

УДК 546.98:562:544.723.2–3:549.6

Т. О. Кіосе, А. П. Назар, Т. Л. РакитськаОдеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти, вул. Дворянська, 2,
Одеса, 65082, Україна, E-mail: kiose@onu.edu.ua**СИНЕРГЕТИЧНІ ЕФЕКТИ СПОЛУК ПАЛАДІЮ(II)
І КУПРУМУ(II), ЗАКРІПЛЕНИХ НА МОДИФІКОВАНОМУ
ФЛОГОПІТІ, В РЕАКЦІЇ З ДІОКСИДОМ СУЛЬФУРУ**

Досліджено кінетику взаємодії діоксиду сульфуру з моно- та біметальними композиціями на основі сполук паладію(II), купруму(II) і кислотнo-модифікованого природного (Phl) та термічно-спученого (ТС-Phl) флогопіту. Доведено, що біметальні композиції Pd(II)-Cu(II)-KBг/S (\bar{S} = 6H-Phl-1; \bar{X} H-ТС-Phl-1, \bar{X} = 1, 2, 3, 6 M HNO₃) в реакції з SO₂ виявляють синергетичний ефект з коефіцієнтом $K_s \gg 1$, що призводить до збільшення часу захисної дії зразків та кількості поглиненого діоксиду сульфуру.

Ключові слова: діоксид сульфуру, модифікований флогопіт, паладій(II), купрум(II), синергетичний ефект.

Сполуки Pd(II) та Cu(II) є базовими компонентами гетерогенізованого каталізатора Вакер-типу низькотемпературного окиснення монооксиду карбону киснем [1]. Важливим чинником, що впливає на активність та стабільність каталізатора, є природа носія (\bar{S}). Найбільш поширено в якості носія використовують Al₂O₃ [2–5], АВ [6–8], вуглецеві волокнисті матеріали (ВВМ) [9, 10]. Зовсім обмежена інформація про використання вуглецевих нанотрубок в якості носія купрум-паладієвого каталізатора [11]. За умови досягнення в більшості випадків позитивного ефекту зазначених носіїв на активність каталізаторів, слід звернути увагу на досить складні технології отримання носіїв і їх високу вартість. Як показали наші дослідження ця проблема вирішується завдяки використанню природних неорганічних матеріалів, серед яких цеоліти (кліноптилоліт, морденіт), шаруваті алюмосилікати (монтморилоніт у складі бентонітів), дисперсні кремнеземи – трепели, базальтові туфи [12–15]. В пошуках нових потенційних природних носіїв досліджено шаруватий алюмосилікат – флогопіт у складі природного флогопітового концентрату та доведено, що на кислотнo-модифікованих зразках флогопіту формуються купрум-паладієві каталізатори, які забезпечують високу ступінь конверсії монооксиду карбону, що відповідає санітарно-хімічній нормі СО в робочій зоні, а саме $C_{CO}^k \leq 20$ мг/м³ [16,17].

Незалежно від природи носія виявлено, що каталітичний ефект досягається завдяки синергізму дії паладію(II) та купруму(II). Окремо кожен із цих компонентів майже не реагує з монооксидом карбону. Каталізатори, які в своєму складі містять паладій в будь-якій формі, є дуже чутливими до дії таких газоподібних речовин як пари води [1, 3, 5, 14], фосфін [1,18], монооксид азоту [7] та діоксид сульфуру [13, 19, 20]. Під дією цих речовин каталізатори необоротнo втрачають свою активність.

Типовою є ситуація, коли у відходящих газах промислових підприємств одночасно присутні монооксид карбону та діоксид сульфуру. В зв'язку з цим акту-

альним є дослідження щодо поліфункціональності нанокаталізатора Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} та виявлення впливу SO₂ на його активність. Інформація щодо цього питання є дуже обмеженою. Відомо, що композиція Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д) окиснює діоксид сульфуру киснем зі встановленням стаціонарного режиму [21]. Наведений приклад і деякі літературні дані [22] не відображають вплив кислотного модифікування носія на активність металокомплексних композицій в реакції з діоксидом сульфуру.

Мета роботи – дослідити кінетику взаємодії діоксиду сульфуру з монометальними та біметальними композиціями на основі сполук паладію(II) і купруму(II), закріплених на кислотномодифікованих зразках флогопіту.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Матеріали. В якості вихідного матеріалу використовували комерційний концентрат флогопіту із Узбекистану (П-Phl) та термічно-спучений флогопіт (ТС-Phl) (постачальник «Укрвермікуліт»).

Кислотномодифікований зразок 6Н-Phl-1 отримували кип'ятінням в 6 М HNO₃ протягом 1 години. Зразок відмивали дистильованою водою до негативної реакції на NO₃⁻ йон.

