ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

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

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ДЖИГА ГАННА МИХАЙЛІВНА

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

ДИСЕРТАЦІЯ

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

02.00.01 – неорганічна хімія

10 - Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Г. М. Джига

Науковий керівник Ракитська Тетяна Леонідівна, доктор хімічних наук, професор

Одеса – 2018

АНОТАЦІЯ

Джига Г.М. **Модифіковані сполуками Pd(II) та Cu(II) бентоніти в реакціях окиснення монооксиду карбону, діоксиду сульфуру та розкладання озону.** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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.

Дисертаційна робота присвячена розробці методів цілеспрямованої зміни фізико-хімічних властивостей і структурно-адсорбційних параметрів деяких вітчизняних бентонітів та встановленню їх впливу на активність закріплених Cu(II)-Pd(II)-комплексів у реакціях низькотемпературного окиснення монооксиду карбону, діоксиду сульфуру та розкладання озону.

У роботі використовували природні бентоніти з трьох родовищ України: Горбського (П-Бент(Г)), Дашуковського (П-Бент(Д)) та Кіровоградського П-Бент(К))). Для вирішення завдань були задіяні наступні методи дослідження рентгенофазовий аналіз (РФА), диференційно-термічний аналіз (ДТА) і диференційно-термогравіметричний аналіз (ДТГ), ІЧ-спектроскопія, атомно-адсорбційна спектроскопія, адсорбційні методи (адсорбція-десорбція парів води, адсорбція-десорбція іонів металів), pH-метричний метод, метод теплової десорбції аргону, кінетичний метод для встановлення закономірностей окиснення монооксиду карбону (CO), діоксиду сульфуру (SO_2), розкладання озону (O_3), а також для визначення часу захисної дії каталітичних композицій.

При порівнянні фазового складу та рентгеноспектральних характеристик природних бентонітів встановлено наявність базової фази монтморилоніту та домішок: α-кварц і аморфний SiO_2 – у всіх зразках; каолініт і α-тридиміт – в П-Бент(Г) та кальцит – в П-Бент(Д). Найбільш упорядковану кристалічну структуру мають зразки П-Бент(Г) і П-Бент(Д): для них без зміни залишається відбиття d_{060} = 1,500 Å. У разі зразка П-Бент(К) фаза Монт частково руйнується,

про що свідчить зсув відбиття d_{060} до 1,540 Å. Значення базальної відстані d_{001} в зразках убуває в ряді П-Бент(Д) > П-Бент(К) > П-Бент(Г), що вказує на різну кількість молекулярних шарів води в міжпакетному просторі.

Методом імпрегнування водно-спиртовими розчинами отримані композиції K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/$\overline{S}$ ($\overline{S}$ – природні та модифіковані форми бентоніту), які виявили каталітичні властивості в реакціях окиснення CO і SO_2 та розкладання озону.

Встановлено взаємоконкурентну адсорбцію Pd(II) і Cu(II) зразками П-Бент(Г) і П-Бент(Д) та різну ступінь десорбції цих іонів дистильованою водою та азотною кислотою. Виявлено, що природні бентоніти відрізняються здатністю впливати на термодинамічну активність молекул адсорбованої води (a_{H_2O}) та їх протолітичну активність ($pH_{ст}$). Доведено, що a_{H_2O} зростає у послідовності П-Бент(Д) < П-Бент(Г) < П-Бент(К), а pH суспензії убуває так: П-Бент(Д) (8,97) > П-Бент(К) (6,21) > П-Бент(Г) (4,88). Встановлено, що активність каталітичних композицій K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/П-Бент в реакції окиснення CO залежить від походження бентоніту та зростає в послідовності П-Бент(Д) << П-Бент(К) < П-Бент(Г). У разі носіїв П-Бент(К) і 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.

Розроблені фізичні та хімічні методи цілеспрямованого регулювання фізико-хімічних та структурних характеристик бентоніту Дашуковського родовища (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 τ = 1 год. ($\overline{X}$Н-Бент(Д)-1), а також інтеркаляція полігідроксокатіону алюмінію (Al_{13}).

Для всіх модифікованих зразків (М-Бент(Д)) встановлені закономірності зміни фазового складу та рентгеноспектральних 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. Незалежно від способу та розроблених 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)/$\overline{S}$ ($\overline{S}$ – різні форми бентоніту). У разі інтеркаляції катіону Al_{13} в пілар-глині та композиції Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC встановлено міжшарове розширення.

Систематично вивчені фізико-хімічні та структурно-адсорбційні характеристики модифікованих зразків Бент(Д); 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 $\lg a_{H_2O}/a_{H_3O^+} \cdot a_{Br^-}$, який враховує вплив носія через зміну активності води (a_{H_2O}), іонів водню ($a_{H_3O^+}$) 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.

