

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ ім. О. В. БОГАТСЬКОГО**

ДЖИГА ГАННА МИХАЙЛІВНА



УДК 546.562-98:544.478-03:546.262.3-31:546.214:546.224-31

**МОДИФІКОВАНІ СПОЛУКАМИ Pd(II) ТА Cu(II) БЕНТОНІТИ В РЕАКЦІЯХ
ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ КАРБОНУ, ДІОКСИДУ СУЛЬФУРУ ТА
РОЗКЛАДАННЯ ОЗОНУ**

02.00.01 – неорганічна хімія

**АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук**

Одеса 2018

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано на кафедрі неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І.І. Мечникова Міністерства освіти і науки України, м. Одеса

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Ракитська Тетяна Леонідівна
Одеський національний університет
імені І.І. Мечникова, завідувач кафедри
неорганічної хімії та хімічної екології
м. Одеса

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Гельмбольдт Володимир Олегович
Одеський національний медичний університет,
завідувач кафедри фармацевтичної хімії
м. Одеса

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник
Желтвай Іван Іванович
Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського
НАН України, старший науковий співробітник
відділу аналітичної хімії та фізико-хімії
координаційних сполук
м. Одеса

Захист відбудеться “9” жовтня 2018 р. о 13⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К.41.219.01 у Фізико-хімічному інституті ім. О.В. Богатського НАН України за адресою: 65080, м. Одеса, Люстдорфська дорога, 86.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України (65080, м. Одеса, Люстдорфська дорога, 86).

Автореферат розісланий “4” вересня 2018 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради,
кандидат хімічних наук



Снурнікова О. В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми дисертаційного дослідження. 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 як адсорбенти важких металів, органічних сполук та сіркувмісних газів; стабілізатори наночастинок нульвалентних металів Pd^0 , Cu^0 , Au^0 , Ag^0 , Fe^0 та оксидів металів TiO_2 , Cu_2O ; носії іонів металів Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} – каталізаторів реакцій органічного синтезу. Актуальним є питання використання дешевих і доступних природних бентонітів України в якості носіїв металокомплексних сполук, а саме паладію(II) та купруму(II). Систематичні дослідження нового покоління закріплених на носіях природного походження металокомплексних каталізаторів (ЗМКК), які здійснюються в останні роки на кафедрі неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І.І. Мечникова, показали можливість ефективного використання їх в засобах індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД) робітників різних галузей промисловості, в робочій зоні підприємств яких концентрації токсичних газів (CO , SO_2 , O_3) перевищують гранично-припустимі (20, 10 і 0,1 мг/м^3), відповідно.

Природні бентоніти, залежно від походження відрізняються фазовим складом, співвідношенням фаз і наявністю домішок, що буде впливати в цілому на фізико-хімічні властивості бентонітів та визначати активність ЗМКК. Зазначені проблемні питання впливу фізико-хімічних властивостей природних та модифікованих бентонітів на активність ЗМКК систематично не досліджувалися, що не дає можливості ціленаправленого вибору носіїв, на яких формуються комплексні сполуки паладію(II) та купруму(II) з максимальною каталітичною активністю в реакціях окиснення CO і SO_2 та розкладання O_3 . Аналіз літературних даних показав, що проблемним є питання розробки багатofункціональних металокомплексних каталізаторів та можливість їх ефективного використання в ЗІЗОД. У зв'язку з цим актуальним є питання розробки методів керованої зміни фізико-хімічних властивостей та структурно-адсорбційних параметрів природних бентонітів різного походження, встановлення їх впливу на активність композицій, що містять металокомплексні сполуки, різні промотори, природні або модифіковані бентоніти; створення серії каталізаторів (композицій) для низькотемпературного знешкодження монооксиду карбону, діоксиду сульфуру та озону в газових фільтрах ЗІЗОД.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася на кафедрі неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І.І. Мечникова в рамках держбюджетних тем: «Розробити критерії вибору носіїв природного походження для каталізаторів низькотемпературної санітарної очистки повітря від монооксиду вуглецю» (державний реєстраційний номер 0111U001387, 2011-2012 рр)), «Розробка нового покоління металокомплексних каталізаторів низькотемпературного знешкодження токсичних газоподібних речовин» (державний реєстраційний номер 0115U003222, 2015-2016 рр)), «Розробка теоретичних основ регулювання активності металокомплексних каталізаторів знешкодження газоподібних токсичних речовин» (державний реєстраційний номер 0117U001107, 2017-2019 рр)).

Мета та завдання дослідження. Мета роботи – розробити методи керованої зміни фізико-хімічних властивостей та структурно-адсорбційних параметрів приро-

дних бентонітів з трьох родовищ України та встановити їх вплив на активність купрум-паладієвих композицій в реакціях окиснення CO і SO₂ та розкладання O₃.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- дослідити фізико-хімічні та структурно-адсорбційні властивості природних бентонітів з трьох родовищ України (Горбське (П-Бент(Г)), Дашуковське (П-Бент(Д)) та Кіровоградське (П-Бент(К)) та визначити ті з них, що є найбільш перспективними як носії в складі металокомплексних каталізаторів;
- розробити методи керованої зміни властивостей природних бентонітів різного походження та встановити їх вплив на активність купрум-паладієвих композицій в реакціях окиснення монооксиду карбону, діоксиду сульфуру та розкладання озону;
- встановити кореляції між фізико-хімічними властивостями та структурно-адсорбційними характеристиками носіїв і каталітичною активністю композицій Pd(II)-Cu(II)/S (S – різні форми бентоніту) в реакції окиснення CO;
- здійснити оптимізацію складу каталітичних композицій, що містять сполуки Pd(II) і Cu(II) та різні форми бентоніту для застосування їх в реакціях з молекулами CO, SO₂ і O₃, які мають різні фізико-хімічні властивості; визначити перспективні каталізатори для використання в ЗІЗОД.

Об'єкт дослідження – модифікування фізичними та хімічними методами, а також сполуками Pd(II) і Cu(II) бентонітів з різних родовищ України.

Предмет дослідження – вплив різних методів модифікування бентонітів на їх фізико-хімічні властивості та каталітичну активність сполук Pd(II) і Cu(II) в реакціях окиснення CO і SO₂ та розкладання O₃.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань були використані: рентгенофазовий аналіз (РФА); ІЧ-спектроскопія; атомно-адсорбційна спектроскопія; диференційно-термічний аналіз (ДТА) і диференційно-термогравіметричний аналіз (ДТГ); адсорбційні методи (адсорбція-десорбція парів води, адсорбція-десорбція іонів металів), метод теплової адсорбції аргону; рН-метрія; кінетичний метод для встановлення закономірностей окиснення CO і SO₂ та розкладання O₃, а також для визначення часу захисної дії каталітичних композицій відносно газоподібних токсичних речовин; математичні методи обробки результатів дослідження.

Наукова новизна отриманих результатів. Систематично вивчені фізико-хімічні властивості та структурно-адсорбційні характеристики природних бентонітів з трьох родовищ України – П-Бент(Г), П-Бент(Д), П-Бент(К) та модифікованих різними способами бентоніту Дашуковського родовища. Встановлено, що для передбачення каталітичних властивостей закріплених на різних формах бентоніту купрум-паладієвих комплексів в реакціях окиснення CO і SO₂ та розкладання O₃ необхідно враховувати наступні найбільш важливі чинники: фазовий склад та співвідношення фаз; вибіркова та конкурентна адсорбція іонів металів; спорідненість та міцність зв'язків іонів металів з активними центрами поверхні носія; адсорбційна здатність носіїв по відношенню до води та дегідратація поверхні носіїв; термодинамічна активність адсорбованої води при різному ступені заповнення поверхні; протолітичні властивості поверхні носія.

Розроблені фізичні та хімічні методи ціленаправленого регулювання фізико-хімічних та структурних характеристик (П-Бент(Д)), серед яких термічний (300-Бент(Д)), гідротермальний (H₂O-Бент(Д)), кислотно-термальний за умови варі-

ювання часу контакту (τ) зразків бентоніту з 1М HNO_3 (1Н-Бент(Д)- τ) та концентрації HNO_3 від 0,25 до 6 моль/л при $\tau = 1$ год. ($\bar{\text{X}}\text{H-Бент(Д)-1}$), а також інтеркаляція полігидроксокатіону алюмінію Al_{13} (Al-PLC).

Розроблено критерії вибору бентонітів в якості носіїв сполук Pd(II) і Cu(II), які за різних умов виявляють каталітичні властивості в реакціях окиснення CO і SO_2 та розкладання O_3 . Запропоновано узагальнюючий термодинамічний параметр (УТП) $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Br}^-}$, який враховує вплив носія через зміну активності води ($a_{\text{H}_2\text{O}}$), іонів водню ($a_{\text{H}_3\text{O}^+}$) та лігандів (a_{Br^-}) на склад та активність купрум-паладієвих комплексів в реакції окиснення монооксиду карбону. Запропонована схема формування поверхневих купрум-паладієвих комплексів та впливу носія на їх склад.

Встановлено склад Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{\text{S}}$ -композицій для знешкодження CO, SO_2 і O_3 та принципову можливість використання їх для сумісної очистки повітря від перелічених токсичних газів.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблена фізико-хімічна модель керованого модифікування природних бентонітів та вибору відповідних матеріалів в якості носіїв комплексних сполук Pd(II) і Cu(II), що виявляють каталітичні властивості в реакціях низькотемпературного (температура навколишнього середовища) окиснення CO і SO_2 та розкладання O_3 .

Запропоновано спосіб виготовлення каталізатора низькотемпературного окиснення монооксиду карбону КНО-СО/6Н-Бент-1, який пройшов довготривалі лабораторні та виробничі випробування та рекомендований для використання в патронах ЗІЗОД типу «Платан» (ТУ У 28.2-01530125-038:2015). На каталізатор розкладання озону КН- O_3 /П-Бент розроблено проект Технічних умов. Каталізатор забезпечував впродовж 1800 хв. стабільну очистку до ГПК_{O_3} озono-повітряної суміші з концентрацією 1,0 мг/м³.

Результати даного дослідження використовуються при викладанні бакалаврам та магістрам ОНУ імені І.І. Мечникова спеціальних курсів «Екологічний каталіз», «Металокомплексні сполуки в каталітичних редокс-реакціях газоподібних токсичних речовин»; видано методичні вказівки «ІЧ-спектральні дослідження природних сорбентів та металокомплексних каталізаторів на їх основі» для студентів вищих навчальних закладів.

Особистий внесок здобувача. Основний обсяг експериментальних досліджень, обробка та попередня інтерпретація отриманих даних. Формулювання мети і завдань дослідження, а також заключний аналіз отриманих результатів здійснено спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Ракитською Т.Л. та за участю к.х.н., доц. Кіосе Т.О. і к.х.н., доц. Труби А.С. Хімічний аналіз зразків проведено спільно з к.х.н., ст.н.с. Василечко В.О. (Львівський національний університет імені Івана Франка); рентгенофазовий аналіз – спільно з д.х.н., проф. Гладишевським Р.Є. (Львівський національний університет імені Івана Франка) та к.х.н., доц. Баумером В.М. (Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна). Дослідження зразків методами ДТА-ДТГ, визначення питомої поверхні методом теплової десорбції аргону здійснено спільно з д.х.н., проф. Олексенко Л.П. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка). Адсорбція водяної пари вивчена спільно зі ст.н.с. Длубовським Р.М. (Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини МОН і НАН України). Випробування захисних властивостей зразків

КНО-СО/6Н-Бент-1 та рекомендації щодо їх використання в ЗІЗОД типу «Платан» (ТУ У 28.2-01530125-038:2015) проведені під керівництвом д.х.н., проф. Еннана А.А. (Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини МОН і НАН України).

Апробація матеріалів дисертації. Основні результати дослідження були представлені на наукових конференціях: International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (Львів, 2012); 13th and 15th Polish-Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application (Львів, 2012, 2016); International Conference “Modern Problems of Surface Chemistry (Київ, 2014); Львівські хімічні читання: XV та XVI наукова конференція (Львів, 2015, 2017); III Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні ресурсозберігаючі технології. Проблеми і перспективи» (Одеса, 2015); VI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2016); Десята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, 2017); XIX наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (Одеса, 2017); 72 наукова конференції професорсько-викладацького складу і наукових працівників ОНУ імені І.І. Мечникова (Одеса, 2017).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 10 статей, з яких 3 входять у наукометричні бази даних Scopus і WOS, 11 тез доповідей на вітчизняних і міжнародних конференціях, 1 патент України на корисну модель та 1 методичні вказівки для студентів ВНЗ.