Кислотномодифіковані зразки термічно-спученого флогопіту \bar{X} Н-ТС-Phl-1 отримували при варіюванні концентрації нітратної кислоти $\bar{X} = 1; 2; 3; 6$ М; зразки кип'ятили впродовж 1 години, а потім відмивали до негативної реакції на NO₃⁻ йон. Монометальні композиції Cu(NO₃)₂-KBr/ \bar{S} , K₂PdCl₄-KBr/ \bar{S} та біметальні композиції K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/ \bar{S} ($\bar{S} = 6$ Н-Phl-1; \bar{X} Н-ТС-Phl-1) отримували методом просочення водним розчином по вологоємності. Зразки сушили при температурі 110 °С впродовж 3 годин до сталої маси. Вміст компонентів у всіх зразках був сталий та складав: C_{Cu(II)} = 5,9·10⁻⁵; C_{Pd(II)} = 2,72·10⁻⁵; C_{KBr} = 1,02·10⁻⁴ моль/г.

Дослідження кінетики реакції. Газоповітряну суміш (ГПС) з концентрацією SO₂, рівною 150 мг/м³, отримували шляхом змішування потоків очищеного повітря та SO₂ у змішувачі. Початкову (C_{so₂}^н) і кінцеву (C_{so₂}^к) концентрації SO₂ визначали за допомогою газоаналізатора «667ЭХ08» («Аналітприлад», Україна), чутливість – 2 мг/м³.

Кінетику поглинання діоксиду сульфуру вивчали в проточній за газом термостатованій при 20 °С установці, у реакторі з нерухомим шаром випробуваного зразка масою 10 г. Об'ємна витрата ГПС (1 л/хв), гранулометричний склад зразків (d₃ = 0,75 мм). Відносна вологість ГПС (φ_{ГПС}) складала 76%. Кількість поглиненого SO₂, (Q_{досл}, моль) розраховували з використанням експериментальних даних, наведених у координатах C_{so₂}^к – τ. Константу швидкості реакції розраховували з урахуванням часу напівперетворення SO₂ (τ_{1/2}) за формулою для реакції першого порядку за SO₂:

$$k_{1/2} = \frac{0,69}{\tau_{1/2}}, \text{ c}^{-1}.$$

Для оцінки захисних властивостей природного і модифікованого флогопіту використовували показники: τ₀ – період часу, протягом якого на динамічній кривій поглинання C_{so₂}^к = 0; τ_{ГПК} – час досягнення ГПК (10 мг/м³), який має назву часу захисної дії.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Композиція Pd(II)-Cu(II)-KBr/6H-Phl-1. За даними [16] композиція Pd(II)-Cu(II)-KBr/6H-Phl-1 виявила високу каталітичну активність в реакції окис монооксида карбону киснем. На рис. 1 представлені кінетичні криві зміни $C_{SO_2}^k$ у часі при взаємодії діоксиду сульфуру з кислотно-модифікованим флогопітом (1), монометальними Pd(II)-KBr/6H-Phl-1 (2), Cu(II)-KBr/6H-Phl-1 (3) і біметальною Pd(II)-Cu(II)-KBr/6H-Phl-1 (4) композиціями. Профілі кінетичних кривих мають на відміну від носія (крива 1), характерний вид – в присутності моно- та біметальної композицій з’являються ділянки, на яких $C_{SO_2}^k = 0$ (характеризуються показником τ_0 , хв). Через деякий час $C_{SO_2}^k = \text{ГПК}_{SO_2}$ (10 мг/м³) і тривалість цієї ділянки характеризує час захисної дії зразків ($\tau_{\text{ГПК}}$, хв). Після досягнення зазначеного показника вихідна концентрація SO₂ стрімко наростає та досягає початкову ($C_{SO_2}^k = 150$ мг/м³). Параметри, що характеризують кінетику реакції узагальнені в табл. 1.

Наведені результати свідчать про те, що монометальні композиції забезпечують час захисної дії в межах 20, 40 хв. Цей показник збільшується до 220 хв у разі біметальної композиції. Відомо, що для біметальних композицій в реакції з діоксидом сульфуру характерні прояви синергізму [21, 23], який можна оцінити за допомогою константи синергізму K_s . За умови $K_s > 1$ – позитивний синергізм; $K_s < 1$ – гальмуючий синергізм. В роботі константу синергізму розраховували за показниками $\tau_{\text{ГПК}}$, а саме

$$K_s = \frac{\tau_{\text{ГПК}}(\text{Pd(II)-Cu(II)})}{\tau_{\text{ГПК}}(\text{Cu(II)}) + \tau_{\text{ГПК}}(\text{Pd(II)})}$$