Доведено, що зміна фізико-хімічних і структурних характеристик модифікованих зразків бентоніту (Д) та композицій Pd(II)-Cu(II)/$\overline{S}$ веде до варіювання їх каталітичної активності в реакції окиснення монооксиду карбону киснем. Якщо за міру активності композицій взяти ступінь перетворення CO в стаціонарному режимі, то отримаємо наступні ряди в порівнянні з П-Бент(Д): I серія: П-Бент(Д) ≈ 300-Бент(Д) << H_2O-Бент(Д); II серія: : П-Бент(Д) << 1Н-Бент(Д)-0,5 > 1Н-Бент(Д)-1 > 1Н-Бент(Д)-3 ≈ 1Н-Бент(Д)-4 ≈ 1Н-Бент(Д)-6; III серія: 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. Встановлено, що тільки композиція Pd(II)-Cu(II)/ 6Н-Бент(Д)-1 при заданих співвідношеннях компонентів забезпечує високу ступінь перетворення CO (96 %), за якою $C^{к}_{CO} < ГПК_{CO}$(20 мг/м^3).

Порівняння активності композиції Pd(II)-Cu(II)/6Н-Бент(Д)-1 з активністю зразка Pd(II)-Cu(II)/PILC показало, що за умови маси зразків $m_к$ = 1 г каталітичні властивості виявила тільки композиція на основі пілар-глини.

Встановлено склад Pd(II)-Cu(II)/$\overline{S}$-композицій для знешкодження CO, SO_2 і O_3 та принципову можливість використання їх для сумісної очистки повітря від перелічених токсичних газів. У разі реакцій окиснення діоксиду сульфуру киснем та розкладання озону високу каталітичну активність виявляють композиції K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/П-Бент(Д) (без додаткової активації носія), що обумовлено здатністю природного бентоніту взаємодіяти з вказаними молекулами. В реакції окиснення SO_2, як і в реакції окиснення монооксиду карбону, виявлено синергічний ефект Pd(II) і Cu(II). В реакції розкладання озону купрум(II) показав гальмуючий ефект.

Запропоновано спосіб виготовлення каталізатора низькотемпературного окиснення монооксиду карбону КНО-СО/6Н-Бент-1, захищений деклараційним патентом (№ U 2016 02883). Каталізатор пройшов довготривалі лабораторні та виробничі випробування та рекомендований для використання в патроних ЗІЗОД, а саме «Платан» (ТУ У 28.2-01530125-038:2015). На каталізатор розкладання озону КН-O_3/П-Бент розроблено проект Технічних умов (ТУ від 23 листопада 2016 року). Каталізатор забезпечував впродовж 1800 хв. стабільну очистку до $ГПК_{O_3}$ озоно-повітряної суміші з концентрацією 1,0 мг/м^3.

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.

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

SUMMARY

G.M. Dzhyga. **Bentonites modified with Pd(II) and Cu(II) compounds in the reactions of carbon monoxide and sulfur dioxide oxidation and ozone decomposition.** – A manuscript of a qualifying research work.

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.

This dissertation work deals with developing methods of purposeful modification of physicochemical properties and structural-adsorption parameters of several Ukrainian natural bentonites followed by examining how modifying these properties and parameters influences activities of bentonite-anchored Pd(II)-Cu(II) complexes in the reactions of carbon monoxide *(CO)* and sulfur dioxide *(*SO_2*)* oxidation and ozone *(*O_3*)* decomposition. Natural bentonites (N-Bents) from deposits in three different Ukrainian regions (Gorbskyi (N-Bent(G)), Dashukovskyi (N-Bent(D)), and Kirovogadskyi (N-Bent(K))) were used. To gain insight into the above questions, the following investigation methods were used: powder X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA) and differential thermogravimetric analysis (DTG), FT-IR spectroscopy and atomic absorption spectroscopy, adsorption methods (adsorption-desorption of both water vapor and metal ions), pH metric method, thermal desorption of physisorbed argon, and kinetic method for revealing regularities of carbon dioxide and sulfur dioxide oxidation and ozone decomposition as well as for determining the time periods within which the catalytic compositions purify contaminated air down to the maximum permissible concentration (MPC), i.e., the time of protective action.

