect of acid treatment on the reactivity of natural zeolites used as supplementary cementitious materials*. Cem. Concr. Res., 2016, vol. 79, pp. 185-193. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.08.007>
 17. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Kiose T.A., Raskola L.A. *Mekhanizmy formirovaniia na poristykh nositeliakh kompleksov d metallov i ikh kataliticheskaia aktivnost v redoks-reaktsiiakh*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2015, vol. 20, no 2(54), pp. 27-48. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2\(54\).50626](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2(54).50626) (in Russian)