Структура дисертації. Дисертаційна робота викладена на 217 сторінках друкованого тексту і складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків, містить 79 рисунків і 67 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено мету та завдання дослідження, а також наукову новизну та практичну значимість отриманих результатів.

У **першому розділі** систематизовані дані про фізико-хімічні властивості та структуру шаруватих алюмосилікатів (монтморилонітів), комплексів Pd(II) і Cu(II) та механізми формування їх на поверхні природних алюмосилікатів; у порівнянні наведені фундаментальні характеристики різних за властивостями молекул CO, SO₂ і O₃ та механізми їх перетворення в нетоксичні (малотоксичні) сполуки; проаналізовано сучасний стан розробки каталітичних композицій на основі сполук Pd(II), Cu(II) і носіїв різної природи.

У **другому розділі** описані вихідні матеріали та фізико-хімічні методи дослідження, які були використані в роботі. У роботі використовували природні бентоніти з трьох родовищ України: Горбського – П-Бент(Г) (ТУ У 26.8-05792908.005.:2005), Дашуковського – П-Бент(Д) (ТУ У 14.2-00223941-006:2010) та Кіровоградського – П-Бент(К) (ТУ У 14.2-23231149-001-2002). Описані способи модифікування зразків П-Бент(Д): термічний – прожарювання при 300 °С впродовж 1 години (**300-Бент(Д)**), гідротермальний – кип'ятіння впродовж 1 години в

дистильованій воді (**H₂O-Бент(Д)**), кислотнo-термальний за умови варіювання часу контакту (τ) зразків бентоніту з 1М HNO₃ від 0,5 до 6 год., 100 °С – **1Н-Бент(Д)- τ** та концентрації нітратної кислоти від 0,25 до 6,0 моль/л при $\tau = 1$ год. – **ХН-Бент(Д)-1**; інтеркаляція полігідроксокатіону алюмінію Al₁₃ – пілар-глини (**Al-PILC**).

Кислотнo-термальну модифікацію бентоніту здійснювали нітратною кислотою при співвідношенні T : P = 1 : 5 в приладі з оберненим холодильником та за умови перемішування суспензії. Пілар-глини отримували за відомою в літературі методикою.

Методом імпрегнування носія по вологоємності водно-спиртовим розчином отримані композиції K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/ \bar{S} (\bar{S} – природні та модифіковані форми бентоніту), які виявили каталітичні властивості в реакціях окиснення CO і SO₂ та розкладання O₃.

Кінетичний метод використовували для дослідження впливу різних чинників на кінетичні та стехіометричні параметри реакцій:

$$- \text{ швидкість реакції } W = \frac{w(C_{\Gamma}^{\text{п}} - C_{\Gamma}^{\text{к}})}{m_{\text{к}}}, \text{ моль/}(\text{г}\cdot\text{с}), \text{ де } w = 1,67 \cdot 10^{-2} - \text{об'ємна}$$

витрата ГПС, л/с; $C_{\Gamma}^{\text{п}}$, $C_{\Gamma}^{\text{к}}$ – початкова і кінцева концентрації газоподібної речовини (CO, SO₂, O₃) моль/л; $m_{\text{к}}$ – маса композиції, г;

$$- \text{ ступінь перетворення речовини } \eta_{\text{ст}} = \frac{(C_{\Gamma}^{\text{п}} - C_{\Gamma}^{\text{к}})}{C_{\Gamma}^{\text{п}}} \cdot 100, \%$$

Третій розділ присвячено дослідженню фізико-хімічних властивостей та структурних характеристик природних бентонітів та композицій Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} (\bar{S} – П-Бент(Г), П-Бент(Д), П-Бент(К)), каталітичні властивості яких вивчені в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря.

За даними РФА (рис. 1) всі зразки природних бентонітів містять базову фазу монтморилоніту (М) та другу за вмістом фазу α -кварцу (Q). Бентоніти відрізняються наявністю домішок: каолінит (К) і α -тридиміт (α -тр) в зразках П-Бент(Г); кальцит (С) – в П-Бент(Д). У всіх зразках присутній аморфний SiO₂, але П-Бент(К) містить його

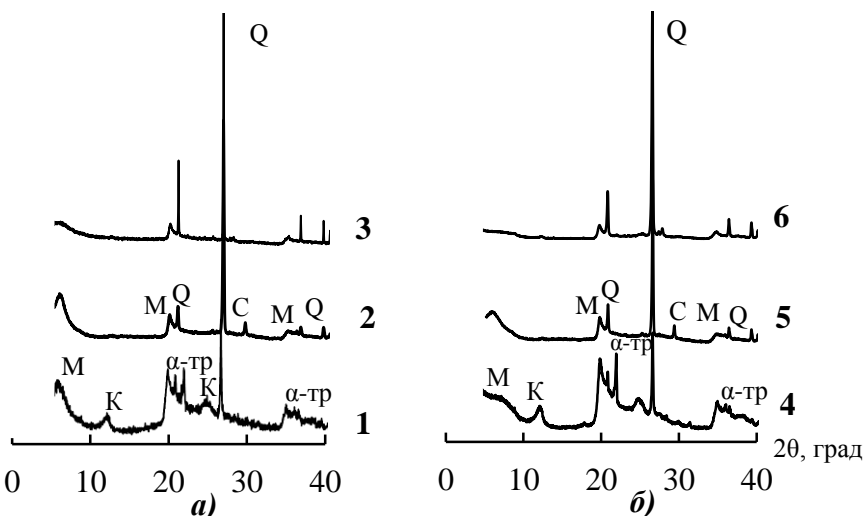


Рис. 1. Дифрактограми зразків П-Бент(Г) (1), П-Бент(Д) (2), П-Бент(К) (3) (рис. 1 а) та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі (рис. 1 б): 4 – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Г); 5 – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д); 6 – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(К).

більш за все. Встановлені наступні відмінності фази Монт в зразках П-Бент (рис. 1, табл. 1). Змінюються положення та інтенсивність першого рефлексу (001) фази Монт. Значення базальної відстані d_{001} в зразках убуває в ряді: П-Бент(Д) > П-Бент(К) > П-Бент(Г), що вказує на різну ступінь гідратації поверхні та убування кількості молеку-

лярних шарів води в міжпакетному просторі. Після закріплення сполук Pd(II) і Cu(II) на П-Бент базальна відстань фази Монт d_{001} зменшується, тобто відбувається стискування алюмосилікатних шарів, що свідчить про розподіл цих іонів металів переважно на зовнішній поверхні носія і в гексагональних порожнинах. Розрахунки за формулою Шерера для першого відбиття показали, що розмір кристалітів П-Бент залежить від їх походження і, крім П-Бент(Д), практично не змінюється при закріпленні Pd(II) і Cu(II).

Таблиця 1

Вплив природи бентоніту на рентгеноспектральні характеристики зразків

Зразок	2θ , град	d , Å	$\Delta d = d_{001} - 9,6$, Å	D, нм
П-Бент(Г)	6,395	13,817	4,217	28
П-Бент(Д)	5,739	15,387	5,787	14
П-Бент(К)	6,180	14,297	4,697	20
Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Г)	7,332	12,047	2,447	27
Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д)	6,156	14,345	4,745	30
Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(К)	7,619	11,594	1,994	19

Найбільш упорядковану кристалічну структуру мають П-Бент(Г) і П-Бент(Д) – для них без змін залишається відбиття $d_{060} = 1,500$ Å. У разі П-Бент(К) фаза Монт частково руйнується – зсув відбиття d_{060} до 1,540 Å.

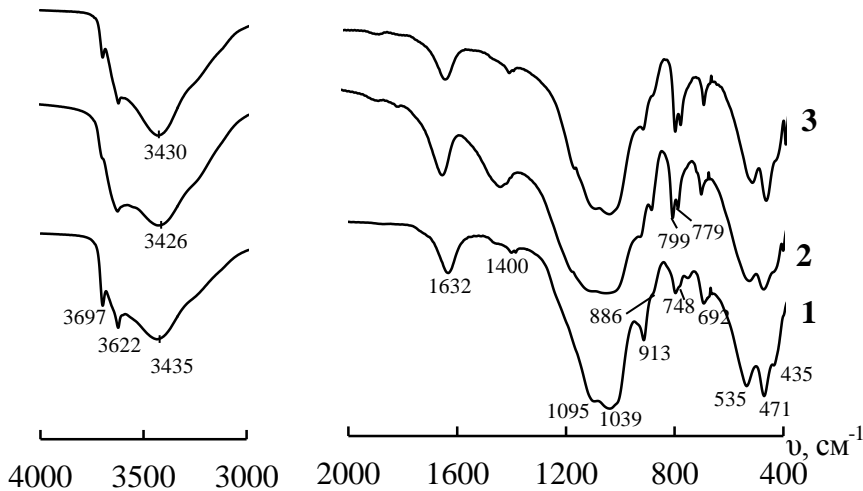


Рис. 2. ІЧ-спектри зразків П-Бент(Г) (1), П-Бент(Д) (2), П-Бент(К) (3).

груп, що відносяться до октаедричної (Al-O) і тетраедричної (Si-O) сіток; спостерігаються деякі відмінності валентних коливань ОН-груп (ν_{OH} , cm^{-1}) в асоційованих молекулах води: П-Бент(Г) (3435) > П-Бент(К) (3430) > П-Бент(Д) (3426).

Визначені адсорбційні властивості відносно Cu(II) та Pd(II) зразків П-Бент(Г) і П-Бент(Д), які істотно відрізняються значенням рН суспензії: 4,88 і 8,97, відповідно. Встановлено, що тип ізотерм адсорбції визначається походженням бентоніту і природою адсорбованих іонів металів. Ізотерми адсорбції Cu(II) та Pd(II) із одноконцентних розчинів $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ і K_2PdCl_4 зразками П-Бент(Г) віднесені до L-типу. У разі П-Бент(Д) адсорбція купруму(II) характеризується ізотермою H-типу; адсорбція Pd(II) відбувається складним чином. Ці особливості обумовлені підвищеним зна-

ІЧ-спектральні дослідження (рис. 2) підтвердили поліфазність зразків бентонітів з трьох родовищ України та показали наявність кальциту також в зразках П-Бент(Г) і П-Бент(К) ($\delta_{\text{CO}_3^{2-}} = 1400 \text{ cm}^{-1}$). Незалежно від походження бентоніту, домінуюча фаза монтморилоніту характеризується однаковими спектральними характеристиками структурних

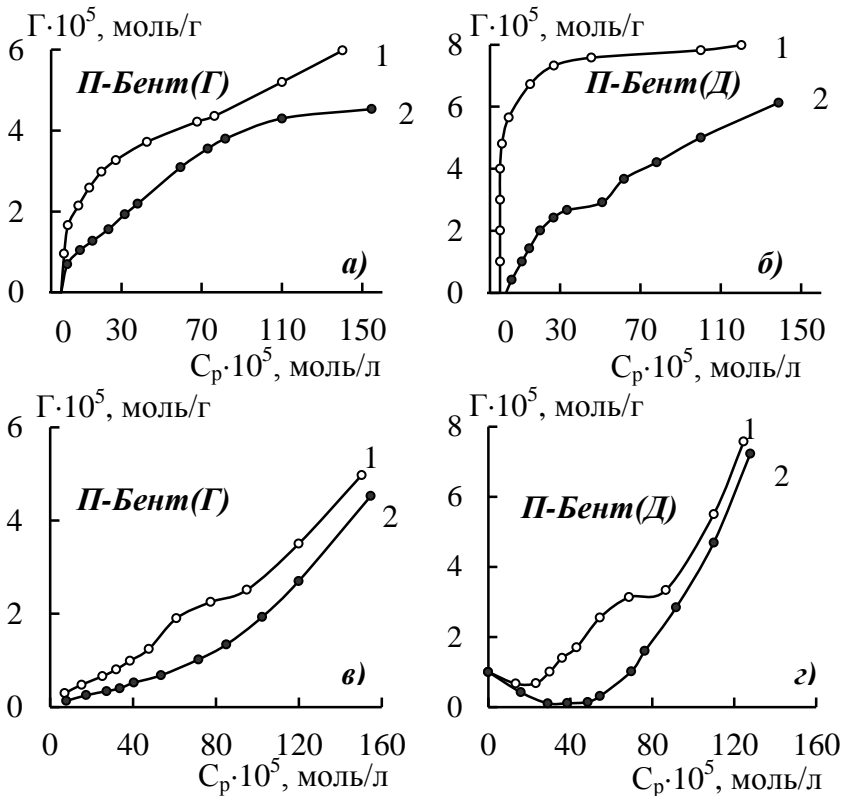


Рис. 3. Ізотерми адсорбції Cu(II) (рис. 3 а, б) та Pd(II) (рис. 3 в, г) зразками П-Бент(Г) та П-Бент(Д) із однокомпонентного Cu(II) (рис. 3 а, б, крива 1), Pd(II) (рис. 3 в, г, крива 1) та двокомпонентних розчинів Cu(II)-Pd(II) при $C_{\text{Pd(II)}} = 2,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 3 а, б, крива 2) та при $C_{\text{Cu(II)}} = 3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 3 в, г, крива 2).

