

УДК 54.128.13:541.124:542.943.7

Т.Л. Ракитская ^а, Т.А. Киосе ^а, К.О. Голубчик ^{а,б}, Л.П. Олексенко ^с, Р.М. Длубовский ^б

ЗАКРЕПЛЕННЫЕ НА АКТИВИРОВАННОМ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ ГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ(II) И МЕДИ(II) В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

^а Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова

^б Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека, г. Одесса

^с Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

Природный клиноптилолит (Сокирницкое месторождение, Закарпатская обл. – П-Кл) был подвергнут термической (нагревание при 300°C – 300-Кл) и гидротермальной (кипячение в дистиллированной воде – H₂O-Кл) активации. Образцы модифицированного таким образом и природного клиноптилолита были использованы в качестве носителей (S) для получения систем K₂PdCl₄–Cu(NO₃)₂–KBr/S путем импрегнирования смешанным водным раствором, компоненты которого были взяты в определенном соотношении, и последующей сушки при 110°C до постоянной массы. Закрепленные системы были испытаны в качестве катализаторов реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода. Сопоставление каталитической активности этих систем с характеристиками носителей, полученными с помощью рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрии и адсорбции-десорбции паров воды, показало, что модифицирование клиноптилолита обоими методами приводит к несущественным структурным изменениям без разрушения цеолитового каркаса. В этой связи резкое улучшение каталитических свойств системы K₂PdCl₄–Cu(NO₃)₂–KBr/300-Кл, по-видимому, обусловлено, значительным увеличением (практически вдвое) удельной поверхности 300-Кл по сравнению с П-Кл и H₂O-Кл вследствие полного удаления цеолитовой воды, а, следо-

вательно, и числа доступных фрагментов Al(OH)Si и Si–O–Al, являющихся центрами формирования каталитически активных поверхностных палладий-медных комплексов.

Ключевые слова: монооксид углерода, окисление, палладий-медный катализатор, природный и модифицированный клиноптилолит.

Закрепленные на различных носителях металлокомплексные катализаторы (ЗМКК) по своей активности и способности обеспечивать при низкой температуре стабильную очистку воздуха от монооксида углерода не уступают оксидным, металлическим и оксидно-металлическим катализаторам, в том числе, промышленно-выпускаемому гопкалиту и нанесенным на оксид алюминия металлам платиновой группы. Обязательной составляющей ЗМКК являются соли палладия(II) и меди(II), а изменение их каталитической активности достигается преимущественно путем варьирования природы носителя, прекурсоров палладия и меди, введения лигандов (L), а также изменения соотношения Pd(II):Cu(II):L [1,2]. При этом наилучший результат получен, когда L=Br⁻ [1]. Наиболее часто применяемыми носителями являются Al₂O₃, активированные угли, углеродные волокнистые материалы, технология получения которых довольно сложна, что существенно повышает стоимость катализатора.

В последние годы показана перспективность применения дешевых и доступных природных материалов (цеолиты, дисперсные кремнеземы, бентониты, базальтовые туфы) в качестве носителей не только металлокомплексных [3,4], но и оксидных [5], и металлосодержащих [6] катализаторов окисления монооксида углерода.

Активность катализаторов Pd(II)–Cu(II)/S (S – природный носитель) определяется структурно-адсорбционными и физико-химическими свойствами носителя, изменения которых можно достичь различными способами – термическим, гидро- и кислотно-термальным. Внимание исследователей, главным образом, сосредоточено на изучении влияния различных условий кислотного-термального модифицирования клиноптилолита на его физико-химические и структурно-адсорбционные параметры [7–11].

Цель работы – установить влияние термического и гидротермального способа модифицирования на физико-химические и структурно-адсорбционные свойства клиноптилолита, а также каталитические свойства закрепленных на нем палладий-медных комплексов в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом воздуха.

Экспериментальная часть

В работе используется природный клиноп-

тилолит (П-Кл) (Закарпатская обл., Сокирницкое месторождение, ТУ У 14.5-00292540.001-2001) следующего химического состава, мас. %: SiO₂ – 71,5, Al₂O₃ – 13,1, Fe₂O₃ – 0,9, TiO₂ – 0,5, CaO – 3,44, MgO – 0,68, K₂O–Na₂O – 3,03; массовое соотношение SiO₂/Al₂O₃ составляет 5,5.