Comparing phase compositions and XRD parameters of natural bentonites from the three Ukrainian deposits revealed the presence of montmorillonite as a main phase and such contaminants as α-quartz and amorphous SiO_2 in all three samples. Additionally, N-Bent(G) contains small amounts of kaolinite and α-tridymite while N-Bent(D) contains calcite. N-Bent(G) and N-Bent(D) have the most ordered crystalline

structure of montmorillonite as evidenced by their d_{060} reflections equal to 1.500 Å. For N-Bent(K), montmorillonite, most likely, is partly destructed because its d_{060} reflection is 1.540 Å. Values of a d_{001} basal spacing in the samples decreases in the order N-Bent(D) > N-Bent(K) > N-Bent(G) indicating different numbers of water molecule layers in their interpacket space.

K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/$\overline{S}$ compositions prepared by impregnation of both natural bentonites and their modified forms (all denoted as $\overline{S}$) with water-alcohol solutions showed catalytic properties in the reactions of CO and SO_2 oxidation and O_3 decomposition.

The competitive nature of Pd(II) and Cu(II) adsorption on the N-Bent(G) and N-Bent(D) samples and unequal efficiencies of desorption of these ions with both distilled water and nitric acid have been found. Evidently, natural bentonites influence thermodynamic activity of adsorbed water molecules (a_{H2O}) and their protolytic activity (pH_{eq}) in a different way. It has been shown that a_{H2O} values increase in the order N-Bent(D) < N-Bent(G) < N-Bent(K), whereas pH_{eq} of bentonite suspensions decreases in the order N-Bent(D) (8.97) > N-Bent(K) (6.21) > N-Bent(G) (4.88). Catalytic activities of the K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/N-Bent compositions in the reaction of CO oxidation have been found to depend on the bentonite origin and to increase in the order N-Bent(D) << N-Bent(K) < N-Bent(G). For N-Bent(K) and N-Bent(G) as supports, a steady-state mode of CO oxidation is observed with values of CO conversion of 58 and 87 %, respectively. An explanation is presented of how N-Bent(D) modification allows to prepare anchored catalytic Pd(II)-Cu(II) compositions sufficiently active in the reactions of CO and SO_2 oxidation and O_3 decomposition.

Physical and chemical methods essential for obtaining desired changes in physicochemical properties and structural parameters of N-Bent(D) were developed. They include calcination at 300 °C (300-Bent(D)), boiling in distilled water (H_2O-Bent(D)), boiling in 1 M HNO_3 over different time periods (τ) (1H-Bent(D)-τ) or at different HNO_3 concentrations (from 0.25 to 6 mol/L) and τ = 1 h ($\overline{X}$H-Bent(D)-1), and intercalation of aluminum polyhydroxy cation, Al_{13}.

XRD analysis of all modified samples (M-Bent(D)) showed some regularities in the change of phase composition and X-ray spectral parameters of montmorillonite, their main phase. Starting with 1H-Bent(D)-0.5 and 0.5H-Bent(D)-1, all consequent acid-treated samples demonstrated the absence of the calcite phase. 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 M-Bent(D) samples and Pd(II)-Cu(II)/M-Bent(D) compositions. The intercalation of Al_{13} cations resulted in the interlayer expansion in both pillar clays (PILCs) and Pd(II)-Cu(II)/PILC compositions.

The systematic investigation of physicochemical properties and structural-adsorption parameters of all M-Bent(D) samples was carried out; some criteria were elaborated for selecting certain modified bentonites sufficient as supports in the Pd(II)-Cu(II) compositions catalytically active in the reactions of CO and SO_2 oxidation and O_3 decomposition under various conditions. A summarizing thermodynamic parameter, $\lg a_{H_2O}/a_{H_3O^+} \cdot a_{Br^-}$, has been proposed. It takes into account an effect made by each support under study via changes in activities of water (a_{H_2O}), hydrogen ions ($a_{H_3O^+}$), and ligands (a_{Br^-}) on the composition of anchored Cu(II)-Pd(II) complexes and their activity in the reaction of CO oxidation. A model explaining the formation of surface copper(II)-palladium(II) complexes and the effect of a support on their compositions has been proposed.

It has been shown that changes in physicochemical properties and structural-adsorption parameters of M-Bent(D) compared with N-Bent(D) resulted in a change in catalytic activities of Pd(II)-Cu(II)/M-Bent(D) compositions compared with Pd(II)-Cu(II)/N-Bent(D) in the reaction of CO oxidation with air oxygen. Taking a CO conversation in the steady-state mode as a measure of activity of the compositions under study, the following orders were obtained. Series I: N-Bent(D) ≈ 300-Bent(D) << H_2O-Bent(D); series II: N- Bent(D) << 1H-Bent(D)-0.5 > 1H-Bent(D)-1 > 1H-Bent(D)-3 ≈ 1H-Bent(D)-4 ≈ 1H-Bent(D)-6; series III: N-Bent(D) << 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 the 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/m^3, MPC for working area air.