ні ізотерми адсорбції парів води зразками П-Бент, які опрацьовані в координатах лінійного рівняння БЕТ (табл. 2) та отримані наступні результати: ємність моношару (a_m) по воді, параметр C та теплота адсорбції в першому шарі (Q_1) для природних бентонітів змінюються у такій послідовності: П-Бент(Д) > П-Бент(Г) > П-Бент(К); спостерігається кореляція між зростанням термодинамічної активності адсорбованої

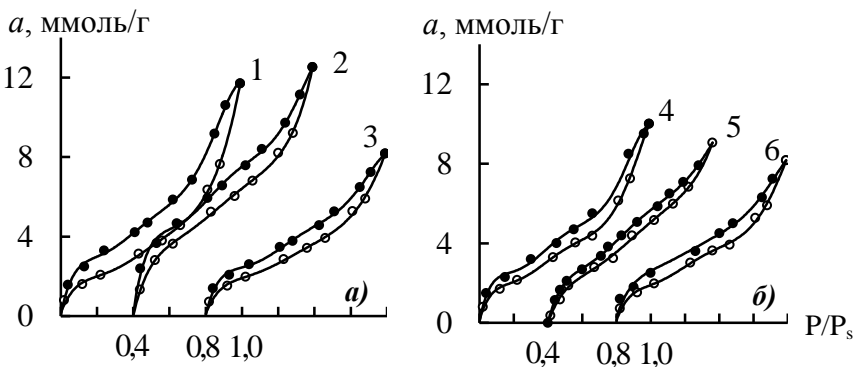


Рис. 4. Ізотерми адсорбції-десорбції парів води зразками природних бентонітів (рис. 4 а) та зразками Pd(II)-Cu(II) /П-Бент (рис. 4 б): 1 – П-Бент(Г); 2 – П-Бент(Д); 3 – П-Бент(К); 4 – Pd(II)-Cu(II) /П-Бент(Г); 5 – Pd(II)-Cu(II) /П-Бент(Д); 6 – Pd(II)-Cu(II) /П-Бент(К).

ченням рН суспензії зразка П-Бент(Д), що впливає на склад комплексних форм купруму(II) і паладію (II). При дослідженні адсорбції Cu(II) і Pd(II) із двокомпонентних розчинів встановлено, що, незалежно від природи бентоніту, адсорбція кожного іону металу знижується в присутності другого іона, що вказує на взаємоконкурентну адсорбцію і неоднорідність адсорбційних центрів. Значення констант Ленгмюра ($K_{\text{Cu}} = 3,66 \cdot 10^4$ і $K_{\text{Pd}} = 2,53 \cdot 10^4$ л/моль), що характеризують спорідненість Cu(II) і Pd(II) , у разі П-Бент(Г) відрізняються не істотно, що пояснює взаємне інгібування адсорбції іонів металів при їх сумісній присутності.

На рис. 4 представлені ізотерми адсорбції-десорбції парів води зразками П-Бент, які опрацьовані в координатах лінійного рівняння БЕТ (табл. 2) та отримані наступні результати: ємність моношару (a_m) по воді, параметр C та теплота адсорбції в першому шарі (Q_1) для природних бентонітів змінюються у такій послідовності: П-Бент(Д) > П-Бент(Г) > П-Бент(К); спостерігається кореляція між зростанням термодинамічної активності адсорбованої води ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) у ряді: П-Бент(Д) < П-Бент(Г) < П-Бент(К) та зменшенням теплоти адсорбції води (Q_1) для відповідних зразків; значення $S_{\text{пит}}(\text{H}_2\text{O}) \gg S_{\text{пит}}(\text{Ar})$. Після нанесення сполук Pd(II) та Cu(II) величина $S_{\text{пит}}$ зменшується. Для композицій Pd(II)-Cu(II) /П-Бент активність води збільшилась з 0,06 до 0,14 тільки у разі носія П-Бент(Д).

Таблиця 2

Структурно-адсорбційні характеристики зразків природних бентонітів і Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі та термодинамічна активність адсорбованої води

Зразок	Константи рівняння БЕТ		Q_1 , Дж/моль	$S_{\text{пит}}$, м ² /г		$a_{\text{H}_2\text{O}}$	
	a_m , ммоль/г	C		БЕТ (H ₂ O)	Ag	$a = 2,0$	$a = 4,0$
						ммоль/г	ммоль/г
П-Бент(Г)	1,96	26,92	8180	127	33	0,19	0,56
П-Бент(Д)	3,11	32,78	8610	202	34	0,06	0,26
П-Бент(К)	1,79	25,81	8080	117	35	0,22	0,67
Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Г)	1,85	14,29	6637	120	-	0,18	0,56
Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д)	2,34	13,09	6422	152	-	0,14	0,46
Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(К)	1,71	15,44	6826	111	-	0,22	0,66

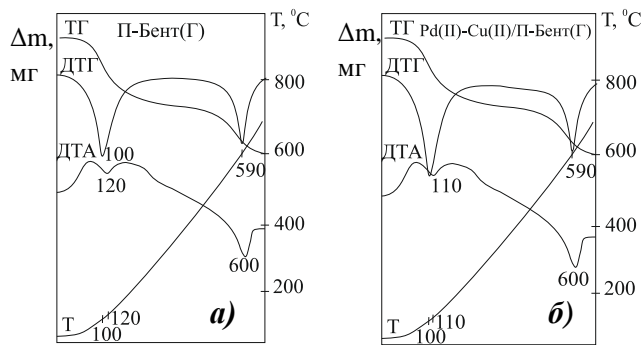


Рис. 5. Дериватограми зразків П-Бент (Г) (рис. 5 а) та Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Г) (рис. 5 б).

Незважаючи на те, що термохімічну поведінку багатьох природних бентонітів вивчено, така інформація практично відсутня для бентонітів, модифікованих різними способами, в тому числі і комплексними сполуками Pd(II) і Cu(II). Як приклад, на рис. 5 представлені дериватограми зразків П-Бент(Г) та Pd(II)-Cu(II)-композицій. На підставі термохімічних досліджень встановлено, що дегідратація поверхні бентонітів відбувається у три стадії: втрата фізично-адсорбованої, міжпакетної води (100 – 300 °С) та дегідроксилювання поверхні (300 – 800 °С). Загальна втрата маси (%) зразками залежить від походження бентоніту та убуває в ряді: П-Бент(Д) (15,2) > П-Бент(Г) (13,0) > П-Бент(К) (10,0). Найбільша втрата маси зразком П-Бент(Д) корелює з висновком про найбільшу для нього базальну відстань $d_{001} = 15,387 \text{ \AA}$ (табл. 1), яка визначається кількістю міжпакетних молекулярних шарів води. Оптимальна температура сушіння каталітичних композицій, до складу яких входять металокомплексні сполуки та носії природного походження, становить 110 °С. Виходячи з отриманих даних, можна зробити висновок, що в зразках на основі Бент(Д) питомий залишковий вміст води є найбільшим, який незначно перевищує ємність моношару (табл. 2). За даними втрати маси в області 300 – 800 °С розраховали вміст поверхневих ОН-груп, який є найбільшим (5,8 ммоль/г) у разі П-Бент(Г). Встановлено, що природні бентоніти різного хімічного та мінералогічного складу значно відрізняються за протолітичними властивостями. Рівноважне значення рН суспензії ($\text{pH}_{\text{ст}}$) змінюється наступним чином: П-Бент(Д) (8,97) > П-Бент(К) (6,21) > П-Бент(Г) (4,88). Це неодмінно впливатиме на склад закріплених металокомплексних сполук, а таким чином на їх активність в редокс-реакціях.

Встановлено, що активність каталітичних композицій $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr/П-Бент}$ в реакції окиснення СО залежить від походження бентоніту та зростає в послідовності: П-Бент(Д) << П-Бент(К) < П-Бент(Г) (рис.6). У разі носіїв П-Бент(К) і

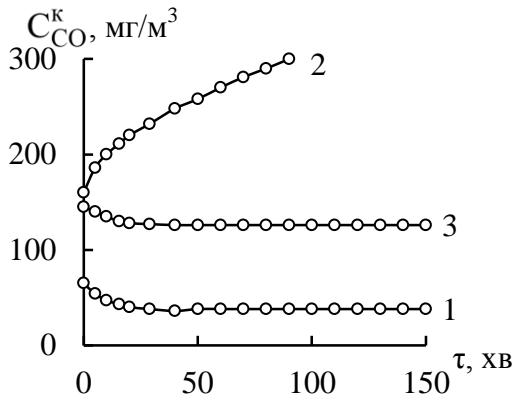


Рис. 6. Зміна C_{CO}^k у часі в реакції окиснення CO киснем в присутності зразків $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/П-Бент$: 1 – П-Бент(Г); 2 – П-Бент(Д); 3 – П-Бент(К) ($C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^n = 300$ мг/м³).

фізико-хімічні та структурні характеристики модифікованих форм бентоніту та Pd(II)-Cu(II)-каталітичних композицій на їх основі. Вплив сукупності властивостей модифікованих зразків (\bar{S}) на активність композицій $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$ досліджено в реакції окиснення монооксиду карбону киснем.

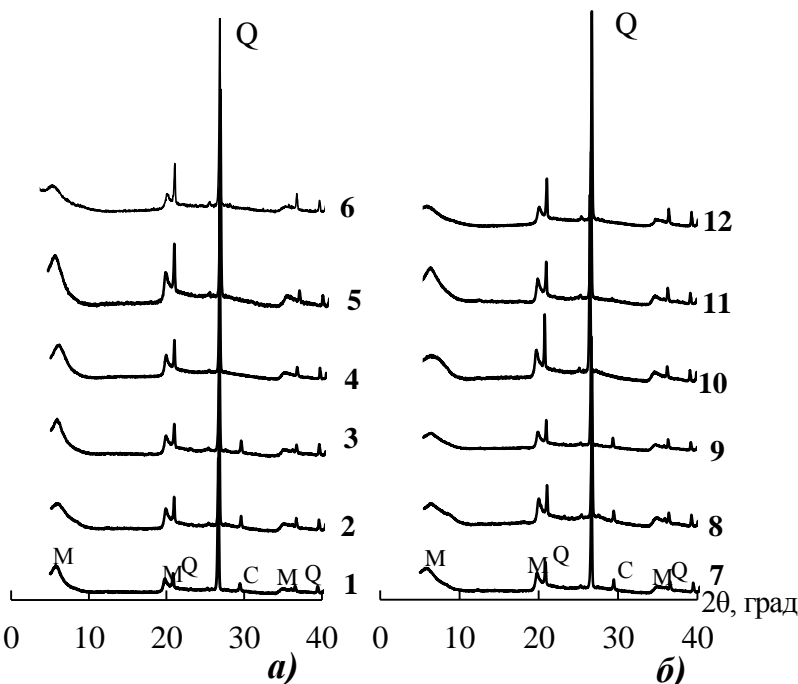


Рис. 7. Дифрактограми зразків П-Бент(Д) (1), 300-Бент(Д) (2), H_2O -Бент(Д) (3), 1Н-Бент(Д)-0,5 (4), 0,5Н-Бент(Д)-1 (5), Al-PILC (6) (рис. 7 а) та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі (рис. 7 б): 7 – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д); 8 – Pd(II)-Cu(II)/300-Бент(Д); 9 – Pd(II)-Cu(II)/ H_2O -Бент(Д); 10 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-0,5; 11 – Pd(II)-Cu(II)/0,5Н-Бент(Д)-1; 12 – Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC.

П-Бент(Г) спостерігається стаціонарний режим реакції, в якому ступінь окиснення CO складає 58 і 87 %, відповідно. Наведено обґрунтування подальшого дослідження умов модифікування (зміна фізико-хімічних властивостей) бентоніту Дашуковського родовища та використання його в якості носія комплексних сполук Pd(II) і Cu(II), каталітично активних в реакціях окиснення CO і SO_2 та розкладання O_3 .