Получены следующие образцы. Природный клиноптилолит, предварительно высушенный в воздушной среде при 110°C до постоянной массы. Термически-модифицированный клиноптилолит (300-Кл): природный клиноптилолит прокачивали в воздушной среде при температуре 300°C в течение одного часа. Гидротермально-модифицированный клиноптилолит (H₂O-Кл): природный клиноптилолит кипятили в дистиллированной воде в течение одного часа; отфильтровывали твердый остаток и сушили его при 110°C в воздушной среде до постоянной массы. Подготовленные образцы использовали для получения катализаторов по следующей методике. 10 г носителя импрегнировали по влагоемкости водным раствором солей K₂PdCl₄, Cu(NO₃)₂ и KBr в определенном соотношении; рыхлую влажную массу выдерживали при комнатной температуре в чашке Петри в течение 20–24 ч, затем сушили в термощкафу при 110°C в течение 3 ч до постоянной массы и охлаждали в эксикаторе над 98% H₂SO₄.

Образцы носителей (S) и катализаторов K₂PdCl₄–Cu(NO₃)₂–KBr/S охарактеризованы следующими методами.

Рентгенофазовый анализ образцов выполняли на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении (CuK_α (λ=1,54178 Å)), с графитовым монохроматором на вторичном пучке. Образцы после растирания в ступке помещали в стеклянную кювету с рабочим объемом 2×1×0,1 см³ для регистрации дифрактограмм. Дифрактограммы измерены в интервале углов 3°<2θ<70° с шагом 0,03° и временем накопления 60 с в каждой точке.

ИК-спектры таблетированных образцов получали на приборе Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Frontier (400–4000 см⁻¹; разрешение 4 см⁻¹). Смесь в соотношении 1 мг вещества на 200 мг KBr прессовали под давлением 7 т/см² в течение 30 с.

Дериватограммы образцов получали на дериватографе Паулик Ф., Паулик Д. и Эрдей А. в температурном интервале 25–1000°C; скорость нагревания 10°C/мин; масса образца 0,25 г.

Удельную поверхность образцов определяли по адсорбции паров воды [12]; рН-метрию использовали для установления равновесного значения рН суспензии (рН_с).

Кинетику реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом изучали в проточной по газу термостатированной при 20°C установке. В реактор с неподвижным слоем катализатора подавалась с линейной скоростью (4,2 см/с) газо-воздушная смеси (ГВС) с начальной концентрацией СО 300 мг/м³ при постоянной относительной влажности ГВС 76%. Начальную (С_{СО}^н) и конечную (С_{СО}^к) концентрации СО определяли с помощью газоанализатора 621ЭХ04 ("Аналитприлад", Украина) чувствительностью 2 мг/м³.

Скорость реакции рассчитывали по формуле:

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

где $w=1,67 \cdot 10^{-2}$ – объемный расход ГВС, л/с; С_{СО}^н, С_{СО}^к – начальная и конечная концентрации СО, моль/л; m_к – масса образца катализатора, г.

Опытное количество окисленного СО (Q_{он}) определяли с учетом экспериментальной функции ΔС_{СО}^к–τ. Степень превращения СО (η_{ст}) и стехиометрический коэффициент (n) на моль Pd(II) (Q_{Pd(II)}) определяли по формулам:

$$\eta_{ст} = \frac{(C_{CO}^n - C_{CO}^k)}{C_{CO}^n} \cdot 100\%; n = Q_{он} / Q_{Pd(II)}$$

Результаты и их обсуждение

Дифрактограммы образцов П-Кл, 300-Кл и H₂O-Кл (рис. 1) указывают на то, что после термического и гидротермального модифицирования образцы практически сохраняют свою кристалличность. Природный клиноптилолит и его модифицированные формы, а также катализатор K₂PdCl₄–Cu(NO₃)₂–KBr/S (S – П-Кл, 300-Кл и H₂O-Кл) идентифицированы по трем

наиболее интенсивным отражениям для фазы клиноптилолита. В табл. 1 обобщены данные о межплоскостных расстояниях d, Å, нормированной относительной интенсивности J_N и относительной кристалличности образцов (J_R, %), которую рассчитывали как отношение суммы относительных интенсивностей трех базовых отражений на дифрактограммах модифицированных образцов к сумме этих величин, найденных для П-Кл [10].