Таблиця 1

Параметри реакції окиснення діоксиду сульфуру киснем в присутності моно- та біметальних композицій на основі сполук Pd(II), Cu(II) та 6H-Phl-1 $C_{SO_2}^n = 150$ мг/м³;

$$U = 4,2 \text{ см/с}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}; m = 10 \text{ г}; h = 3,2 \text{ см}; \tau_{\text{эф}} = 0,76 \text{ с.}$$

$$C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}; C_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}; C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$$

Table 1

Reaction parameters of sulfur dioxide oxidation by oxygen in the presence of mono- and bimetallic compositions based on Pd(II), Cu(II) and 6H-Phl-1 compounds

$$C_{SO_2}^m = 150 \text{ mg/m}^3; U = 4,2 \text{ sm/s}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}; m = 10 \text{ g}; h = 3,2 \text{ sm}; \tau_{\text{ef}} = 0,76 \text{ s.}$$

$$C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}; C_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}; C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}$$

Композиція	τ_0 , хв	$\tau_{\text{ГПК}}$, хв	$C_{SO_2}^k$, мг/м ³	$Q_{\text{досл}} \cdot 10^4$, моль SO ₂	q , мг/г	$\tau_{1/2}$, с	$k_{1/2} \cdot 10^4$, с ⁻¹
6H-Phl-1	-	1	150	0,97	6,23	900	7,7
Pd(II)-KBr/ 6H-Phl-1	10	20	150	0,99	6,30	3000	2,3
Cu(II)-KBr/ 6H-Phl-1	20	40	150	1,81	11,59	5400	1,28
Pd(II)-Cu(II)-KBr/ 6H-Phl-1	180	220	150	3,09	19,79	18600	0,37

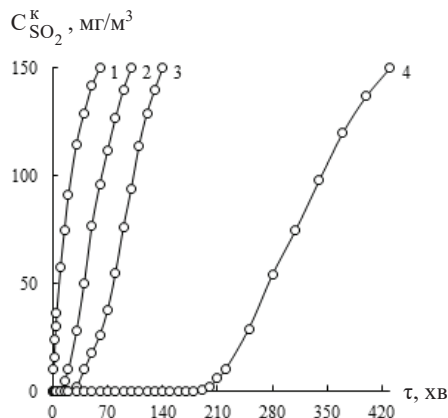


Рис. 1. Зміна $C_{SO_2}^k$ з часом при окисненні SO_2 киснем в присутності кислотного-модифікованого флогопіту (1), монометальних (2,3) і біметальної (4) композицій:

1 – 6H-Phl-1; 2 – Pd(II)-KBr/6H-Phl-1; 3 – Cu(II)-KBr/6H-Phl-1; 4 – Pd(II)-Cu(II)-KBr/6H-Phl-1.

$C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{SO_2}^i = 150$ мг/м³; $t = 20$ °C

Fig. 1. Change of $C_{SO_2}^k$ over time during oxidation of SO_2 with oxygen in the presence of acid-modified phlogopite (1), monometallic (2,3) and bimetallic (4) compositions:

1 – 6H-Phl-1; 2 – Pd(II)-KBr/6H-Phl-1; 3 – Cu(II)-KBr/6H-Phl-1; 4 – Pd(II)-Cu(II)-KBr/6H-Phl-1.

$C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ mol/g; $C_{SO_2}^i = 150$ mg/m³; $t = 20$ °C

Визначено, що для біметальної композиції $K_s = 3,6$, тобто спостерігається позитивний синергізм, який викликає збільшення кількості поглиненого діоксиду сульфуру ($Q_{\text{досл}}$) та часу його напівперетворення ($\tau_{1/2}$), що призведе до зменшення константи швидкості реакції ($k_{1/2}$).

Композиція Pd(II)-Cu(II)-KBr/ \bar{X} H-TC-Phl-1. На рис. 2 а-г представлені кінетичні криві $C_{SO_2}^k - \tau$ окиснення діоксиду сульфуру киснем в присутності монометальних композицій Cu(II)-KBr/ \bar{S} (1), Pd(II)-KBr/ \bar{S} (2) та біметальних композицій Pd(II)-Cu(II)-KBr/ \bar{S} (3), в яких носієм виступають зразки термічно-спученого флогопіту, модифікованого нітратною кислотою при концентрації \bar{X} , моль/л = 1,0 (а), 2,0 (б), 3,0 (в), 6,0 (г). Профілі кінетичних кривих аналогічні тим, що показані на рис. 1. Аналіз отриманих результатів (табл. 2) приводить до наступних висновків.