У розділі 4 систематизовані результати дослідження впливу фізичних методів (термічний), хімічних методів (гідротермальний, кислотно-термальний за умови варіювання часу контакту (τ) зразків бентоніту П-Бент(Д) з 1М HNO_3 та варіювання C_{HNO_3} при $\tau = 1$ год.; інтеркаляція Al_{13}) на

На рис. 7 представлені приклади дифрактограм зразків бентоніту після їх модифікування різними способами та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі. У табл. 3 узагальнені результати, які демонструють зміни в структурі всіх зразків після їх модифікування. Зразки 300-Бент(Д) і H_2O -Бент(Д) не змінюють фазовий склад. Для всіх інших модифікованих зразків (М-Бент(Д)) встановлено закономірності зміни фазового складу та характеристик базової фази монтморилоніту. В зразках 1Н-Бент(Д)-0,5 і 0,5Н-Бент(Д)-1 та в наступних за ними після кислотної обробки фаза кальциту відсутня. Відбувається гомогенізація модифікованих зразків за фазовим складом. Найбільш

чутливим до будь-якої дії є перше відбиття (001), яке характеризує базальну відстань в структурі монтморилоніту.

Таблиця 3

Вплив способів модифікування П-Бент(Д) на рентгеноспектральні характеристики та розмір кристалітів фази монтморилоніту

Зразок	$\Delta d, \text{Å}$	D, нм	Зразок	$\Delta d, \text{Å}$	D, нм
П-Бент(Д)	5,787	14	Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д)	4,745	30
300-Бент(Д)	5,347	65	Pd(II)-Cu(II)/300-Бент(Д)	4,970	49
H ₂ O-Бент(Д)	5,446	15	Pd(II)-Cu(II)/H ₂ O-Бент(Д)	4,867	26
1Н-Бент(Д)-0,5	4,771	24	Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-0,5	2,898	56
1Н-Бент(Д)-1	5,115	49	Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-1	3,064	56
1Н-Бент(Д)-3	4,979	56	Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-3	4,173	43
1Н-Бент(Д)-4	5,142	23	Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-4	4,683	52
1Н-Бент(Д)-6	4,722	23	Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-6	4,442	30
0,25Н-Бент(Д)-1	5,482	56	Pd(II)-Cu(II)/0,25Н-Бент(Д)-1	5,239	43
0,5Н-Бент(Д)-1	5,224	33	Pd(II)-Cu(II)/0,5Н-Бент(Д)-1	4,891	49
1Н-Бент(Д)-1	5,115	49	Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-1	3,064	56
3Н-Бент(Д)-1	4,979	39	Pd(II)-Cu(II)/3Н-Бент(Д)-1	3,667	36
6Н-Бент(Д)-1	4,860	39	Pd(II)-Cu(II)/6Н-Бент(Д)-1	2,856	20
Al-PILC	7,754	18	Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC	6,191	19

Встановлено, що величина Δd , різниця між базальною відстанню та товщиною алюмосилікатного пакету, залежить від способу модифікування бентоніту, але загальним як для носіїв, так і композицій Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} є зменшення величини Δd відносно П-Бент(Д), що свідчить про стискування алюмосилікатних пакетів (табл. 3). Незалежно від способу та розроблених умов модифікування зразків кристалічна структура фази Монт не зазнає змін, про що свідчать сталі характеристики відбиття (060) ($d_{060} = 1,500 \text{ Å}$). У разі інтеркаляції катіону Al₁₃ величина Δd як для піларглини Al-PILC, так і для композиції Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC суттєво зростає по відношенню до П-Бент(Д), що вказує на міжшарове розширення. Розмір кристалітів фази Монт (носій та композиції) залежить від способу модифікування бентоніту: для П-Бент(Д), H₂O-Бент(Д) і Al-PILC – найменші значення D, а для зразка 300-Бент(Д) – найбільший розмір кристалітів, для інших зразків – в межах 20 - 56 нм.

ІЧ-спектральні дослідження (рис. 8) підтверджують гомогенізацію зразків за фазовим складом після кислотної обробки та інтеркаляції катіону Al₁₃. Кількість та положення смуг, що характеризують структурні групи Al-Al-OH, Al-Fe³⁺-OH, Si-O-Si та Si-O-Al фази Монт не змінюються, але інтенсивність цих структурних груп, крім Si-O-Si, зменшується у разі кислотної обробки, що свідчить про втрату катіонів Al³⁺ та Fe³⁺. У разі інтеркаляції Al₁₃ згадані смуги зазнають високочастотного зсуву. Закріплення купрум-паладієвого комплексу відбувається не тільки на структурних групах фази Монт, але й на поверхні α -кварцу, аморфного SiO₂ та кальциту у разі його

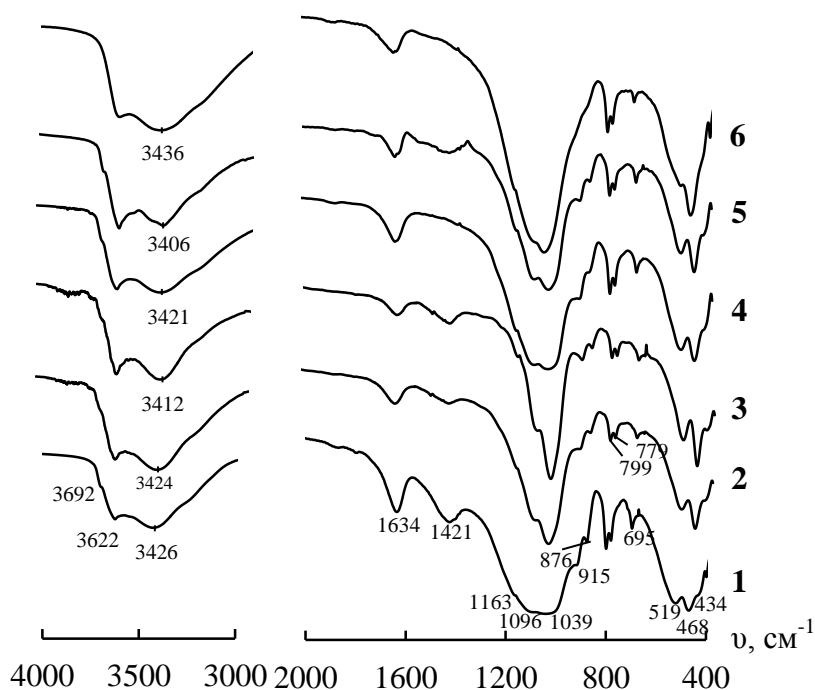


Рис. 8. ІЧ-спектри зразків П-Бент(Д) (1), 300-Бент(Д) (2), H_2O -Бент(Д) (3) 1Н-Бент(Д)-0,5 (4), 0,5Н-Бент(Д)-1 (5), Al-PILC (6).

зниження величини адсорбції зразками Al-PILC та Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC по відношенню до вихідного зразка бентоніту. Петлі гістерезису для модифікованих зразків мають менший розмір, особливо для Al-PILC, та замикаються при значеннях P/P_s більших, ніж для зразка природного бентоніту. Все це вказує на суттєві структурні зміни в інтеркальованих зразках бентоніту. У всіх випадках розраховані параметри рівняння a_m і S (Q_1), а також $S_{\text{пит}}$ (табл. 4). Для зразків $\bar{\text{X}}\text{H}$ -Бент(Д)-1 із збільшенням концентрації HNO_3 адсорбційні параметри зростають, але залишаються меншими, ніж для вихідного зразка П-Бент(Д). Для композицій Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} значення a_m і $S_{\text{пит}}$ менші по відношенню до кожного носія. Вперше для всіх модифікованих зразків Бент(Д) визначено термодинамічну активність адсорбованої води, яку необхідно враховувати при визначенні впливу носія на каталітичну активність композицій.

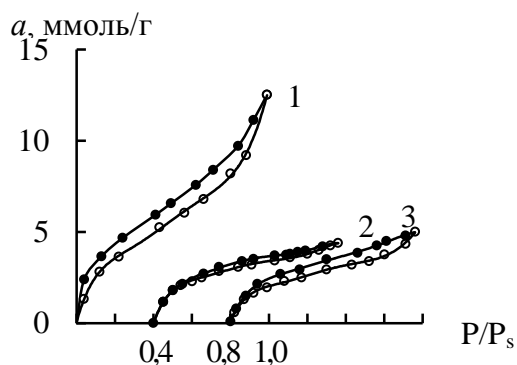


Рис. 9. Ізотерми адсорбції-десорбції парів води зразками: 1 – П-Бент(Д); 2 – Al-PILC; 3 – Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC.

*кожна наступна крива зсунута на 0,4 P/P_s

Встановлено, що способи модифікування бентоніту, крім інтеркаляції Al_{13} (рис. 10), та закріплення сполук Pd(II) і Cu(II) не впливають на механізм дегідратації поверхні. Для каталітичних композицій Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} розраховано питомий вміст води ($m_{\text{пит}}$), що залишається після сушіння їх при 110°C . Величина $m_{\text{пит}}$ залежить від значення температури першого ендоефекту: чим більша T_{M_1} , тим більший залишковий питомий вміст води в каталітичній композиції.

присутності, що викликає нерегулярну зміну інтенсивностей зазначених вище смуг структурних груп монтморилоніту.

Встановлено, що незалежно від способу модифікування зразків П-Бент(Д), крім інтеркаляції Al_{13} , ізомерми адсорбції-десорбції парів води відповідними носіями та Pd(II)-Cu(II)-композиціями на їх основі мають профілі, схожі з вихідними зразками (рис. 4), а початкові ділянки ізоTERM описуються рівнянням BET у лінійній формі. Ізотерми адсорбції-десорбції парів води (рис. 9) вказують на

Структурно-адсорбційні характеристики зразків М-Бент(Д) та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Зразок	a_m , ммоль/г	$S_{\text{питт}}$, м ² /г	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	Зразок	a_m , ммоль/г	$S_{\text{питт}}$, м ² /г	$a_{\text{H}_2\text{O}}$
П-Бент(Д)	3,11	202	0,06	Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д)	2,34	152	0,14
300-Бент(Д)	2,77	180	0,14	Pd(II)-Cu(II)/300-Бент(Д)	2,45	160	0,10
H ₂ O-Бент(Д)	3,40	221	0,10	Pd(II)-Cu(II)/H ₂ O-Бент(Д)	2,76	180	0,12
1Н-Бент(Д)-0,5	3,10	201	0,10	Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-0,5	2,69	175	0,12
1Н-Бент(Д)-1	2,43	158	0,10	Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-1	2,44	159	0,17
1Н-Бент(Д)-3	2,35	153	0,10	Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-3	2,32	151	0,18
1Н-Бент(Д)-4	2,24	146	0,10	Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-4	2,22	144	0,14
1Н-Бент(Д)-6	2,12	138	0,12	Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-6	1,91	124	0,12
0,25Н-Бент(Д)-1	2,20	143	0,11	Pd(II)-Cu(II)/0,25Н-Бент(Д)-1	2,05	133	0,12
0,5Н-Бент(Д)-1	2,32	151	0,09	Pd(II)-Cu(II)/0,5Н-Бент(Д)-1	2,21	144	0,13
1Н-Бент(Д)-1	2,43	158	0,10	Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-1	2,44	159	0,17
3Н-Бент(Д)-1	2,51	163	0,13	Pd(II)-Cu(II)/3Н-Бент(Д)-1	2,31	150	0,20
6Н-Бент(Д)-1	2,78	181	0,12	Pd(II)-Cu(II)/6Н-Бент(Д)-1	2,29	149	0,21
Al-PILC	2,03	132	0,13	Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC	1,71	111	0,19

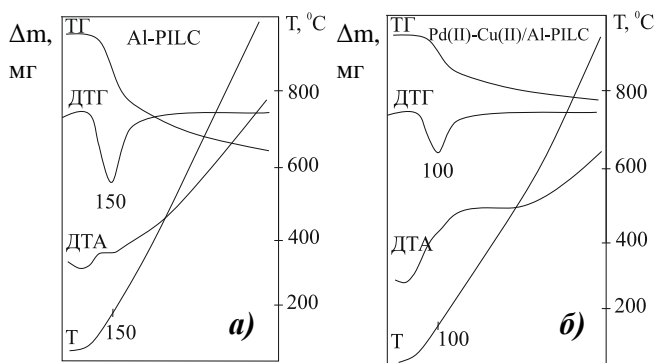
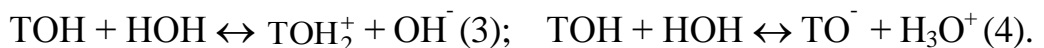


Рис. 10. Дериватограми зразків Al-PILC (рис. 10 а) та Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC (рис. 10 б).