При анализе полученных данных выявлены следующие изменения в дифрактограммах носителей П-Кл, 300-Кл, H₂O-Кл и катализаторов на их основе. По сравнению с П-Кл для всех дифрактограмм относительная интенсивность первого базового рефлекса возрастает, двух других – уменьшается. Изменение относительной интенсивности базовых рефлексов на дифрактограммах модифицированных образцов киноптилолита указывает на изменение их кристалличности [10,13].

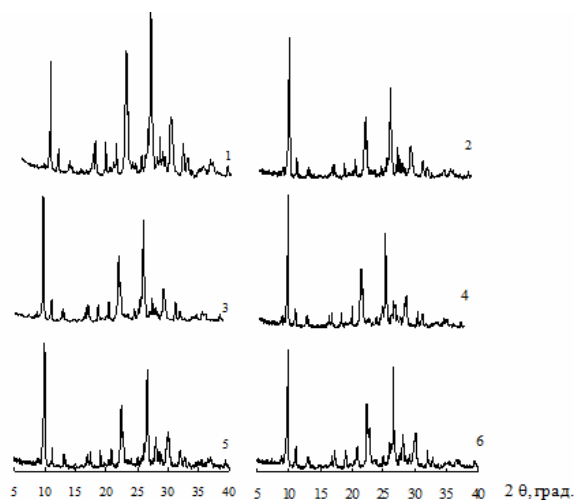


Рис. 1. Дифрактограммы образцов природного и модифицированного клиноптилолита: 1 – П-Кл; 2 – Pd(II)–Cu(II)/П-Кл; 3 – 300-Кл; 4 – Pd(II)–Cu(II)/300-Кл; 5 – H₂O-Кл; 6 – Pd(II)–Cu(II)/H₂O-Кл

Таблица 1

Рентгеноспектральные и ИК-спектральные характеристики образцов природного и модифицированного клиноптилолита

Образец	d, Å	J _N	d, Å	J _N	d, Å	J _N	J _R , %	V̄, см ⁻¹	
								Al(OH)Si	Si–O–Al
П-Кл	8,966	622	3,963	705	2,970	335	100	3618 пл	1206 пл 1063
Pd(II)–Cu(II)/П-Кл	8,978	1000	3,959	385	2,974	212	96	3625 пл	1068
300-Кл	9,005	1000	3,972	500	2,977	247	105	3624 пл	1073
Pd(II)–Cu(II)/300-Кл	9,015	1000	3,974	414	2,977	213	98	3637 пл	1072
H ₂ O-Кл	8,981	1000	3,967	460	2,969	223	101	3613 пл	1070
Pd(II)–Cu(II)/H ₂ O-Кл	8,938	1000	3,962	518	2,970	268	106	3630 пл	1074

Расчеты показали, что величина J_R несколько увеличиваются для модифицированных образцов. Так, кристалличность термически модифицированного клиноптилолита составляет 105%. Авторы [13] сообщают об увеличении J_R до 120% для прокаленного при 300°C клиноптилолита и связывают это с потерей образцом цеолитовой воды. При нанесении компонентов катализатора величина J_R возрастает только в случае применения в качестве носителя H_2O -Кл. Для двух других катализаторов относительная кристалличность понижается на 2 и 4%.

Данные о межплоскостных расстояниях для трех базовых рефлексов свидетельствуют о том, что наиболее чувствительным к структурным изменениям, происходящим при активировании клиноптилолита и закреплении Pd(II) и Cu(II), является первый базовый рефлекс. При этом, наибольшее отклонение в сторону больших значений d , что указывает на расширение цеолитового каркаса, установлено для образцов 300-Кл и Pd(II)-Cu(II)/300-Кл.