Монометальні композиції M(II)-KBr/ \bar{X} H-TC-Phl-1, M(II) = Cu(II), Pd(II) закріплені на кислотного-модифікованих зразках спученого флогопіту, крім 6H-TC-Phl-1, не виявляють захисні властивості щодо діоксиду сульфуру. Біметальні композиції Pd(II)-Cu(II)-KBr/ \bar{X} H-TC-Phl-1 демонструють вищу активність в реакції, що супроводжується збільшенням параметрів τ_0 , $\tau_{\text{гнк}}$, $Q_{\text{досл}}$ та $\tau_{1/2}$. У всіх випадках сумісна присутність Pd(II) і Cu(II) викликає синергетичний ефект ($K_s > 1$). Константа синергізму залежить від умов кислотного модифікування носія та має максимальне значення у разі біметальної композиції, закріпленої на носії 2H-TC-Phl-1. За однакових умов кислотного модифікування (6M HNO₃) біметальна композиція

на основі природного флогопіту (табл. 1) більш активна ніж на основі термічно-спученого флогопіту (табл. 2).

Отже, дослідження показали, що моно- та біметальні композиції на основі сполук паладію(II) і купруму(II) та кислотно-модифікованих природного і термічно-спученого флогопіту в реакції з діоксидом сульфуру виявляють синергетичний ефект. Перебіг реакції, на відміну від реакції окиснення монооксиду карбону, є характерним для хемосорбційних процесів.

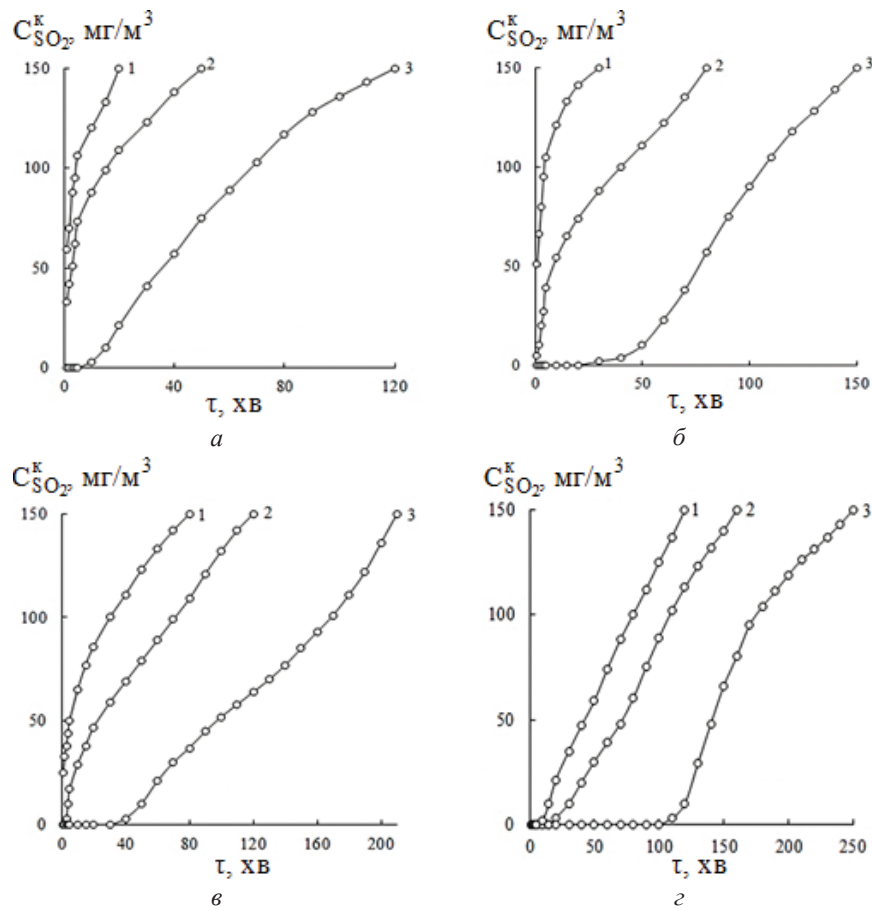


Рис. 2. Зміна $C_{SO_2}^k$ з часом при окисненні SO_2 киснем в присутності монометальних Cu(II)-KBr/ $\bar{X}H$ -ТС-Phl-1 (1), Pd(II)-KBr/ $\bar{X}H$ -ТС-Phl-1 (2) і біметальних композицій Pd(II)-Cu(II)-KBr/ $\bar{X}H$ -ТС-Phl-1 (3), закріплених на зразках кислотно-модифікованого термічно-спученого флогопіту: $\bar{X}H$ -ТС-Phl-1: а – 1H-ТС-Phl-1; б – 2H-ТС-Phl-1; в – 3H-ТС-Phl-1; г – 6H-ТС-Phl-1.

$C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{SO_2}^i = 150$ мг/м³; $t = 20$ °С.