The comparison between the activities of the Pd(II)-Cu(II)/6H-Bent(D)-1 and Pd(II)-Cu(II)/PILC showed that in the case of their sample weights of 1 g, only PILC based compositions demonstrated a catalytic behavior.

Makeup of Pd(II)-Cu(II)/$\overline{S}$ compositions and a principal possibility of their application for the simultaneous air purification from CO, SO_2, and O_3 have been established. For the reactions of SO_2 oxidation and O_3 decomposition, high catalytic activity was shown by K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/N-Bent(D) compositions, i.e. by compositions based on the untreated support. This can be explained by the ability of natural bentonite to interact with molecules of these air pollutants. The synergistic effect of the simultaneous presence of Pd(II) and Cu(II) found for the process of CO oxidation was observed also for SO_2 oxidation, whereas for O_3 decomposition, Cu(II) suppresses the process.

A new method for preparing a catalyst based on 6H-Bent-1, KNO-CO/6H-Bent-1, was suggested and its originality was confirmed by declarative Ukrainian patent № U 2016 02883. After long-running laboratory and industrial testing, this 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 O_3 decomposition, KNO-O_3/N-Bent, was developed. Over this catalyst, O_3 present in ozone-air mixture in the concentration of 1.0 mg/m^3 was being steadily decomposed down to MPC for 1800 min.

The data obtained as a result of the study are used in undergraduate- and masters-level special courses “Environmental Catalysis” and “Metal-Complex Compounds in Catalytic Redox Reactions with Participation of Gaseous Toxic Substances” at the Chemical Department of Odessa I.I. Mechnikov National University. 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.

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

Список публікацій здобувачки:

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.

2. Rakitskaya T. L., Kiose T. A., **Zryutina[1]* 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.

3. Ракитская Т. Л., Киосе Т. А., Эннан А. А., Волкова В. Я., **Джига 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.

4. Ракитская Т. Л., Киосе Т. А., Эннан А. А., **Джига А. М.**, Волкова В. Я., Голубчик К. О. Состояние и перспективы разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода респираторного назначения. III. Нанесенные металлокомплексные катализаторы. *Вестник ОНУ. Химия.* 2013. Т. 18, № 4. С. 5-12.

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.

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

[1] **Zryutina* – дівоче прізвище Джиги**

and pre-modified bentonite on the oxidation of carbon monoxide. *Chemistry of metals and alloys*. 2015. Vol.8, N.1-2. P. 32-38.

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.

8. Ракитська Т. Л., **Джига Г. М.**, Кіосе Т. О. Адсорбційні та фізико-хімічні властивості природних та модифікованих форм монтморилоніту. *Вісник ОНУ. Хімія.* 2017. Т. 22, № 1. – С. 38-54.

9. Ракитська Т. Л., **Джига Г. М.**, Труба А. С. Композиції на основі сполук паладію(II), купруму(II), галогенід-іонів та бентоніту для розкладання озону. *Вісник ОНУ. Хімія.* 2017. Т. 22, № 2. С. 6-14.

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 aluminosilicates for the low-temperature sulfur dioxide oxidation with air oxygen. *Acta Physica Polonica A.* 2018. – Vol. 133 , N. 4, P. 1074-1078.

11. Rakytskaya T. L., Kiose T. A., **Zryutina 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. *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., Gryschouk 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., Грищук Г. В., **Джига 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., **Джига 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. **Джига 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 simulaneously 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. **Джига 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., **Джига Г. М.**, Ракитська Т. Л., Нагаєвська Г. В. Кінетика розкладання озону вихідним та регенерованими каталізаторами складу

$CoCl_2$/Бентоніт. *Львівські хімічні читання : XVI наукова конференція.* Львів. 2017. С. Н38.

21. **Джига 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 B 01 J 23/44 Спосіб отримання каталізатора для очистки повітря від оксиду вуглецю. Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., **Джига Г.М.** № u201602883; заявл. 22.03.2016; опубл. 10.11.2016, Бюл. №.21.