На рис. 2 показаны фрагменты ИК-спектра образца П-Кл в области 4000–3000 cm^{-1} и 2000–400 cm^{-1} , который является типичным для природных клиноптилолитов из разных месторождений [14]. Изменения в ИК-спектрах исследуемых образцов наблюдаются в двух областях: в области колебаний мостиковой OH-группы фрагмента $Al(OH)Si$ и в области асимметричных валентных колебаний структурной каркасной группы $Si-O-Al$. Из данных табл. 1 следует, что по сравнению с П-Кл в указанных областях валентных колебаний происходит высокочастотное смещение значений волновых чисел, как для модифицированных носителей, так и для катализаторов. В последнем случае можно утверждать, что формирование поверхностных палладий-медных комплексов происходит на вышеуказанных структурных фрагментах.

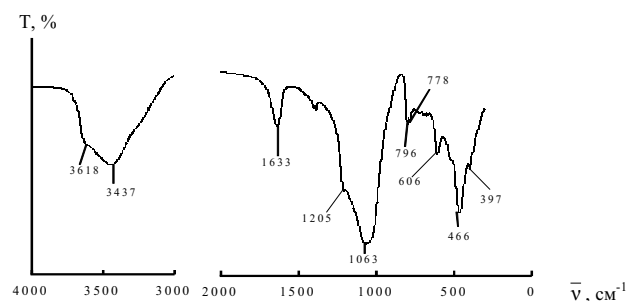


Рис. 2. Фрагмент ИК-спектра природного клиноптилолита

На рис. 3 показаны дифференциальные термогравиметрические кривые (ДТГ) образцов природного, модифицированного клиноптилолита и катализаторов Pd(II)-Cu(II)/S. Дегидра-

тация образцов характеризуется одним эндоэффектом, максимум температуры которого совпадает с максимумом на кривой ДТГ, который смещается по сравнению с П-Кл на 20°C в область больших значений температур в случае 300-Кл, H_2O -Кл и катализаторов на их основе. Помимо общей потери массы в интервале 25–1000°C, нами рассчитана потеря массы в интервалах 25–110°C и 25–300°C и определено остаточное удельное содержание воды (m_{H_2O}) в образцах после их сушки при 110°C. Как видно, для катализаторов эта величина несколько выше, чем для носителей, что, очевидно, обусловлено удерживанием молекул воды катионами палладия и меди.

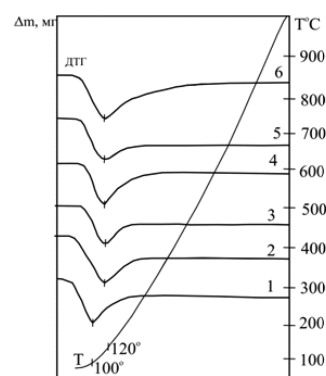


Рис. 3. Дериватогаммы природного и химически модифицированного клиноптилолита:

- 1 – П-Кл; 2 – Pd(II)-Cu(II)/П-Кл; 3 – 300-Кл;
- 4 – Pd(II)-Cu(II)/300-Кл; 5 – H_2O -Кл;
- 6 – Pd(II)-Cu(II)/ H_2O -Кл

На рис. 4 представлены изотермы адсорбции паров воды образцами природного, модифицированного клиноптилолита и катализаторами Pd(II)-Cu(II)/S. Видно, что профили изотерм идентичны, однако изотермы адсорбции паров воды образцами катализаторов лежат выше, а это значит, что при нанесении солей палладия(II) и меди(II) термодинамическая активность адсорбированной воды ($a_{H_2O} = P/P_S$) [1,15] понижается. В табл. 2 приведены значения a_{H_2O} при величине сорбции, равной 2,7 ммоль/г и близкой к усредненному значению удельного остаточного содержания воды (m_{H_2O}) в образцах после их сушки при 110°C. Наибольшее понижение a_{H_2O} наблюдается для катализатора Pd(II)-Cu(II)/ H_2O -Кл.