У разі інтеркальованих зразків Al-PILC та Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC спостерігається лише один ендоефект; значення T_{M1} для зразка Al-PILC таке ж саме, як для зразка природного бентоніту; закріплення сполук Pd(II) і Cu(II) приводить до зниження T_{M1} на 50 °C відносно носія. Відсутність другого ендоефекту, який обумовлений дегідроксилуванням поверхні, вказує на те, що всі поверхневі групи бентоніту були задіяні в процесі інтеркаляції Al₁₃.

Вимірювання рН суспензій модифікованих зразків бентоніту (табл. 5) показало, що механізм протолізу (1) – (4) та значення рН суспензії в стаціонарних умовах ($pH_{\text{ст}}$) залежать від природи бентоніту та умов його модифікування.



Примітка: T = Si; Al.

Так, для зразків \bar{X} Н-Бент(Д)-1 рН суспензії убуває від 8,97 (П-Бент(Д)) до 4,91 (6Н-Бент(Д)-1), що впливатиме на склад комплексів Pd(II) та Cu(II), а таким чином на їх активність. Особливістю зразка Al-PILC є відносно низьке значення $pH_{\text{ст}}$ (6,03), яке близьке до $pH_{\text{ст}}$ зразка 1Н-Бент(Д)-6.

Характеристики кислотності поверхні зразків бентонітів

Зразок	pH ₀	pH _{ст}	ΔpH _c
П-Бент(Д)	9,02	8,97	-0,05
300-Бент(Д)	8,67	8,57	-0,10
H ₂ O-Бент(Д)	8,80	8,63	-0,17
1Н-Бент(Д)-0,5	5,05	4,91	-0,14
1Н-Бент(Д)-1	5,18	5,10	-0,08
1Н-Бент(Д)-3	5,21	5,15	-0,06
1Н-Бент(Д)-4	5,51	5,46	-0,05
1Н-Бент(Д)-6	5,70	5,62	-0,08
0,25Н-Бент(Д)-1	8,51	8,31	-0,20
0,5Н-Бент(Д)-1	7,94	7,81	-0,13
1Н-Бент(Д)-1	5,18	5,10	-0,08
3Н-Бент(Д)-1	5,10	5,05	-0,05
6Н-Бент(Д)-1	5,06	4,91	-0,15
Al-PLC	5,71	6,03	0,32

Кінетичні дослідження (рис. 11 а) свідчать про те, що термічна обробка бентоніту (крива 2) не впливає на активність закріплених купрум-паладієвих комплексів: стаціонарний режим реакції не досягається. У разі носія H₂O-Бент(Д) каталітична активність сполук Pd(II) і Cu(II) суттєво змінюється: процес відбувається зі встановленням стаціонарного режиму, в якому ступінь окиснення СО складає 73% ($C_{CO}^K = 80 \text{ мг/м}^3$), тобто процес – істинно каталітичний, але гідротермальна обробка бентоніту недостатня для забезпечення очищення повітря від СО до ГПК. Найбільш дієвим методом зміни фізико-хімічних і структурних характеристик бентоніту є його кислотна обробка. Видно (рис. 11 б, в), що композиції на основі кислотно-

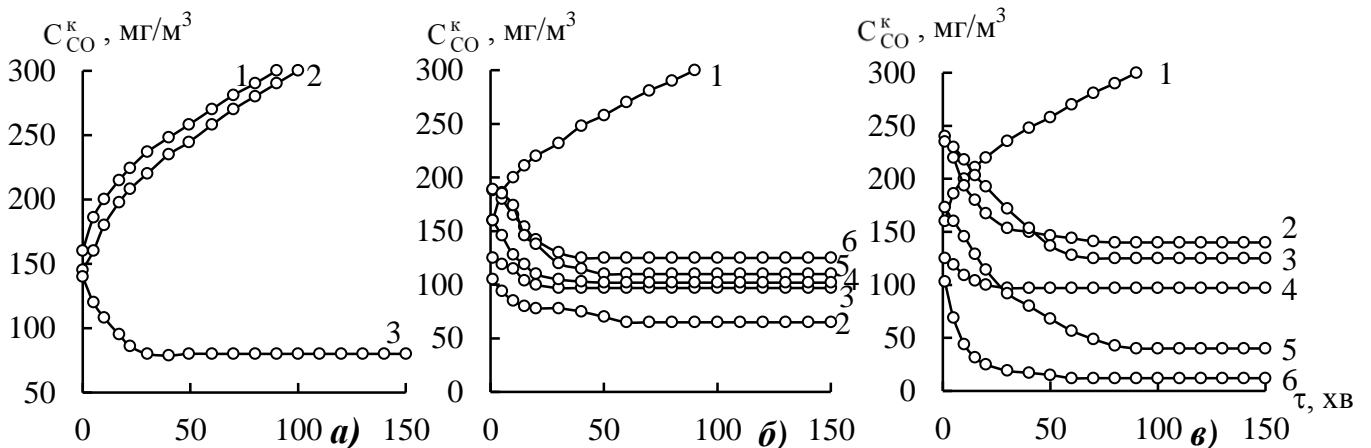


Рис. 11. Зміна C_{CO}^K у часі в реакції окиснення СО киснем в присутності композицій $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$

\bar{S} – 1 – П-Бент(Д); 2 – 300-Бент(Д); 3 – H₂O-Бент(Д) (рис. 11 а); \bar{S} – 1Н-Бент(Д)-τ: 2 – 1Н-Бент(Д)-0,5; 3 – 1Н-Бент(Д)-1; 4 – 1Н-Бент(Д)-3; 5 – 1Н-Бент(Д)-4; 6 – 1Н-Бент(Д)-6 (рис. 11 б); \bar{S} – 1Н-Бент(Д)-1; 2 – 0,25Н-Бент(Д)-1; 3 – 0,5Н-Бент(Д)-1; 4 – 1Н-Бент(Д)-1; 5 – 3Н-Бент(Д)-1; 6 – 6Н-Бент(Д)-1 (рис. 11 в)

($C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^II = 300 \text{ мг/м}^3$).

модифікованих форм бентоніту забезпечують істинно каталітичне окиснення СО киснем. Максимальний каталітичний ефект (рис. 11 б) спостерігається у випадку 1Н-Бент(Д)-0,5, який характеризується мінімальним значенням $pH_{ст}$. Для цього випадку ступінь перетворення СО становить 78 %. Слід зазначити, що зі збільшенням часу контакту бентоніту з 1 М HNO_3 активність каталізаторів змінюється у ряді: П-Бент(Д) \ll 1Н-Бент(Д)-0,5 $>$ 1Н-Бент(Д)-1 $>$ 1Н-Бент(Д)-3 \approx 1Н-Бент(Д)-4 \approx 1Н-Бент(Д)-6. По мірі збільшення концентрації нітратної кислоти, якою модифікували зразки бентоніту, зростають усі кінетичні та стехіометричні параметри реакції. Звертаємо увагу, що тільки зразок $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/6H$ -Бент(Д)-1 при заданих співвідношеннях компонентів композиції забезпечує високу ступінь окиснення СО (96 %), за якою $C_{CO}^k < ГПК_{CO}$ (рис. 11 в).

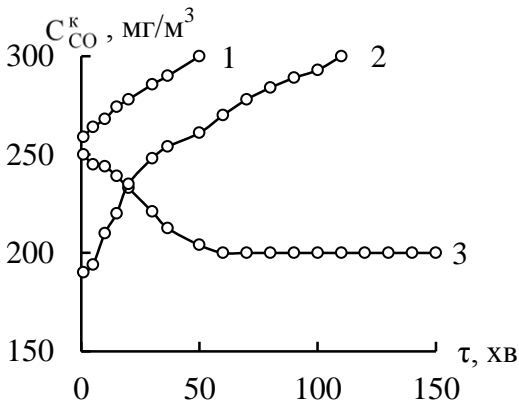


Рис. 12. Зміна C_{CO}^k у часі в реакції окиснення СО киснем в присутності композицій $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$, де \bar{S} = П-Бент(Д) (1), 6Н-Бент(Д)-1 (2), Al-PILC (3) ($C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$, $C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^n = 300$ мг/м³, $m_k = 1$ г).

На рис. 12 представлені результати зміни концентрації СО у часі в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності композицій Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} , де \bar{S} = П-Бент(Д) (1), 6Н-Бент(Д)-1 (2), Al-PILC (3) з масою 1 г. Видно, що модифікація П-Бент(Д) шляхом інтеркаляції Al_{13} сприяє формуванню купрум-паладієвої композиції з високою каталітичною активністю за умови ефективного часу контакту ГПС з каталізатором 0,095 с. У стаціонарному режимі ступінь перетворення СО складає 33%, в той час, коли дві інші композиції не виявили каталітичної активності – стаціонарний режим відсутній, через 50 та 100 хв. $C_{CO}^k = C_{CO}^n$.

У п'ятому розділі обговорюються питання оптимізації складу каталітичних композицій на основі сполук Pd(II), Cu(II), природного та кислотного-модифікованого бентоніту для окиснення СО і SO_2 та розкладання O_3 . Шляхом варіювання $C_{Pd(II)}$, $C_{Cu(II)}$ та C_{Br^-} встановлені наступні закономірності: каталітичне окиснення СО киснем відбувається тільки за умови спільної присутності Pd(II) і Cu(II); залежності, які представлені на рис. 13, свідчать про формування поверхневих комплексів певного складу, відповідальних за реакцію.

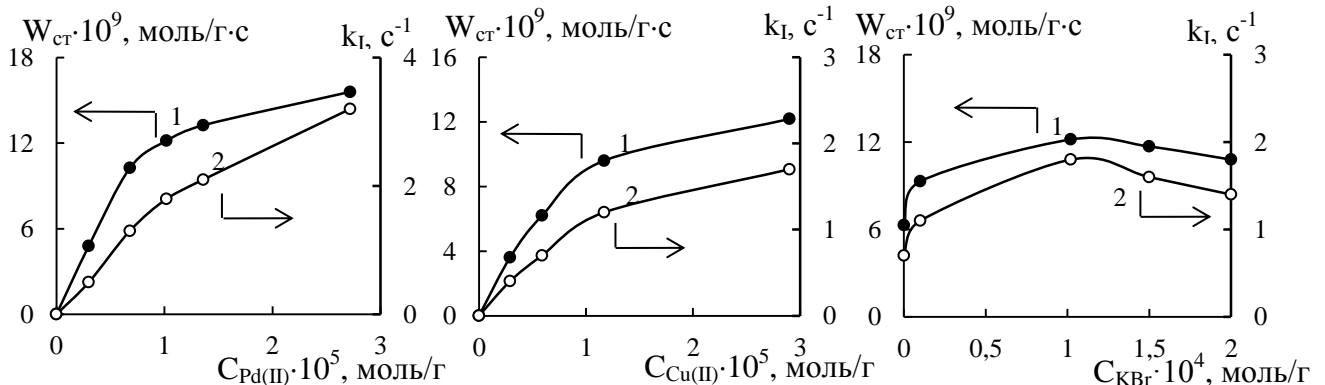
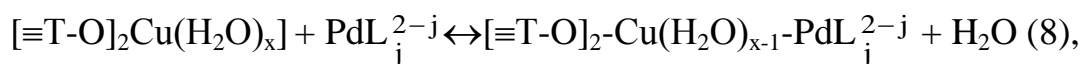
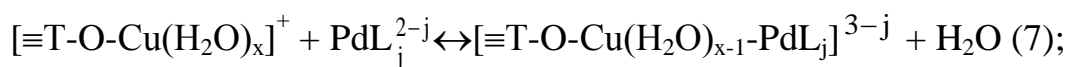
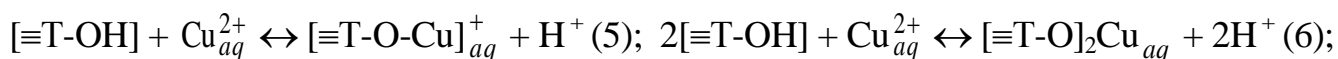


Рис. 13. Залежність $W_{ст}$ (1) і k_L (2) від $C_{Pd(II)}$ (рис. 13 а), $C_{Cu(II)}$ (рис. 13 б) і C_{Br^-} (рис. 13 в) в реакції окиснення СО в присутності композиції $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3H$ -Бент(Д)-1.