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. Джига.** Одеса : Удача, 2016. 21 с.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧОК, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ГПК	–	гранично припустима концентрація, мг/м^3
ГПС	–	газоповітряна суміш
ОПС	–	озоно-повітряна суміш
ДТА	–	позначка кривої диференціально-термічного аналізу
ДТГ	–	позначка диференціально-термогравіметричної кривої
П-Бент(Г)	–	природний бентоніт Горбського родовища
П-Бент(Д)	–	природний бентоніт Дашуковського родовища
П-Бент(К)	–	природний бентоніт Кіровоградського родовища
H_2O-Бент	–	гідротермально-модифікований бентоніт
300-Бент	–	термічно-модифікований бентоніт
$\overline{X}$Н-Бент-τ	–	кислотно-модифікований бентоніт
ТГ	–	позначка кривої термогравіметричного аналізу
$C^{п}_{CO}$	–	початкова концентрація монооксиду карбону в ГПС, об. %, мг/м^3, моль/л
$C^{к}_{CO}$	–	кінцева концентрація монооксиду карбону в ГПС, об. %, мг/м^3, моль/л
$C^{п}_{O_3}$	–	початкова концентрація озону в ОПС, об. %, мг/м^3, моль/л
$C^{к}_{O_3}$	–	кінцева концентрація озону в ОПС, об. %, мг/м^3, моль/л
$C^{п}_{SO_2}$	–	початкова концентрація діоксиду сульфуру в ГПС, об. %, мг/м^3, моль/л
$C^{к}_{SO_2}$	–	кінцева концентрація діоксиду сульфуру в ГПС, об. %, мг/м^3, моль/л
$C_р$	–	рівноважна концентрація розчину, моль/л
d	–	міжплощинна відстань, Å
$d_р$	–	внутрішній діаметр реактора, мм, см, м
$\overline{d}_з$	–	середній розмір (діаметр) зерен носія (каталізатора), мм
φ	–	відносна вологість ГПС або повітря, %
U	–	лінійна швидкість потоку ГПС, см/с
w	–	об’ємна витрата ГПС, л/с
h	–	висота шару зразка каталізатора, мм, см, м
К	–	константа, яка визначає спорідненість адсорбату до адсорбенту, л/моль
Монт	–	монтморилоніт
d_{001}	–	базальна відстань першого відбиття фази Монт, Å
Δd	–	величина, що хараетеризує різницю між базальною відстанню d_{001} та товщиною алюмосилікатного пакету, Å
D		розмір кристалітів, нм
k_I	–	кінетична константа першого порядку по CO, SO_2 та O_3, с$^{-1}$
$k_{1/2}$	–	кінетична константа, розрахована за рівнянням першого порядку

		з урахуванням часу напівперетворення озону ($с^{-1}$)
$k_{ст}$	–	кінетична константа першого порядку для стаціонарного режиму ($с^{-1}$)
$m_{пит}$	–	вміст води у складі зразка після сушіння при 110 ºС, ммоль/г
C_{OH}	–	вміст поверхневих ОН-груп
$m_к$	–	маса композиції, г
R^2	–	коефіцієнт кореляції експериментальних даних
a_m	–	ємність моношару, ммоль/г;
C		параметр, яка визначає спорідненість молекул води до адсорбенту
$S_{пит}$	–	питома площа поверхні (питома поверхня) носія (композиції), $м^2/г$
Q_1	–	теплота адсорбції Q в першому шарі, Дж/моль
a_{H_2O}	–	термодинамічна активність води
$T_м$	–	температура максимуму термічного ефекту, °С
pH_0	–	значення pH суспензії з першої хвилини досліду
$pH_{ст}$	–	значення pH суспензії у стаціонарному режимі
ΔpH_c	–	суспензійний ефект
$W_п$	–	початкова швидкість реакції окиснення CO, SO_2 киснем та розкладання O_3, моль/(г·с)
$W_{ст}$	–	швидкість реакції окиснення CO, SO_2 киснем та розкладання O_3 у стаціонарному режимі, моль/(г·с)
ω	–	об'ємна швидкість проходження ГПС через шар каталізатора, $год^{-1}$
τ	–	тривалість досліду, хв
τ′	–	ефективний час контакту ГПС із каталізатором, с
τ_0	–	час, впродовж якого на динамічній кривій $C^к_{O_3}$ та $C^к_{SO_2} = 0$, хв
$\tau_{ГПК}$	–	час захисної дії каталізатора, тобто час, впродовж якого $C^к_{O_3}$ і $C^к_{SO_2} \le ГПК_г$, хв
$\eta_{ст}$	–	ступінь перетворення CO, O_3, SO_2, %
$Q_{досл}$	–	дослідна кількість CO, O_3, SO_2, що прореагували, моль

ВСТУП

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. У хімії їх переважно застосовують у каталітичних реакціях за участю органічних сполук [1] та процесах адсорбції іонів важких металів [2, 3]. Незважаючи на те, що шаруваті алюмосилікати з різних родовищ світу, в тому числі родовищ України, добре вивчені, а результати дослідження узагальнені в монографіях вітчизняних вчених [4 – 8] та оглядових статтях [9, 10], науковці продовжують детально вивчати фізико-хімічні та структурні властивості бентонітів у зв'язку з розширенням областей використання як природних, так і модифікованих різними способами мінералів.