В области $P/P_S \leq 0,3$ изотермы адсорбции подчиняются уравнению БЭТ в линейной форме. По методикам, подробно описанным в [12], рассчитаны емкость монослоя (a_m) и удельная поверхность ($S_{уд}$) образцов по воде (табл. 2). Видно, что для носителей емкость монослоя увеличивается в последовательности П-Кл < H_2O -Кл < 300-Кл, а для катализаторов эта

Физико-химические и структурно-адсорбционные свойства образцов природного и модифицированного клиноптилолита

Образец	T _м , °C	Абсолютная потеря массы, %			m _{H₂O} , ммоль/г	a _м , ммоль/г	a _{H₂O} при m _{H₂O} =2,7 ммоль/г	S _{уд} , м ² /г	pH _c
		25–110 ⁰ C	25–300 ⁰ C	25–1000 ⁰ C					
П-Кл	100	2,4	7,2	12,0	2,7	1,53	0,71	100	7,95
Pd(II)–Cu(II)/П-Кл	120	2,0	7,6	11,2	3,1	1,41	0,67	91	–
300-Кл	120	2,0	6,6	10,4	2,6	2,86	0,78	186	7,50
Pd(II)–Cu(II)/300-Кл	120	2,4	8,4	12,0	3,3	1,54	0,61	99	–
H ₂ O-Кл	120	2,4	7,2	12,0	2,7	2,11	0,75	137	6,22
Pd(II)–Cu(II)/H ₂ O-Кл	120	1,6	6,8	10,8	2,9	1,45	0,58	94	–

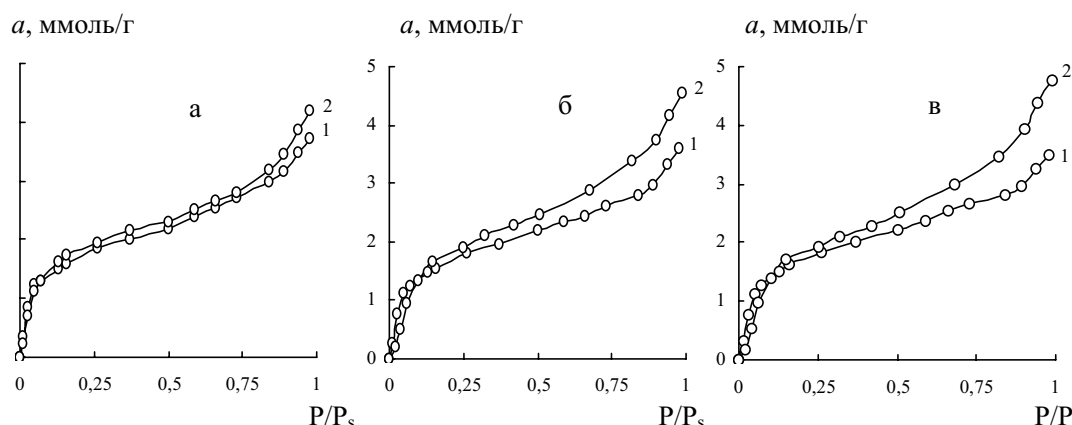


Рис. 4. Изотермы адсорбции паров воды при t=21°C образцами природного, модифицированного клиноптилолита и закрепленных на них катализаторов: (а): 1 – П-Кл; 2 – Pd(II)–Cu(II)/П-Кл; (б): 1 – 300-Кл; 2 – Pd(II)–Cu(II)/300-Кл; (в): 1 – H₂O-Кл; 2 – Pd(II)–Cu(II)/H₂O-Кл

величина примерно одинакова, но по отношению к каждому носителю понижается. Такие же закономерности наблюдаются и для величины удельной поверхности.

Нами показано [1,12], что носители по-разному влияют на протолитические свойства адсорбированной воды, которые можно оценить путем измерения pH суспензии. Представленные в табл. 2 равновесные значения pH_c исследуемых образцов указывают на то, что при модифицировании природного клиноптилолита pH суспензии понижается, однако не настолько, чтобы предотвратить гидролиз катионов палладия и меди на поверхности носителей [1].

Таким образом, в результате термического и гидротермального модифицирования изменяются структурные и физико-химические свойства клиноптилолита, что, несомненно, отразится на активности катализаторов Pd(II)–Cu(II)/S.

Результаты тестирования полученных катализаторов в реакции низкотемпературного окисления СО кислородом представлены в виде кинетических кривых (рис. 5) и обобщены в табл. 3. Профиль кинетических кривых, демонстрирующих изменение конечной концентрации монооксида углерода во времени, зависит от состояния носителя. Применение в качестве носителя природного клиноптилолита не обес-

печивает проявления каталитических свойств закрепленных палладий-медных комплексов – наблюдается быстрое нарастание концентрации монооксида углерода и через 100 мин пропускания ГВС степень превращения СО становится равной нулю, а стехиометрический коэффициент n=0,3. С применением модифицированных носителей кинетика реакции изменяется – на кинетических кривых появляются участки, характеризующие окисление СО в стационарном режиме. При этом кинетические (W_н, W_{ст}, η_{ст}) и стехиометрические (Q_{оп}, n) параметры реакции существенно улучшаются при использовании носителя 300-Кл.