На активність купрум-паладієвих комплексів суттєво впливає співвідношення слабких, середньої сили та міцних зв'язків іонів металів з адсорбційними центрами поверхні бентоніту. Запропоновано *кінетичний метод визначення ступеню десорбції паладію(II) та купруму(II)* із зразків $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3H-Бент(Д)-1$ (або $1H-Бент(Д)-1$). Суть методу полягає в зіставленні результатів з окиснення СО киснем в присутності контрольного та модельних зразків з даними по впливу $C_{Pd(II)}$ і $C_{Cu(II)}$ на кінетичні параметри реакції. В модельних зразках здійснювали десорбцію Pd(II) або Cu(II) дистильованою водою (20 °С) та нітратною кислотою (100 °С) (1:1). Розрахунки для цієї експериментальної серії показали, що по відношенню до контрольного зразка $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/1H-Бент(Д)-1$ частка слабких зв'язків паладію(II) з поверхнею носія складає 52 %, а частка слабких зв'язків купруму(II) – 43 %, що забезпечує високу каталітичну активність купрум-паладієвих комплексів. Щодо міцних зв'язків, то вони повністю руйнуються у разі Cu(II), а та частина паладію(II), яка не десорбується навіть нітратною кислотою при 100 °С, мало активна в реакції окиснення СО киснем. По відношенню до контрольного зразка $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3H-Бент(Д)-1$ частка слабо зв'язаного з поверхнею паладію(II) зростає та становить 81 %.

Схема купрум-паладієвого комплексу на кислотно-модифікованій поверхні бентоніту побудована з урахуванням наших узагальнень про механізми утворення моно- та біметальних комплексів:



попередніх результатів про конкурентну адсорбцію Pd(II) і Cu(II) бентонітами (рис. 3), а також результатів оцінки частки слабких і міцних зв'язків цих іонів з поверхнею носія $1H-Бент(Д)-1$ та $3H-Бент(Д)-1$. Оскільки Cu(II) має більшу спорідненість до бентоніту, то реакції (7) і (8) відтворюють формування поверхневих біметальних комплексів $[≡TO-Cu(H_2O)_{x-1}PdL_j]^{3-j}$ та $[≡TO]_2-Cu(H_2O)_{x-1}PdL_{2j}]^{2-j}$, в яких комплексний фрагмент PdL_j через молекули води слабо зв'язаний з поверхневим купрумом(II). Саме такі комплекси характеризується найбільшою активністю в реакції окиснення СО. Але через те, що частка паладію(II) повністю не десорбувалася з поверхні носія $1H-Бент(Д)-1$, не виключається і така реакція $≡TOH + L-PdL_3 \leftrightarrow ≡TOH-PdL_3 + L^{-}$ (9) ($L = Cl^{-}, Br^{-}$), коли поверхнева ОН-група входить до координаційної сфери паладію(II). Як правило, це досить стійкі до дії кислот комплекси, за нашими результатами вони є мало активними в реакції окиснення монооксиду карбону.

Після сушіння при 110 °С Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} -композицій питомий залишковий вміст води близький або перевищує ємність моношару. Згідно з нашими уявленнями такі системи можна розглядати як концентровані розчини. Для комплексного фрагменту PdL_j , слабо зв'язаного через молекулу води з поверхневим Cu(II), характерні рівноваги, які є подібними до таких у розчинах. Такий підхід дає можливість застосовувати УТП $\lg a_{H_2O}/a_{H_3O^{+}} \cdot a_{L^{-}}$, який характеризує вплив активностей води (a_{H_2O}),

іонів водню ($a_{\text{H}_3\text{O}^+}$) та лігандів (a_{L^-}) на положення рівноваги поверхневого комплексоутворення. Графіки залежностей $k_1 = f(\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Br}^-})$ для різних серій експерименту представлені на рис. 14.

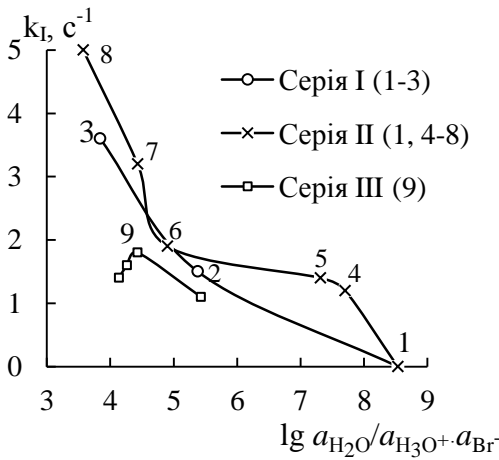
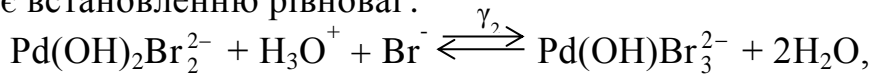


Рис. 14. Вплив співвідношення $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Br}^-}$ на константу окиснення CO киснем у стаціонарному режимі (k_1) в присутності композицій $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/\bar{S}$, \bar{S} : 1 – П-Бент(Д); 2 – П-Бент(К); 3 – П-Бент(Г) (I серія); 4 – 0,25Н-Бент(Д)-1; 5 – 0,5Н-Бент(Д)-1; 6 – 1Н-Бент(Д)-1; 7 – 3Н-Бент(Д)-1; 8 – 6Н-Бент(Д)-1 (II серія) ($C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 2,90 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Br}^-} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г); 9 – варіювання C_{KBr} в композиції $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/3\text{Н-Бент(Д)-1}$ (III серія) ($C_{\text{Pd(II)}} = 1,02 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 2,90 \cdot 10^{-5}$ моль/г).

За результатами аналізу даних для трьох серій (в дисертації наведено аналіз шести серій) встановлено, що найбільша активність каталітичних композицій $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/\bar{S}$ виявляється в області $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Br}^-}$ від 3,60 до 5,40, яка відповідає встановленню рівноваг:



з константами $\gamma_2 = 5,2 \cdot 10^5$, $\gamma_1 = 0,1 \cdot 10^5$.

На відміну від реакції окиснення монооксиду карбону киснем, в реакції розкладання озону беруть участь усі компоненти, що входять до складу композиції, $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/\text{П-Бент(Д)}$ (рис. 15). Носій також безпосередньо розкладає озон і тим самим ініціює цей процес. За умови обраних співвідношень компонентів купрум(II) чинить гальмуючу дію. За даними рис. 15 видно, що за вказаних умов стаціонарне розкладання озону не спостерігається. Суттєво на кінетику реакції впливає варіювання у складі композиції вмісту KBr. Так при $C_{\text{KBr}} = 3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г реакція перебігає зі встановленням стаціонарного режиму (рис. 16), в якому порядок реакції за озоном змінюється по відношенню до початку реакції, що вказує на розкладання озону за радикально-ланцюговим механізмом.

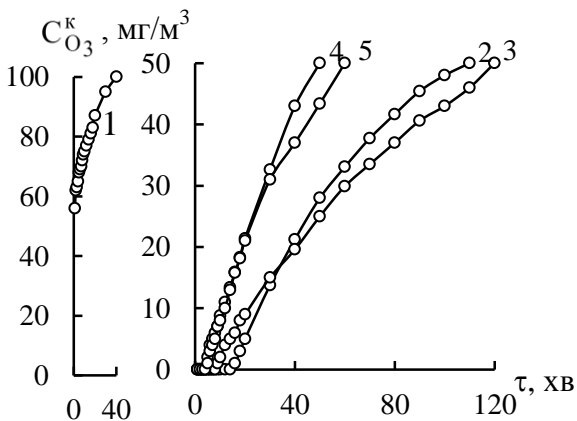


Рис. 15. Зміна $C_{\text{O}_3}^k$ у часі в реакції розкладання озону композиціями: 1 – П-Бент(Д); 2 – KBr/П-Бент(Д); 3 – $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-KBr}/\text{П-Бент(Д)}$; 4 – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/\text{П-Бент(Д)}$; 5 – $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/\text{П-Бент(Д)}$; ($C_{\text{Pd(II)}} = 1,02 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 0,59 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KBr}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{\text{O}_3}^k = 100$ мг/м³).

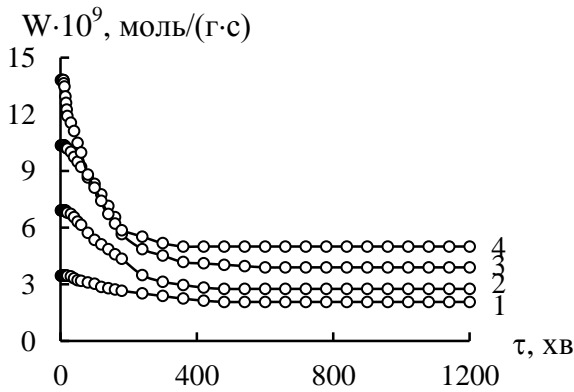


Рис. 16. Зміна швидкості реакції у часі при розкладанні озону в присутності композицій $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/П-Бент(Д)$ при різних $C_{O_3}^n$ (мг/м³) в ОПС: 1 – 100; 2 – 200; 3 – 300; 4 – 400 ($C_{Pd(II)} = 1,02 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 0,59 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г).

Представлені на рис. 17 кінетичні дані свідчать про наступне. *Природний бентоніт* (крива 1) безпосередньо поглинає SO_2 . Монометальні композиції $CuCl_2/П-Бент(Д)$ (крива 2) та $K_2PdCl_4/П-Бент(Д)$ (крива 3) не виявили каталітичні властивості в реакції окиснення діоксиду сульфуру киснем. За умови їх сумісної дії при $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$, $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г спостерігається синергічний ефект (крива 4), який супроводжується встановленням стаціонарного режиму реакції та збільшенням часу захисної дії на початку реакції до 140 хв. Час захисної дії композиції $K_2PdCl_4-CuCl_2/П-Бент(Д)$ суттєво скорчується (до 10 – 15 хв.) після введення до її складу KBr (крива 5), або KI (крива 6) в кількості $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/г, але стаціонарний режим зберігається і в присутності Γ -іонів ступінь перетворення SO_2 (43 %) більший, ніж в присутності бромід-іонів (35 %).

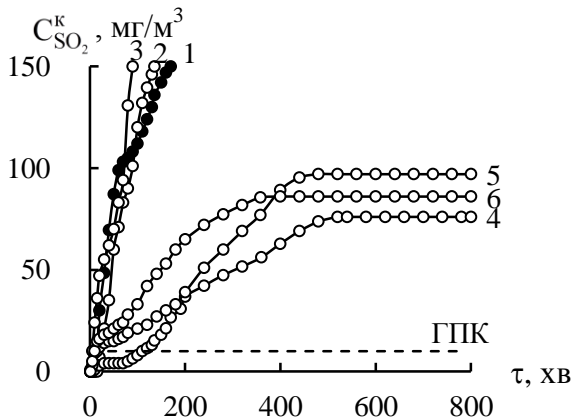


Рис. 17. Зміна $C_{SO_2}^k$ у часі в реакції окиснення діоксиду сульфуру киснем в присутності композицій: 1 – $П-Бент(Д)$ (\bar{S}); 2 – $CuCl_2/\bar{S}$; 3 – K_2PdCl_4/\bar{S} ; 4 – $K_2PdCl_4-CuCl_2/\bar{S}$; 5 – $K_2PdCl_4-CuCl_2-KBr/П-Бент(Д)$; 6 – $K_2PdCl_4-CuCl_2-KI/П-Бент(Д)$ ($C_{CuCl_2} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{K_2PdCl_4} = 2,72 \cdot 10^{-5}$, $C_{KHal} = 1,0 \cdot 10^{-5}$, моль/г; $C_{SO_2}^n = 150$ мг/м³).

Таким чином, каталітичні композиції, базовими компонентами, яких є палладій(II) і купрум(II), можуть бути використані для очищення повітря від CO , O_3 і SO_2 . У тому випадку, коли газ-токсикант (O_3 і SO_2) взаємодіє з бентонітом, попередня активація носія не потрібна.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розв'язані актуальні теоретичні та практичні задачі: зібрані властивості вітчизняних бентонітів Горбського, Кіровоградського та Дашуковського родовищ і на прикладі останнього розроблені методи керованої зміни властивостей; запропоновано узагальнюючий термодинамічний параметр, який враховує структурно-адсорбційні та фізико-хімічні властивості різних форм бентоніту та їх вплив на каталітичну активність купрум-палладієвих комплексів в реакції окиснення CO ; розроблені нові каталітичні композиції для використання в протипогазових фільтрах у засобах індивідуального захисту органів дихання від CO , SO_2 та O_3 .