В останні роки зросла кількість публікацій, щодо використання природних та модифікованих бентонітів (монтморилонітів) у якості стабілізаторів (запобігання процесу агломерації) наночастинок нульвалентних металів Pd^o, Au^o, Ag^o, Cu^o, Fe^o [11, 12] та оксидів TiO_2, Cu_2O [13, 14]; носіїв активної форми каталізаторів: нульвалентних металів Pd^o, Cu^o [12, 15], оксидів металів [13, 14,16 – 19], іонів металів Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+} [20 – 25] та комплексів Co(III), Fe(III) з основами Шифа [26]. Перелічені каталізатори головним чином досліджені в окисно-відновних реакціях за участю органічних сполук; більшість з них використовується для очищення води від барвників [13, 16, 17, 20 – 23], гербіцидів [15] та антибіотиків [18, 19].

Природні та модифіковані бентоніти мало вивчені в якості носіїв металокомплексних сполук, які виявляють каталітичні властивості в редокс-реакціях за участю газоподібних токсичних речовин, наприклад CO, O_3, SO_2.

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) [27 – 30].

Природні бентоніти, залежно від походження, відрізняються фазовим складом, співвідношенням фаз і наявністю домішок, що впливатиме в цілому на їх фізико-хімічні властивості, які, в свою чергу, визначатимуть активність закріплених на бентоніті комплексів. Зазначені проблемні питання впливу фізико-хімічних властивостей природних та модифікованих бентонітів на активність ЗМКК низькотемпературного знешкодження токсичних газоподібних сполук (CO, O_3, SO_2) систематично не досліджувалися.

Як показують попередні дослідження, активність таких каталізаторів, виготовлених з використанням природних матеріалів, істотно залежить від способу попередньої обробки носія [27, 30]. Для зміни фізико-хімічних властивостей природних бентонітів застосовують різноманітні методи активації (модифікування), які умовно можна розділити на три групи: 1) фізичні – термічна обробка, вплив мікрохвильового випромінювання; 2) хімічні – обробка водою і кислотою, введення іонів металів шляхом іонного обміну і солей металів – шляхом імпрегнування, а також інтеркаляція у міжшаровий простір великих стабільних іонів у вигляді гідроксокомплексів Al, Cr, Fe, Ti та ін.; 3) комбіновані методи, що поєднують фізичні і хімічні процеси [3 – 7, 10, 31].

Як правило, після модифікування природного бентоніту змінюються співвідношення домінуючих фаз монтморилоніту (Монт) і α-кварцу (α-SiO_2), структура та кристалічність Монт, величина питомої поверхні, адсорбційна здатність до парів води та інші фізико-хімічні властивості [2, 6, 9, 25, 27, 30, 32, 33]. Через велику кількість фізико-хімічних властивостей природних матеріалів, що впливають на активність нанесених металокомплексів у реакціях окиснення CO, SO_2 та розкладання O_3 для розробки методів керованого модифікування носія (отримання носія з прогнозованими властивостями) корисним може бути

встановлення кореляцій між цими властивостями та каталітичною активністю нанесених металокомплексних сполук [30].

Як показав аналіз джерел надходження перелічених токсикантів в атмосферне повітря, у викидних газах різних виробництв ці токсиканти присутні поодинці або сумісно [33, 34]. Проблемним є питання розробки багатофункціональних каталізаторів, які в різних варіаціях можливо використовувати для низькотемпературної очистки повітря від монооксиду карбону і/або діоксиду сульфуру та озону.

На початок виконання дисертаційної роботи було відомо про два каталізатори низькотемпературного окиснення монооксиду карбону на основі бентоніту. Перший з них містив наночастинки золота на природному бентоніті [35], другий – комплекси паладію(II) і купруму(II) на кислотно-модифікованому бентоніті (Кримське родовище) [27]. Що стосується озону, то немає інформації про використання безпосередньо бентонітів для розкладання озону, або в якості носіїв металокомлексних сполук, які виявляють каталітичні властивості в зазначеній реакції [29]. Проте відомі деякі композиції, що містять бентоніт (монтморилоніт) і оксиди металів, для озонування різних органічних сполук [18, 19]. Відомо [36, 37], що природні та модифіковані бентоніти різних родовищ використовують у якості сорбентів діоксиду сульфуру, але відсутні дані про можливість отримання металокомплексних каталізаторів окиснення SO_2 на основі бентоніту.