Fig. 2. Change of $C_{SO_2}^k$ over time during oxidation of SO_2 with oxygen in the presence of monometallic Cu(II)-KBr/ $\bar{X}H$ -TS-Phl-1 (1), Pd(II)-KBr/ $\bar{X}H$ -TS-Phl-1 (2) and bimetallic Pd(II)-Cu(II)-KBr/ $\bar{X}H$ -TS-Phl-1 (3) compositions fixed on samples of acid-modified thermally swollen phlogopite: $\bar{X}H$ -TS-Phl-1: а – 1H-TS-Phl-1; б – 2H-TS-Phl-1; в – 3H-TS-Phl-1; г – 6H-TS-Phl-1.

$C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ mol/g; $C_{SO_2}^i = 150$ mg/m³; $t = 20$ °С.

Таблиця 2

Параметри реакції окиснення діоксиду сульфуру киснем в присутності моно- та біметальних композицій на основі термічно-спученого і кислотномодифікованого флогопіту $C_{SO_2}^n = 150 \text{ мг/м}^3$; $m_k = 10 \text{ г}$; $U = 4,2 \text{ см/с}$; $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{Br^-} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$

Table 2

Parameters of the reaction of sulfur dioxide oxidation by oxygen in the presence of mono- and bimetallic compositions based on thermally swollen and acid-modified phlogopite $C_{SO_2}^n = 150 \text{ mg/m}^3$; $m_k = 10 \text{ g}$; $U = 4,2 \text{ sm/s}$; $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{Br^-} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}$

Композиція	τ_{0^*} хв.	$\tau_{ГПК^*}$ хв.	$Q_{\text{досл}} \cdot 10^4$, МОЛЬ SO_2	$\tau_{1/2^*}$ с	$k_{1/2} \cdot 10^4$, с ⁻¹	K_S
1H-TC-Phl-1						
Pd(II)-KBr/1H-TC-Phl-1	-	-	0,05	150	46,00	-
Cu(II)-KBr/1H-TC-Phl-1	-	-	0,20	300	23,00	-
Pd(II)-Cu(II)-KBr/1H-TC-Phl-1	5	15	1,04	3000	2,30	15
2H-TC-Phl-1						
Pd(II)-KBr/2H-TC-Phl-1	-	-	0,05	180	38,33	-
Cu(II)-KBr/2H-TC-Phl-1	-	2	0,51	1200	5,75	-
Pd(II)-Cu(II)-KBr/2H-TC-Phl-1	20	50	1,91	3000	2,30	25
3H-TC-Phl-1						
Pd(II)-KBr/3H-TC-Phl-1	-	-	0,39	900	7,67	-
Cu(II)-KBr/3H-TC-Phl-1	2	4	0,97	2700	2,56	-
Pd(II)-Cu(II)-KBr/3H-TC-Phl-1	30	50	2,80	8400	0,82	12,5
6H-TC-Phl-1						
Pd(II)-KBr/6H-TC-Phl-1	5	15	1,21	3900	1,76	-
Cu(II)-KBr/6H-TC-Phl-1	15	30	1,84	5400	1,28	-
Pd(II)-Cu(II)-KBr/6H-TC-Phl-1	100	120	3,61	9600	0,72	2,7

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. 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. 46, N44. – P. 8433–8435. <https://doi.org/10.1039/C0CC02776F>
3. Yafen F.E.N.G., Li W.A.N.G., Zhang Y, Yun G.U.O., Yanglong G.U.O., Guanzhong L.U. Deactivation mechanism of PdCl₂-CuCl₂/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation at low temperatures // Chinese J. Catal.– 2013. – Vol. 34, N5. – P. 923–931. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60556-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60556-7)
4. Zhang Y, Cai Y, Guo Y, Wang H., Wang L., Lou Y, Guo Y, Lu G., Wang Y. The effects of the Pd chemical state on the activity of Pd/Al₂O₃ catalysts in CO oxidation // Catal. Sci. Technol.– 2014. – Vol. 4, N11. – P. 3973–3980. <https://doi.org/10.1039/C4CY00552J>