Таблица 3

Влияние предварительного активирования клиноптилолита на кинетические и стехиометрические параметры реакции окисления монооксида углерода кислородом в присутствии катализатора K₂PdCl₄–Cu(NO₃)₂–KBr/S: (C_{Pd(II)})₂=2,72·10⁻⁵; C_{Cu(II)}=5,9·10⁻⁵; C_{KBr}=2·10⁻⁴ моль/г; C^н_{СО}=300 мг/м³

Носитель (S)	W·10 ⁹ , моль/(г·с)		C ^к _{СО} , мг/м ³	η _{ст} , %	Q _{оп} ·10 ⁴ , моль СО	n
	W _н	W _{ст}				
П-Кл	4,50	–	300	0	0,78	0,3
H ₂ O-Кл	1,02	4,32	228	24	3,52	1,3
300-Кл	4,20	13,14	81	73	10,5	3,9

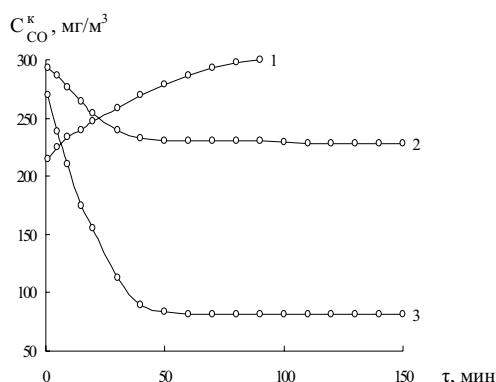


Рис. 5. Изменение C_{CO}^k во времени при окислении СО кислородом в присутствии катализаторов Pd(II)–Cu(II)/S закрепленных на природном (кривая 1), гидротермально- (кривая 2) и термически модифицированном (кривая 3) клиноптилолите: ($C_{Pd(II)}=2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)}=5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr}=2 \cdot 10^{-4}$) моль/г; $C_{CO}^n=300$ мг/м³

Таким образом, модифицирование клиноптилолита (термическая и гидротермальная обработка, а также закрепление Pd(II) и Cu(II)) приводит к некоторым структурным изменениям без разрушения цеолитового каркаса, которые проявляются в изменении интенсивности базовых рефлексов, смещении первой базовой линии и кристалличности образцов. ИК-спектральные исследования подтвердили, что формирование поверхностных палладий-медных комплексов происходит на структурных фрагментах Al(OH)Si и Si–O–Al. Данные по дегидратации образцов катализатора и адсорбции паров воды свидетельствуют о том, что разница между удельным остаточным содержанием воды (m_{H_2O}) и емкостью монослоя (a_m) катализаторов K_2PdCl_4 –Cu(NO₃)₂–KBr/S примерно одинакова, а термодинамическая активность адсорбированной воды (a_{H_2O}) отличается всего на 0,03. В этой связи резкое улучшение каталитических свойств системы K_2PdCl_4 –Cu(NO₃)₂–KBr/300-Кл, по-видимому, обусловлено, значительным увеличением удельной поверхности носителя 300-Кл вследствие полного удаления цеолитовой воды и увеличения числа доступных фрагментов Al(OH)Si и Si–O–Al, являющихся центрами формирования каталитически активных поверхностных палладий-медных комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
2. The stability and deactivation of Pd–Cu–Cl₂/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation: an effect of moisture

/ Shen Y.-X., Guo Y., Wang L. et al. // Catal. Sci. Technol. – 2011. – Vol.1. – № 7. – P.1202-1207.

3. Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)–Cu(II) complexes for low-temperature carbon monoxide oxidation / Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M. et al. // Solid State Phenomena. – 2013. – Vol.200. – P.299-304.

4. Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ / Т.Л. Ракитская, Т.А. Киосе, В.Я. Волкова, А.А. Эннан // Энерготех. ресурсосбер. – 2009. – № 6. – С.18-23.