У зв’язку з цим актуальною є розробка 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; оптимізація експлуатаційних характеристик каталізаторів, придатних для спорядження газових фільтрів 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 природних бентонітів з трьох родовищ України та встановити їх вплив на активність купрум-паладієвих композицій в реакціях окиснення CO, SO_2 та розкладання O_3.

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)/$\overline{S}$ ($\overline{S}$ – 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, SO_2 і O_3, 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 SO_2 та розкладання O_3.

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; pH-метрія; кінетичний метод для встановлення закономірностей окиснення CO, SO_2 і розкладання O_3, 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, SO_2 та розкладання озону 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 бентоніту Дашуковського родовища (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 τ = 1 год. ($\overline{X}$Н-Бент(Д)-1), а також інтеркаляція полігідроксокатіону алюмінію (Al_{13}).

Розроблено критерії вибору бентонітів в якості носіїв сполук Pd(II) і Cu(II), які за різних умов виявляють каталітичні властивості в реакціях окиснення CO, SO_2 і розкладання O_3. Запропоновано узагальнюючий термодинамічний параметр (УТП) $\lg a_{H_2O}/a_{H_3O^+}\cdot a_{Br^-}$, який враховує вплив носія через зміну активності води (a_{H_2O}), іонів водню ($a_{H_3O^+}$) 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)/$\overline{S}$-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 цілеспрямованого (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, SO_2 і 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 патроних ЗІЗОД, а саме «Платан» (ТУ У 28.2-01530125-038:2015). На каталізатор розкладання озону КН-O_3/П-Бент розроблено проект Технічних умов (ТУ від 23

листопада 2016 року). Каталізатор забезпечував впродовж 1800 хв. стабільну очистку до ГПК$_{O_3}$ озоно-повітряної суміші з концентрацією 1,0 мг/м^3.

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. Фомулювання 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 рекомендація 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 and15th 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 ім. І.І. Мечникова (Одеса, 2017).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 10 статей, з яких 3 входять в науковометричні 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 216 сторінках друкованого тексту і складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків, містить 79 рисунків і 67 таблиць.

РОЗДІЛ 1
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Фізико-хімічні властивості монтморилоніту

Монтморилоніт (Монт) – шаруватий силікат типу 2:1. Природний Монт входить до складу глинистих мінералів бентонітів, і його вміст в бентонітах становить 70 мас. %. Бентоноїди містять менше 70 мас. % фази Монт.

Шаруваті силікати різних родовищ України добре вивчені, і численні результати наведені в монографіях вітчизняних вчених [4 – 8, 38]. В огляді літератури ми зосередилися на тих характеристиках монтморилоніту, які є визначальними під час розробки методів отримання закріплених сполук, каталітичні властивості яких досліджувалися в реакціях низькотемпературного окиснення монооксиду карбону, діоксиду сульфуру та розкладання озону.

1.1.1. Хімічний склад бентонітів

Залежно від походження, хімічний склад бентонітів з переважним вмістом фази Монт відрізняється головним чином вмістом SiO_2, Al_2O_3 і Fe_2O_3. Усереднені дані про хімічний склад бентонітів Дашуковського, Горбського родовищ, а також деяких зарубіжних зразків, як приклад, представлені у табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Хімічний склад (мас. %) деяких вітчизняних та зарубіжних бентонітів

Хімічний склад	Дашуковський *(Черкаська обл.,Україна)* [5]	Горбський *(Закарпатська обл., Україна)* [5]	Асегуа *(Бразилія)* [39]	Бармер *(Індія)* [31]	Білий монтморилоніт Бангалор *(Індія)*[40]
SiO_2	50,60	51,30	59,69	56,00	67,26
Al_2O_3	15,58	23,38	21,23	23,30	13,42
Fe_2O_3	8,72	5,58	1,71	7,60	3,20

1.1.2. Фазовий склад бентонітів

У табл. 1.2 узагальнені дані РФА для деяких бентонітів з різних родовищ. Бентоніти є поліфазними мінералами і поряд з домінуючою фазою монтморилоніту містять домішки інших фаз, серед яких найбільш часто зустрічаються α-кварц (Q), галузіт(Г), гетит(ГТ), каолініт(К) та кальцит(С). Як правило, найбільш інформативним є перший рефлекс фази Монт (d_{001}), положення якого залежить від багатьох чинників, в тому числі від походження природного мінералу. Слід також зазначити, що відбиття на дифрактограмах у разі природних монтморилонітів досить широкі і асиметричні, що свідчить про невпорядкованість структури та високу дисперсність їх кристалів.