1. Встановлено, що вихідні зразки природних бентонітів з трьох родовищ України мають відмінні структурні, структурно-адсорбційні та фізико-хімічні властивості, сукупність яких обумовлює зростання каталітичної активності поверхневих купрум-паладієвих комплексів в реакції окиснення монооксиду карбону у такій послідовності: П-Бент(Д) \ll П-Бент(К) $<$ П-Бент(Г).

2. Незалежно від умов модифікування зразків кристалічна структура фази Монт не зазнає змін, але відбувається стискування алюмосилікатних шарів як для носіїв, так і для композицій Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} (\bar{S} – різні форми бентоніту). У разі інтеркаляції катіону Al₁₃ в пілар-глині та композиції Pd(II)-Cu(II)/Al-PIIC встановлено міжшарове розширення. Найбільш дієвим способом зміни властивостей бентоніту є кислотно-термальний та інтеркаляція полігідроксокатіону Al₁₃.

3. Доведено, що при модифікуванні бентоніту кислотою, полігідроксокатіоном Al₁₃ та сполуками Pd(II) і Cu(II) термодинамічна активність адсорбованої води відносно природного зразка бентоніту збільшується. Виходячи із значень рН суспензій, можна вважати, що в зразках \bar{X} Н-Бент(Д)-1 ($\bar{X} = 1, 3, 6$) та в пілар-глині (Al-PIIC) переважають бренстедівські кислотні центри середньої сили ($pK_a \approx 5,2$).

4. Встановлено, що способи модифікування бентоніту, крім інтеркаляції Al₁₃, та закріплення сполук Pd(II) і Cu(II) не впливають на механізм дегідратації та дегідроксилювання поверхні. Для каталітичних композицій Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} питомий вміст води, що залишається після сушіння їх при 110 °С, збільшується зі зростанням температури першого ендоефекту.

5. Доведено, що активність каталітичних композицій K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/ \bar{S} в реакції окиснення монооксиду карбону залежить від способу його модифікування. Композиція Pd(II)-Cu(II)/6Н-Бент(Д)-1 при заданих співвідношеннях компонентів забезпечує високу ступінь перетворення СО (96 %), за якою $C_{CO}^K < ГПК_{CO}$.

6. Встановлено, що в реакції окиснення СО киснем найбільшу активність виявляють біметальні комплекси складу $[\equiv TO-Cu(H_2O)_{x-1}Pd(OH)Br_3]^-$ або $[(\equiv TO)_2-Cu(H_2O)_{x-1}Pd(OH)Br_3]^{2-}$, в яких комплексний фрагмент Pd(II) слабо зв'язаний через молекулу води з поверхневим Cu(II). Регулювання складу координаційної сфери Pd(II) відбувається за рахунок зміни узагальнюючого термодинамічного параметру $\lg a_{H_2O}/a_{H_3O^+} \cdot a_{Br^-}$ (УТП), який визначається природою носія. За результатами аналізу даних для шести серій встановлено, що найбільша активність каталітичних композицій K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/ \bar{S} виявляється в області значень УТП від 3,60 до 5,40.

7. Каталітичні композиції на основі природних та модифікованих форм бентоніту, базовими компонентами яких є паладій(II) і купрум(II), можуть бути використані для очищення повітря від СО, О₃ і SO₂. У тому випадку, коли газ-токсикант (О₃ і SO₂) взаємодіє з бентонітом, попередня активація носія не потрібна. В реакціях окиснення СО і SO₂ паладій(II) і купрум(II) виявляють синергічний ефект, а в реакції розкладання озону Cu(II) виявляє гальмуючу дію.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Ракитская Т. Л., Киосе Т. А., Джига А. М., Топоров С. В. ИК-спектральное исследование структуры и фазового состава бентонитов Украины.

Вісник ОНУ. Хімія. 2012. Т. 17, № 1. С. 13-19. *Здобувачем отримані ІЧ-спектри та узагальнені літературні дані; оброблені результати дослідження.*

2. Rakitskaya T. L., Kiose T. A., **Zryutina¹* A. M.**, Gladyshevskii R. E., Truba A. S., Vasylechko V. O., Demchenko P. Yu., Gryschouk G. V., Volkova V. Ya. Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)-Cu(II) complexes for low-temperature carbon monoxide oxidation. *Solid State Phenomena.* 2013. Vol. 200. P. 299-304. *Здобувачем досліджено кінетику реакції, оброблені результати дослідження.*

3. Ракитская Т. Л., Киосе Т. А., Эннан А. А., Волкова В. Я., **Джигга А. М.**, Голубчик К. О. Состояние и перспективы разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода респираторного назначения I. Металлические катализаторы. *Вісник ОНУ. Хімія.* 2013. Т. 18, № 2. С. 5-15. *Здобувачем здійснено пошук та обробку літературних даних.*

4. Ракитская Т. Л., Киосе Т. А., Эннан А. А., **Джигга А. М.**, Волкова В. Я., Голубчик К. О. Состояние и перспективы разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода респираторного назначения. III. Нанесенные металло-комплексные катализаторы. *Вестник ОНУ. Химия.* 2013. Т. 18, № 4. С. 5-12. *Здобувачем здійснено пошук та обробку літературних даних.*

5. Rakitskaya T. L., Kiose T. A., Oleksenko L. P., **Djiga A. M.**, Volkova V. Y. Thermochemical and catalytic properties of modified bentonites. *Chemistry, physics and technology of surface.* 2015. Vol. 6, N. 2. P. 196-202. *Здобувачем здійснено обробку термогравіметричних даних, досліджено каталітичні властивості різних форм бентоніту; підготовлені матеріали до друку.*

6. Rakitskaya T. L., Vasylechko V. O., Kiose T. A., Gryschouk G. V., **Dzhiga A. M.** Catalytic activity of Pd(II) and Cu(II) complexes anchored with natural and pre-modified bentonite on the oxidation of carbon monoxide. *Chemistry of metals and alloys.* 2015. Vol.8, N.1-2. P. 32-38. *Здобувачем досліджено кінетику окиснення монооксиду карбону в присутності каталітичних композицій на різних формах бентоніту; підготовлені матеріали до друку.*

7. Rakyts'ka 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. *Adsorption Science and Technology.* 2017. Vol. 35, N. 5-6. P. 482-489. *Здобувачем досліджено адсорбцію Pd(II) та Cu(II) бентонітами та оброблені результати; здійснено пошук літературних даних.*

8. Ракитська Т. Л., **Джигга Г. М.**, Киосе Т. О. Адсорбційні та фізико-хімічні властивості природних та модифікованих форм монтморилоніту. *Вісник ОНУ. Хімія.* 2017. Т. 22, № 1. – С. 38-54. *Здобувачем узагальнені результати дослідження адсорбції парів води та зіставлені з літературними даними.*

9. Ракитська Т. Л., **Джигга Г. М.**, Труба А. С. Композиції на основі сполук палладію(II), купрум(II), галогенід-іонів та бентоніту для розкладання озону. *Вісник ОНУ. Хімія.* 2017. Т. 22, № 2. С. 6-14. *Здобувачем вивчено кінетику розкладання озону; оформлена стаття до друку.*

10. 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

¹ Zryutina* – дівоче прізвище Джиги

aluminosilicates for the low-temperature sulfur dioxide oxidation with air oxygen. *Acta Physica Polonica A*. 2017. Vol. 133, N. 4, P. 1074-1078. Здобувачем вивчено кінетику окиснення SO_2 киснем в присутності Pd(II)-Cu(II)-композицій на природному бентоніті.

В матеріалах, що опубліковані в тезах, автор брав участь у постановці задач дослідження та обговоренні результатів. Підготовку до наукових доповідей та публікацію тез проведено ним самотійно.

11. Rakitskaya T. L., Kiose T. A., **Zryutina A. M.**, Gladyshevskii R. E., Truba A. S., Vasylechko V. O., Demchenko P. Yu., Gryshchouk G. V., Volkova V. Ya. Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)-Cu(II) complexes for low-temperature carbon monoxide oxidation. *International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering*. Lviv. 2012. P. 297-298.

12. Rakyts'ka T. L., Gladyshevskii R. E., Kiose T. O., **Zryutina G. M.**, Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Demchenko P. Yu. Prospect in the use of Ukrainian bentonites as supports for metal-complex catalysts. *Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application: 13th Polish-Ukrain. Symp.* Kiev. 2012. P. 110.

13. Rakitskaya T. L., Oleksenko L. P., Kiose T. A., **Dzhiga A. M.**, Volkova V. Ya. Thermochemical properties of natural and chemically modified bentonites. *International Conference «Modern Problems of Surface Chemistry»*. Kyiv. 2014. P. 37.

14. Ракитська Т. Л., Василечко В. О., Кіосе Т. О., Гришук Г. В., **Джигга Г. М.** Каталітична активність Cu(II)-Pd(II)-комплексів, закріплених на природному та модифікованому бентоніті, в реакції окиснення монооксиду карбону. *Львівські хімічні читання : XV наук. конф.* Львів. 2015. С. У39.

15. Ракитська Т. Л., **Джигга Г. М.**, Труба А. С., Кіосе Т. О., Нагаєвська Г. В. Модифіковані іонами Pd(II) та Cu(II) природні бентоніти в реакціях окиснення монооксиду вуглецю та розкладу озону. *III Міжнар. наук.-практ. конф. «Сучасні ресурсозберігаючі технології. Проблеми і перспективи»*. Одеса. 2015. С. 68.

16. **Джигга А. М.** Каталитические свойства композиций на основе природного и кислотно-модифицированного бентонита в реакции разложения озона. *VI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых с химии и химической технологии*. Киев. 2016. С. 43.

17. Rakyts'ka T. L., Vasylechko V. O., Kiose T. O., **Dzhiga G. M.**, Gryshchouk G. V., Volkova V. Y. Some features of Pd(II) and Cu(II) adsorption with bentonites and activity of bentonite based catalysts in the reaction of carbon monoxide oxidation. *15th Ukrainian-Polish Symposium Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications simultaneously with 2nd NANOBIOMAT Conference Nanostructured Biocompatible Bioactive Materials*. Lviv. 2016. P. 131.

18. Truba A. S., **Dzhyga G. M.**, Rakyts'ka T. L., Nagaevs'ka A. V., Volkova V. Y. Bentonite modified with ions of transition metals in the reaction of ozone decomposition. *15th Ukrainian-Polish Symposium Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications simultaneously with 2nd NANOBIOMAT Conference Nanostructured Biocompatible Bioactive Materials*. Lviv. 2016. P. 175.

19. **Джигга Г. М.**, Шевченко Т. В. Захисні властивості полікомпонентних композицій на основі природного та модифікованого бентоніту в реакції розкладання озону.

Десята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення». Вінниця. 2017. С. 82.

20. Труба А. С., **Джигга Г. М.**, Ракитська Т. Л., Нагаєвська Г. В. Кінетика розкладання озону вихідним та регенованими каталізаторами складу CoCl_2 /Бентоніт. *Львівські хімічні читання : XVI наукова конференція.* Львів. 2017. С. Н38.

21. **Джигга Г. М.** Каталітичні композиції на основі Pd(II), Cu(II) та бентоніту для окиснення монооксиду вуглецю та розкладання озону. *XIX наукова молодіжної конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії».* Одеса. 2017. С. 13.

22. Патент України на корисну модель UA 111208 Україна, МПК В 01 J 23/44 Спосіб отримання каталізатора для очистки повітря від оксиду вуглецю. Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., **Джигга Г.М.** № u201602883; заявл. 22.03.2016; опубл. 10.11.2016, Бюл. №.21. *Здобувачем проведені випробування зразків каталізаторів, отриманих різними способами.*

23. ІЧ-спектральні дослідження природних сорбентів та металокомплексних каталізаторів на їх основі: Методичні вказівки для студентів хімічного факультету за спеціальністю 102 «Хімія». Уклад.: Т. Л. Ракитська, Т. О. Кіосе, А. С. Труба, **Г. М. Джигга.** Одеса : Удача, 2016. 21 с. *Здобувачем узагальнені літературні дані; оброблені результати дослідження; підготовлені матеріали до друку.*

АНОТАЦІЯ

Джигга Г. М. Модифіковані сполуками Pd(II) та Cu(II) бентоніти в реакціях окиснення монооксиду карбону, діоксиду сульфуру та розкладання озону. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, Одеса, Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського Національної академії наук України, Одеса, 2018.