5. Shen Y., Guo Y., Wang L., Wang Y., Guo Y., Gong X., Lu G. The stability and deactivation of Pd–Cu–Cl_x/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation: an effect of moisture // *Catal. Sci. Technol.*– 2011. – Vol. 1, N7. – P. 1202–1207. <https://doi.org/10.1039/C1CY00146A>
6. Park E.D., Lee J.S. Effect of surface treatment of the support on CO oxidation over carbon-supported Wacker-type catalysts // *J. Catal.*– 2000. – Vol. 193, N1. – P. 5–15. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2879>
7. Wang L., Feng Y., Zhang Y., Lou Y., Lu G., Guo Y. Effect of original activated carbon support and the presence of NO_x on CO oxidation over supported Wacker-type catalysts // *Fuel.*– 2012. – Vol. 96. – P. 440–445. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.12.005>
8. Lee J.S., Park E. D., Song B. J. Process development for low temperature CO oxidation in the presence of water and halogen compounds // *Catal. Today.*– 1999. – Vol. 54, N1. – P. 57–64. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00168-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00168-6)
9. Хаминец С.Г., Радкевич В.З., Вильсон К., Сенько Т.Л. Исследование углеволокнистых каталитических систем низкотемпературного окисления СО в условиях имитации дыхания // *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук.*– 2014. – № 4. – С. 37–43.
10. Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Эннан А.А.-А., Ракитський О.С. Вплив деяких каталітичних отрут на активність нанесених на вуглецевий матеріал купрум-паладієвих комплексів в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря // *Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія.*– 2022. – Т. 27, № 2. – С. 5–19. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2\(82\).264875](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2(82).264875)
11. Shen Y., Lu G., Guo Y., Wang Y. A synthesis of high-efficiency Pd–Cu–Cl_x/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation // *Chem. Commun.*– 2010. – Vol. 46, N44. – P. 8433–8435. <https://doi.org/10.1039/C0CC02776F>
12. Ракитская Т.Л., Труба А. С., Кіосе Т.А., Раскола Л.А. Механизмы формирования на пористых носителях комплексов d-металлов и их каталитическая активность в редокс-реакциях // *Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія.*– 2015. – Т. 20, № 2. – 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)
13. Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Эннан А.А.-А. Концептуальные основы разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода кислородом воздуха // *Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія.*– 2020. – Т. 25, № 4. – С. 6–23. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216920](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216920)
14. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S., Ennan A.A. Effect of water on activity and protective properties of catalysts used in respiratory protective equipment // *Handbook of Research on Water Sciences and Society.*– 2022. – N2. – P. 469–499. <https://doi.org/10.4018/978-1-7998-7356-3.ch021>
15. Kiose T.A., Rakitskaya T.L., Ennan A.A.A., Popruha Yu. I. Nanocatalysts for carbon monoxide oxidation based on the acid modified polyphase aluminosilicate support and contained palladium(II) and copper(II) salts // *Acta Phys. Pol., A.*– 2022. – Vol. 141, N4. – P. 286–292. <http://doi.org/10.12693/APhysPolA.141.286>
16. Nazar A., Rakitskaya T., Kiose T. Influence of acid modification of natural phlogopite on catalytic activity of supported Pd(II)–Cu(II) complexes in the reaction of oxidation of carbon monoxide by air oxygen // *Chem. J. Moldova.*– 2022. – Vol. 17, N1. – P. 47–55. <https://doi.org/10.19261/cjm.2022.927>
17. Rakitskaya, T., Nazar, A., Kiose, T., Truba, A. Catalyst containing natural nanosilica, palladium(II) and copper(II) salts in oxidation of carbon monoxide with oxygen // *Appl. Nanosci.*– 2023. – P. 1–10. <http://doi.org/10.1007/s13204-023-02772-y>
18. Ракитская Т.Л., Эннан А.А. Фосфин. Физико-химические свойства и практические аспекты улавливания. – Одесса: Астропринт, 2012. – 208 с.
19. Koh D.J., Song J.H., Ham S.W., Nam I.S., Chang R.W., Park E.D., Lee J.S., Kim Y.G. Low temperature oxidation of CO over supported PdCl₂–CuCl₂ catalysts // *Korean J. Chem. Eng.*– 1997. – Vol. 14, N6. – P. 486–490. <https://doi.org/10.1007/BF02706597>
20. Park E.D., Choi S.H., Lee, J.S. Active states of Pd and Cu in carbon-supported Wacker-type catalysts for low-temperature CO oxidation // *J. Phys. Chem. B.*– 2000. – Vol. 104, N23. – P. 5586–5594. <https://doi.org/10.1021/jp000583z>
21. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K. O., Dzhiga G. M., Ennan A.A., Volkova V.Y. Catalytic compositions based on chlorides of d-metals and natural aluminosilicates for the low-temperature sulfur dioxide oxidation with air oxygen // *Acta Phys. Pol., A.*– 2018. – Vol. 133, N4. – P. 1074–1078.
22. Ivanova E., Koumanova B. Adsorption of sulfur dioxide on natural clinoptilolite chemically modified with salt solutions // *J. Hazard. Mater.*– 2009. – Vol. 167, N1–3. – P. 306–312. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.124>
23. Brandt C., Van Eldik R. Transition metal-catalyzed oxidation of sulfur (IV) oxides. Atmospheric-relevant processes and mechanisms // *Chem. Rev.*– 1995. – Vol. 95, N1. – P. 119–190. <https://doi.org/10.1021/cr00033a006>