5. Использование природных цеолитов для создания катализаторов нейтрализации газовых выбросов / Бражник Д.В., Зажигалов В.А., Григорян Р.Р. и др. // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2009. – № 1. – С.27–32.

6. Gold supported on Fe, Ce, and pillared bentonites for CO oxidation reaction / Garriazo J.G., Martinez L.M., Odriozola J.A. et al. // Appl. Catal. B: Environ. – 2007. – Vol.72. – № 1-2. – P.157-165.

7. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессе очистки вод. – К.: Наук. думка, 1981. – 208 с.

8. Природные цеолиты / Г.В. Цицишвили, Т.Г. Андроникашвили, Г.Н. Киров, Л.Д. Филозова. – М.: Химия, 1985. – 396 с.

9. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite / Korkuna O., Lebeda R., Skubiszewska-Zieba J. et al. // Micropor. Mesopor. Mater. – 2006. – Vol.87. – Iss. 3. – P.243-254.

10. Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization / Garcia-Basabe Y., Rodriguez-Iznaga I., Menorval L. et al. // Micropor. Mesopor. Mater. – 2010. – Vol.135. – Iss. 1-3. – P.187-196.

11. Структура новых цеолитных наноматериалов и возможности их применения в газовой хроматографии / Цинцкаладзе Г.П., Эприкашвили Л.Г., Пирцхалава Н.В. и др. // Химия, физика и технология поверхности. – 2011. – Т.2. – № 3. – С.325-328.

12. Adsorption of water vapour by natural and chemically modified clinoptilolite and mordenite samples / Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S. et al. // Chemistry, physics and technology of surface. – 2012. – Vol.3. – № 4. – P.455-462.

13. Role of the counteranions on the molecular sieve properties of a clinoptilolite / Arcoya A., González J.A., Llabre G. et al. // Micropor. Mesopor. Mater. – 1996. – Vol.7. – Iss. 1. – P.1-13.

14. Doula M., Ioannou A. The effect of electrolyte anion on Cu adsorption-desorption by clinoptilolite // Micropor. Mesopor. Mater. – 2003. – Vol.58. – Iss. 2. – P.115-130.

15. Адсорбция паров воды природными и модифицированными хлоридами марганца(II) и кобальта(II) сорбентами / Т.Л. Ракитская, А.С. Труба, А.А. Эннан, Р.М. Длубовский // Вопр. химии и хим. технологии. – 2014. – № 1. – С.131-135.

Поступила в редакцию 25.02.2015

HALIDE COMPLEXES OF PALLADIUM(II) AND COPPER(II) ANCHORED ON ACTIVATED CLINOPTILOLITE: THEIR BEHAVIOR IN THE REACTION OF LOW-TEMPERATURE CARBON MONOXIDE OXIDATION

T.L. Rakitskaya ^a, T.A. Kiose ^a, K.O. Golubchik ^{a,b}, L.P. Oleksenko ^c, R.M. Dlubovskii ^b

^a Odessa I.I. Mechnikov National University, Odessa, Ukraine

^b Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection, Odessa, Ukraine

^c Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Natural clinoptilolite (Sokirnitsa, Transcarpathian region, Ukraine, hereinafter called as N-CLI) was thermally (by heating at 300 °C, hereinafter called as 300-CLI) and hydrothermally (by boiling in distilled water, hereinafter called as H₂O-CLI) activated. The modified and natural samples of clinoptilolite were further used as supports (S) for obtaining K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/S systems by impregnation of each support with the mixed aqueous solution of these compounds at their certain ratio followed by drying at 110 °C till constant weight. The systems anchored were tested as catalysts for the reaction of low-temperature carbon monoxide oxidation. The comparison of the catalytic activities of these systems with the support properties characterized by X-ray phase analysis, IR spectroscopy, thermogravimetric analysis, and ad/desorption of water vapor showed that the modification of clinoptilolite was resulted in slight changes in its structure without any damage of its framework. Evidently, a dramatic improvement in the catalytic behavior of K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/300-CLI system was due to the significant increment (actually, twice) in 300-CLI surface area compared with N-CLI and H₂O-CLI as a result of the complete zeolite water removal. It was accompanied by the heightening in a number of accessible Al(OH)Si and Si-O-Al structural fragments which were the sites of formation of catalytically active surface palladium-copper complexes.