У дисертаційній роботі розв'язані актуальні теоретичні та практичні задачі: з'ясовані властивості вітчизняних бентонітів Горбського (П-Бент(Г)), Кіровоградського (П-Бент(К)) та Дашуковського (П-Бент(Д)) родовищ і на прикладі останнього розроблені фізичні та хімічні методи ціленаправленого регулювання фізико-хімічних та структурних характеристик П-Бент(Д), серед яких термічний (300-Бент(Д)), гідротермальний (H_2O -Бент(Д)), кислотно-термальний за умови варіювання часу контакту (τ) зразків бентоніту з 1М HNO_3 (1Н-Бент(Д)- τ) та концентрації HNO_3 від 0,25 до 6 моль/л при $\tau = 1$ год. ($\bar{\text{X}}\text{H}$ -Бент(Д)-1), а також інтеркаляція полігідроксокатіону алюмінію Al_{13} (Al-PILC). Найбільш дієвими способами є кислотно-термальний та інтеркаляція полігідроксокатіону Al_{13} . Незалежно від способу та розроблених умов модифікування зразків кристалічна структура фази монтморилоніту не зазнає змін, але відбувається стикування алюмосилікатних шарів як для носіїв, так і для композицій Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{\text{S}}$ ($\bar{\text{S}}$ – різні форми бентоніту). У разі інтеркаляції катіону Al_{13} в пілар-глині та композиції Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC встановлено міжшарове розширення. Встановлені закономірності зміни структурних параметрів (a_m , C) і $S_{\text{пит}}$; термохімічних властивостей, термодинамічної активності адсорбованої води ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) та рН суспензії для природних та модифікованих різними способами бентонітів. Регулювання складу поверхневих

купрум-паладієвих комплексів відбувається за рахунок зміни співвідношення термодинамічних параметрів $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Br}^-}$, які визначаються природою носія.

Встановлено, що активність каталітичних композицій $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr}/\bar{\text{S}}$ в реакції окиснення монооксиду карбону залежить від походження та способу модифікування бентоніту. Отримані наступні ряди активності закріплених на носіях ($\bar{\text{S}}$) купрум-паладієвих комплексів відносно П-Бент(Д): П-Бент(Д) \ll П-Бент(К) $<$ П-Бент(Г); П-Бент(Д) \approx 300-Бент(Д) \ll H_2O -Бент(Д); П-Бент(Д) \ll 1Н-Бент(Д)-0,5 $>$ 1Н-Бент(Д)-1 $>$ 1Н-Бент(Д)-3 \approx 1Н-Бент(Д)-4 \approx 1Н-Бент(Д)-6; П-Бент(Д) \ll 0,25Н-Бент(Д)-1 $<$ 0,5Н-Бент(Д)-1 $<$ 1Н-Бент(Д)-1 $<$ 3Н-Бент(Д)-1 $<$ 6Н-Бент(Д)-1. Доведено, що тільки композиція Pd(II)-Cu(II)/6Н-Бент(Д)-1 при заданих співвідношеннях компонентів забезпечує високу ступінь перетворення CO (96 %), за якою $\text{C}_{\text{CO}}^{\text{к}} < \text{ГПК}_{\text{CO}} (20 \text{ мг/м}^3)$.

Розроблена фізико-хімічна модель вибору природних та модифікованих бентонітів в якості носіїв комплексних сполук Pd(II) і Cu(II), що виявляють каталітичні властивості в реакціях низькотемпературного (температура навколишнього середовища) окиснення CO, SO₂ і розкладання O₃.

Запропоновано спосіб виготовлення каталізатора низькотемпературного окиснення монооксиду карбону КНО-CO/6Н-Бент-1 для використання в патронах респіраторів типу «Платан» (ТУ У 28.2-01530125-038:2015). На каталізатор розкладання озону КН-O₃/П-Бент розроблено проект Технічних умов.

Впроваджено в учбовий процес методичні вказівки «ІЧ-спектральні дослідження природних сорбентів та металокомплексних каталізаторів на їх основі» для студентів вищих навчальних закладів.

Ключові слова: бентоніти, паладій(II), купрум(II), каталітична активність, окиснення монооксиду карбону та діоксиду сульфуру, розкладання озону, каталізатори.

АННОТАЦІЯ

Джигя А. М. Модифицированные соединениями Pd(II) и Cu(II) бентониты в реакциях окисления монооксида углерода, диоксида серы и разложения озона. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. – Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, Одесса, Физико-химический институт им. А. В. Богатского Национальной академии наук Украины, Одесса, 2018.

В диссертационной работе решены актуальные и практические задачи: сопоставлены свойства отечественных бентонитов Горбского (П-Бент(Г)), Кировоградского (П-Бент(К)) и Дашуковского (П-Бент(Д)) месторождений и на примере последнего разработаны физические и химические методы целенаправленного регулирования физико-химических и структурных характеристик П-Бент(Д), среди которых термический (300-Бент(Д)), гидротермальный (H₂O-Бент(Д)), кислотно-термальный при условии варьирования времени контакта (τ) образцов бентонита с 1М HNO₃ (1Н-Бент(Д)- τ) и концентрации HNO₃ от 0,25 до 6 моль/л при $\tau = 1$ час (ХН-Бент(Д)-1), а также интеркаляция полигидроксокаатиона алюминия Al₁₃ (Al-PIIC).

Наиболее действенными способами являются кислотно-термальный и интеркаляция полигидроксокаатиона Al₁₃. Независимо от способа и разработанных усло-

вий модифицирования образцов кристаллическая структура фазы монтмориллонита не претерпевает изменений, но происходит сжатие алюмосиликатных слоев как для носителей, так и для композиций Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} (\bar{S} – различные формы бентонита). В случае интеркаляции катиона Al₁₃ в пиллар-глине и композиции Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC наблюдается межслоевое расширение. Установлены закономерности изменения структурных параметров (a_m , C) и $S_{уд}$; термодинамической активности адсорбированной воды (a_{H_2O}) и pH суспензии для природных и модифицированных различными способами бентонитов. Регулирование состава поверхностных медно-палладиевых комплексов происходит за счет изменения соотношения термодинамических параметров $\lg a_{H_2O}/a_{H_3O^+} \cdot a_{Br^-}$, которые определяются природой носителя.

Установлено, что активность каталитических композиций K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/ \bar{S} в реакции окисления монооксида углерода зависит от происхождения и способа модифицирования бентонита. Получены следующие ряды активности закрепленных на носителях (\bar{S}) медно-палладиевых комплексов относительно П-Бент(Д): П-Бент(Д) << П-Бент(К) < П-Бент(Г); П-Бент(Д) ≈ 300-Бент(Д) << H₂O-Бент(Д); П-Бент(Д) << 1Н-Бент(Д)-0,5 > 1Н-Бент(Д)-1 > 1Н-Бент(Д)-3 ≈ 1Н-Бент(Д)-4 ≈ 1Н-Бент(Д)-6; П-Бент(Д) << 0,25Н-Бент(Д)-1 < 0,5Н-Бент(Д)-1 < 1Н-Бент(Д)-1 < 3Н-Бент(Д)-1 < 6Н-Бент(Д)-1. Доказано, что только композиция Pd(II)-Cu(II)/6Н-Бент(Д)-1 при заданных соотношениях компонентов обеспечивает высокую степень превращения СО (96%), при этом $C_{CO}^k < ГПК_{CO}$ (20 мг/м³).

Разработана физико-химическая модель выбора природных и модифицированных бентонитов в качестве носителей комплексных соединений Pd(II) и Cu(II), которые проявляют каталитические свойства в реакциях низкотемпературного (температура окружающей среды) окисления СО, SO₂ и разложения O₃.

Предложен способ получения катализатора низкотемпературного окисления монооксида углерода КНО-СО/6Н-Бент-1 для использования в патронных респираторах «Платан» (ТУ У 28.2-01530125-038: 2015). На катализатор разложения озона КН-О₃/П-Бент разработан проект технических условий.

Внедрены в учебный процесс методические указания «ИК-спектральные исследования природных сорбентов и металлокомплексных катализаторов на их основе» для студентов высших учебных заведений.

Ключевые слова: бентониты, палладий(II), медь(II), каталитическая активность, окисление монооксида углерода и диоксида серы, разложение озона, катализаторы.

SUMMARY

Dzhyga G.M. Bentonites modified with Pd(II) and Cu(II) compounds in the reactions of carbon monoxide and sulfur dioxide oxidation and ozone decomposition. – Manuscript.

Thesis for a candidate degree in chemistry specialty 02.00.01 – Inorganic Chemistry. – Odessa I.I. Mechnikov National University, Odessa, A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the Ukrainian National Academy, Odessa, 2018.

The dissertation work has accomplished some actual theoretical and practical tasks: the properties of bentonites from three different Ukrainian deposits (Gorbskyi

(N-Bent(G)), Kirovogradskiyi (N-Bent(K)), and Dashukovskiyi (N-Bent(D)) were compared and the latter, i.e. N-Bent(D), has been used in order to demonstrate some methods of purposeful regulation of its physicochemical and structural-adsorption parameters. These methods included calcination at 300 °C (300-Bent(D)), boiling in distilled water (H₂O-Bent(D)), boiling in 1 M HNO₃ over different time periods (τ) (1H-Bent(D)- τ) or at different HNO₃ concentrations (from 0.25 to 6.0 mol/L) and $\tau = 1$ h (\bar{X} H-Bent(D)-1), and intercalation of aluminum polyhydroxy cation, Al₁₃ (Al-PILC). The most efficient methods are boiling in nitric acid and intercalation of Al₁₃. The crystalline structure of the montmorillonite phase did not change regardless of a method and conditions of the bentonite modification, however, some constriction of aluminosilicate layers occurred in both \bar{S} (\bar{S} – different forms of bentonite used as supports) and Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} compositions. The intercalation of Al₁₃ cations resulted in the interlayer expansion in both pillar clays (PILCs) and Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC compositions. The regularities of changing structural parameters (a_m , C) and S_{sp} , thermochemical properties, thermodynamic activity of adsorbed water (a_{H_2O}), and pH of water suspensions have been found for natural bentonites and their differentially modified forms. Compositions of surface copper-palladium complexes can be regulated by certain changes in the ratio of thermodynamic parameters, i.e. $\lg a_{H_2O}/a_{H_3O^+} \cdot a_{Br^-}$. The thermodynamic parameters depend on the nature of a support.

Catalytic activities of the K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/N-Bent compositions in the reaction of CO oxidation have been found to depend on the bentonite origin and the method of its modification. The following orders of activity of all Cu(II)-Pd(II)/ \bar{S} compositions compared to the Cu(II)-Pd(II)/N-Bent(D) composition have been determined: N-Bent(D) \ll N-Bent(K) $<$ N-Bent(G); N-Bent(D) \approx 300-Bent(D) \ll H₂O-Bent(D); N-Bent(D) \ll 1H-Bent(D)-0.5 $>$ 1H-Bent(D)-1 $>$ 1H-Bent(D)-3 \approx 1H-Bent(D)-4 \approx 1H-Bent(D)-6; N-Bent(D) \ll 0.25H-Bent(D)-1 $<$ 0.5H-Bent(D)-1 $<$ 1H-Bent(D)-1 $<$ 3H-Bent(D)-1 $<$ 6H-Bent(D)-1. It has been found that only Pd(II)-Cu(II)/6H-Bent(D)-1 with the given component ratio provides sufficiently high CO conversion of 96 % and, consequently, CO concentration at the reactor outlet below 20 mg/m³, MPC for working area air.

The physicochemical model permitting selection of natural and modified bentonites as supports for Pd(II) and Cu(II) coordination compounds catalytically active in the reactions of carbon monoxide (CO) and sulfur dioxide (SO₂) oxidation and ozone (O₃) decomposition at ambient temperatures has been developed.

A new method for preparing a catalyst for low-temperature carbon monoxide oxidation KNO-CO/6H-Bent-1 has been suggested. The catalyst was recommended for application in “Platan” type cartridge half-mask respirators (TU U 28.2-01530125-038:2015). A draft documentation describing a catalyst for O₃ decomposition, KNO-O₃/N-Bent, has been developed.

Methodological guidelines “IR Investigations of Natural Sorbents and Metal-Complex Catalysts Based on them” for students of universities and other higher education institutions have been published and are used in the educational process.

Keywords: bentonites, palladium(II), copper(II), catalytic activity, oxidation of carbon monoxide and sulfur dioxide, ozone decomposition, catalysts.