Стаття надійшла до редакції 26.07.2023

T. O. Kiose, A. P. Nazar, T. L. Rakyts'ka

I. I. Mechnikov Odesa National University, st. Dvoryanska, 2, Odesa, 65082, Ukraine,
E-mail: kiose@onu.edu.ua

SYNERGETIC EFFECTS OF PALLADIUM(II) AND COPPER(II) COMPOUNDS FIXED ON MODIFIED PHLOGOPITE IN THE REACTION WITH SULFUR DIOXIDE

Palladium(II) and cuprum(II) compounds are the basic components of the Wacker-type heterogeneous catalyst for the low-temperature oxidation of carbon monoxide with oxygen. Al_2O_3 , activated carbon and carbon fiber materials are most commonly used as a carrier. In search of new potential natural media, layered aluminosilicate – phlogopite as part of natural phlogopite concentrate was investigated and it was proved that copper-palladium catalysts are formed on acid-modified samples of phlogopite, which provide a high degree of conversion of carbon monoxide, which meets the sanitary and chemical norm of CO in the working area, namely $C_{CO}^k \leq 20 \text{ mg/m}^3$. Regardless of the nature of the carrier, it was found that the catalytic effect is achieved due to the synergism of palladium(II) and copper(II). A typical situation is when carbon monoxide and sulfur dioxide are simultaneously present in the waste gases of industrial enterprises. In this regard, research on the polyfunctionality of the Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} nanocatalyst is relevant. The kinetics of the interaction of sulfur dioxide with mono- and bimetallic compositions based on compounds of palladium(II), copper(II) and acid-modified natural (Phl) and thermally swollen (TS-Phl) phlogopite were studied. It was established that monometallic compositions M(II)-KBr/ $\bar{X}H$ -TC-Phl-1, M(II) = Cu(II), Pd(II) fixed on acid-modified samples of swollen phlogopite, except for 6H-TS-Phl-1, do not show protective properties against sulfur dioxide. It has been proven that the bimetallic compositions Pd(II)-Cu(II)-KBr/ \bar{S} (\bar{S} = 6H-Phl-1; $\bar{X}H$ -TS-Phl-1, \bar{X} = 1, 2, 3, 6 M HNO_3) in the reaction with SO_2 reveal a synergistic effect with a coefficient of $K_s \gg 1$, which leads to an increase in the time of the protective action of the samples and the amount of absorbed sulfur dioxide. The synergism constant depends on the conditions of acid modification of the carrier and has a maximum value in the case of the bimetallic composition fixed on the carrier 2H-TS-Phl-1.

Keywords: sulfur dioxide, modifications of phlogopite, palladium(II), copper(II), synergistic effect.

REFERENCES

1. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.Y. Nizkotemperaturnaya kataliticheskaya oчитка vozдуha ot monooksida ugleroda [Low-temperature catalytic purification of air from carbon monoxide]. Odesa: Ecology, 2005. 191 p. (in Russian)
2. 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. 46, no 44, pp. 8433–8435. <https://doi.org/10.1039/C0CC02776F>
3. Yafen F.E.N.G., Li W.A.N.G., Zhang Y., Yun G.U.O., Yanglong G.U.O., Guanzhong L.U. Deactivation mechanism of PdCl₂-CuCl₂/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation at low temperatures. Chinese J. Catal., 2013, vol. 34, no 5, pp. 923–931. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60556-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60556-7)
4. Zhang Y., Cai Y., Guo Y., Wang H., Wang L., Lou Y., Guo Y., Lu G., Wang Y. The effects of the Pd chemical state on the activity of Pd/Al₂O₃ catalysts in CO oxidation. Catal. Sci. Technol., 2014, vol. 4, no 11, pp. 3973–3980. <https://doi.org/10.1039/C4CY00552J>
5. Shen Y., Guo Y., Wang L., Wang Y., Guo Y., Gong X., Lu G. The stability and deactivation of Pd-Cu-Cl₂/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation: an effect of moisture. Catal. Sci. Technol., 2011, vol. 1, no 7, pp. 1202–1207. <https://doi.org/10.1039/C1CY00146A>
6. Park E.D., 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>