Keywords: carbon monoxide; oxidation; palladium-copper catalyst; natural and activated clinoptilolite.

REFERENCES

1. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.Y., *Nizkotemperaturnaya kataliticheskaya ochistka vozdukha ot monooksida ugleroda* [Low-temperature catalytic air purification from carbon monoxide]. *Ekologiya*, Odessa, 2005. 191 p. (in Russian).
2. 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. *Catalysis Science & Technology*, 2011, vol. 1, no. 7, pp. 1202-1207.
3. 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 Phenomena*, 2013, vol. 200, pp. 299-304.
4. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V.Y., Ennan A.A. *Ispolzovanie prirodnykh alyumosilikatov Ukrainy dlya razrabotki novykh metallokompleksnykh katalizatorov ochistki vozdukha ot gazoobraznykh toksichnykh veshchestv* [The use of Ukrainian natural aluminosilicates for the development of new metal-complex catalysts for air purification from toxic gaseous compounds]. *Energoteknologii i Resursoberezhenie*, 2009, no. 6, pp. 18-23. (in Russian).
5. Brazhnik D.V., Zazhigalov V.A., Grigoryan R.R., Vartikyan L.A., Garibyan T.A. *Ispolzovanie prirodnykh tseolotov dlya sozdaniya katalizatorov neitralizatsii gazoovykh vybrosov* [The use of natural zeolites for the production of catalysts for neutralizing of gas emissions]. *Energoteknologii i Resursoberezhenie*, 2009, no. 1, pp. 27-32. (in Russian).
6. Garriazo J.G., Martinez L.M., Odriozola J.A., Moreno S., Centeno M.A. Gold supported on Fe, Ce, and pillared bentonites for CO oxidation reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, vol. 72, no. 1-2, pp. 157-165.
7. Tarasevich Y.L., *Prirodnye sorbenty v protsesse ochistki vod* [Natural sorbents in the process of water purification]. *Naukova dumka*, Kiev, 1985. 208 p. (in Russian).
8. Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N., Filozova L.D., *Prirodnye tseolity* [Natural zeolites]. *Khimiya*, Moscow, 1985. 396 p. (in Russian).
9. Korkuna O., Lebeda R., Skubiszewska-Zieba J., Vrublevska T., Gunko V., Ryczkowski J. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, vol. 87, no. 3, pp. 243-254.
10. Garcia-Basabe Y., Rodriguez-Iznaga I., de Menorval L.-C., Llewellyn P., Maurin G., Lewis D.W., Binions R., Autie M., Ruiz-Salvador A.R. Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, vol. 135, no. 1-3, pp. 187-196.
11. Tsinkaladze G.I., Eprikashvili L.G., Pirtskhalava N.V., Zautashvili M.G., Tsitsishvili V.G., Kordzakhiya T.N. *Struktura novykh tseolitnykh nanomaterialov i vozmozhnosti ikh primeniya v gazovoi khromatografii* [The structure of new zeolitic nanomaterials and possibilities of their application in gas chromatography]. *Khimiya, Fizika i Tekhnologiya Poverkhnosti*, 2011, vol. 2, no. 3, pp. 325-328. (in Russian).
12. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S., Ennan A.A., Dlubovskii R.M., Volkova V.Y. Adsorption of water vapour by natural and chemically modified clinoptilolite and mordenite samples. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 2012, vol. 3, no. 4, pp. 455-462.
13. Arcoya A., Gonzalez J.A., Llabre G., Seoane X.L., Travieso N. Role of the counterions on the molecular sieve properties of a clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1996, vol. 7, no. 1, pp. 1-13.
14. Doula M., Ioannou A. The effect of electrolyte anion on Cu adsorption-desorption by clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, vol. 58, no. 2, pp. 115-130.
15. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Dlubovskii R.M. *Adsorbtsiya parov vody prirodnyimi i modifitsirovannyimi khloridami margantsa(II) i kobalta(II) sorbentami* [Adsorption of water vapor by sorbents both natural and modified with manganese(II) and cobalt(II) chlorides]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2014, vol. 1, pp. 131-135. (in Russian).