7. Wang L., Feng Y., Zhang Y., Lou Y., Lu G., Guo Y. *Effect of original activated carbon support and the presence of NO_x on CO oxidation over supported Wacker-type catalysts*. Fuel, 2012, vol. 96, pp. 440–445. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.12.005>
8. Lee J.S., Park E.D., Song B.J. *Process development for low temperature CO oxidation in the presence of water and halogen compounds*. Catal. Today, 1999, vol. 54, no 1, pp. 57–64. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00168-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00168-6)
9. Haminec S.G., Radkevich V.Z., Vil'son K., Sen'ko T.L. *Issledovanie uglevoloknistykh kataliticheskikh sistem nizkotemperaturnogo okisleniya CO v usloviyah imitacii dyhaniya*. Izvestiya Nacionalnoj akademii nauk Belarusi. Seriya himicheskikh nauk, 2014, no 4, pp. 37–43. (in Russian)
10. Rakys'tka T.L., Kiose T.O., Ennan A.A.A., Rakyts'kiy O.S. *Vplyv deiaktykh katalitychnykh otrut na aktyvnist nanosenykh na vuhletsevyi material kuprum-paladiiemykh kompleksiv v reaktsii okysnennia monooksydu karbonu kysnem povitria*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2022, vol. 27, no 2, pp. 5–19. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2\(82\).264875](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.2(82).264875) (in Ukrainian)
11. Shen Y., Lu G., Guo Y., Wang Y. *A synthesis of high-efficiency Pd-Cu-Cl_x/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation*. Chem. Commun., 2010, vol. 46, no 44, pp. 8433–8435. <https://doi.org/10.1039/C0CC02776F>
12. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Kiose T.A., Raskola L.A. *Mehanizmy formirovaniya na poristykh nositylyah kompleksov d metallov i ih kataliticheskaya aktivnost v redoks-reakciyah*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2015, vol. 20, no 2, 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)
13. Rakys'tka T.L., Kiose T.O., Ennan A.A.A. *Konceptualnye osnovy razrabotki nizkotemperaturnykh katalizatorov okisleniya monooksida ugleroda kislorodom vozduha*. Odes. nac. univ., Him., 2020, vol. 25, no 4, pp. 6–23. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216920](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216920) (in Russian)
14. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S., Ennan A.A. *Effect of water on activity and protective properties of catalysts used in respiratory protective equipment*. Handbook of Research on Water Sciences and Society, 2022, no 2, pp. 469–499. <https://doi.org/10.4018/978-1-7998-7356-3.ch021>
15. Kiose T.A., Rakitskaya T.L., Ennan A.A.A., Popruha Yu. I. *Nanocatalysts for carbon monoxide oxidation based on the acid modified polyphase aluminosilicate support and contained palladium(II) and copper(II) salts*. Acta Phys. Pol., A, 2022, vol. 141, no 4, pp. 286–292. <http://doi.org/10.12693/APhysPolA.141.286>
16. Nazar A., Rakitskaya T., Kiose T. *Influence of acid modification of natural phlogopite on catalytic activity of supported Pd(II)-Cu(II) complexes in the reaction of oxidation of carbon monoxide by air oxygen*. Chem. J. Moldova, 2022, vol. 17, no 1, pp. 47–55. <https://doi.org/10.19261/cjm.2022.927>
17. Rakitskaya, T., Nazar, A., Kiose, T., Truba, A. *Catalyst containing natural nanosilica, palladium(II) and copper(II) salts in oxidation of carbon monoxide with oxygen*. Appl. Nanosci., 2023, pp. 1–10. <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02772-y>
18. Rakitskaya T.L., Ennan A.A. *Fosfin. Fiziko-himicheskie svoystva i prakticheskie aspekty ulavlivaniya [Phosphine. Physico-chemical properties and practical aspects of capture]*. Odesa: Astroprint, 2012. 208 p. (in Russian).
19. Koh D.J., Song J.H., Ham S.W., Nam I.S., Chang R.W., Park E.D., Lee J.S., Kim Y.G. *Low temperature oxidation of CO over supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts*. Korean J. Chem. Eng., 1997, vol. 14, no 6, pp. 486–490. <https://doi.org/10.1007/BF02706597>
20. Park E.D., Choi S.H., Lee, J.S. *Active states of Pd and Cu in carbon-supported Wacker-type catalysts for low-temperature CO oxidation*. J. Phys. Chem. B, 2000, vol. 104, no 23, pp. 5586–5594. <https://doi.org/10.1021/jp000583z>
21. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K. O., Dzhiga G. M., Ennan A.A., Volkova V. Y. *Catalytic compositions based on chlorides of d-metals and natural aluminosilicates for the low-temperature sulfur dioxide oxidation with air oxygen*. Acta Phys. Pol., A, 2018, vol. 133, no 4, pp. 1074–1078.
22. Ivanova E., Koumanova B. *Adsorption of sulfur dioxide on natural clinoptilolite chemically modified with salt solutions*. J. Hazard. Mater., 2009, vol. 167, no 1–3, pp. 306–312. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.124>
23. Brandt C., Van Eldik R. *Transition metal-catalyzed oxidation of sulfur(IV) oxides. Atmospheric-relevant processes and mechanisms*. Chem. Rev., 1995, vol. 95, no 1, pp. 119–190. <https://doi.org/10.1021/cr00033a006>