Таблиця 1.2

Рентгенофазові характеристики природних бентонітів

Назва (місцезнахо-дження) родовища	Дашуковське (Черкаська обл., Україна) [4]	Горбське (Закарпатська обл., Україна) [4]	Асегуа (Бразилія) [39]
Криста-лохімічна формула	$(Al_{1,27}Fe^{3+}_{0,50}Mg_{0,30})[Al_{0,12}Si_{3,38}O_{10}](OH)_2 + Na_{0,21}$	$(Al_{1,70}Fe^{3+}_{0,30}Mg_{0,37})[Al_{0,45}Si_{3,55}O_{10}](OH)_2 + Na_{0,25}$	$[Si_{3,87}Al_{0,13}]O_{10}(Al_{1,43}Fe^{3+}_{0,08}Mg_{0,53}Ti_{0,01})(OH)_2K^{+}_{0,01}Ca^{2+}_{0,2}$
d, Å (фаза)	15,5(Монт); 4,49 (Монт); 4,23 (Q); 2,589 (Монт); 2,448; 2,279; 2,117; 1,979; 1,819 (Q); 1,665 (Монт); 1,543(Монт); 1,498 (Монт);1,454; 1,376.	14,6(Монт); 7,35(Г); 4,95; 4,46(Монт); 4,02 (ГТ); 3,586 (Г); 3,31(Q); 2,84; 2,58 (Монт; Г); 2,484; 2,361; 2,130; 1,815 (Q); 1,680; 1,537(Q); 1,496 (Монт; Г); 1,373 (Q); 1,287 (Монт).	d, Å (індекс Мілл-ера): 15,36 (001); 5,08 (003); 4,49 (100); 3,77 (004); 3,02 (005); 2,57 (110); 1,70 (210); 1,50 (060); 1,24 (310)

1.1.3. Структура монтморилоніту

Монтморилоніт відноситься до групи шаруватих силікатів зі структурною коміркою, яка розширяється: тип структури 2:1, тобто в тришаровому пакеті одна сітка Al-Fe-Mg-октаедрів з’єднується з двома сітками силікакисневих тетраедрів (рис. 1.1); товщина тришарового пакету – 0,94 нм [6].

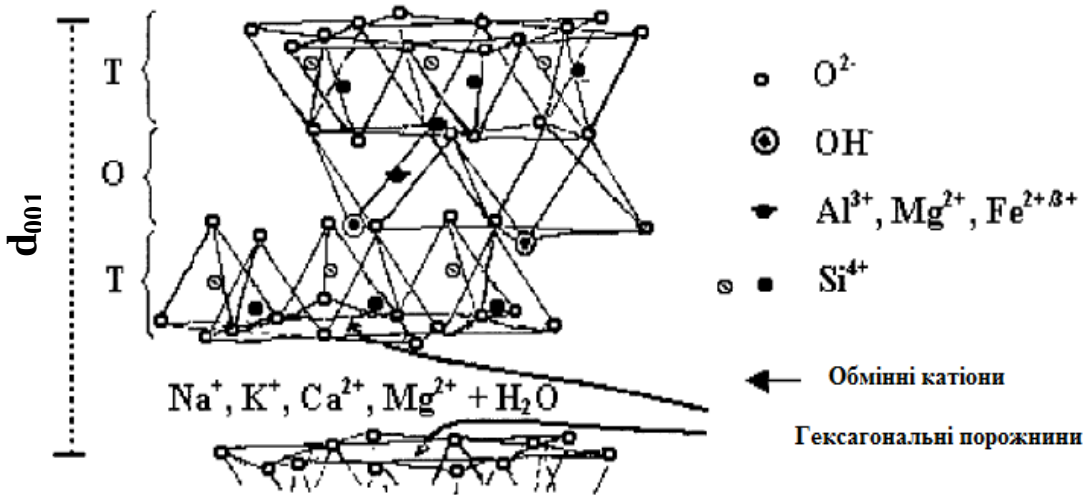


Рис. 1.1. Схематичне зображення структури монтморилоніту [6]

Для мінералів шаруватої структури характерна наявність двох типів поверхні: базальних і бокових граней. Одна базальна поверхня являє собою двомірний кисневий шар від сітки силікакисневих тетраедрів, а інша – гідроксильний шар від сітки алюмокисневогідроксильних октаедрів (гідроксильні групи спрямовані перпендикулярно до атомів алюмінію). Другий тип поверхні – бокові грані – крайові ділянки кристалів з «розірваними» зв'язками Si-O-Si або HO-Al^{VI}-OH (Al^{VI} – октаедричний Al).

Природа активних центрів монтморилоніту детально обговорюється в роботі [38]. Схема активних центрів Монт зображена на рис. 1.2. На підставі даних про кристалохімічну будову Монт виділені три типи активних центрів. Перший тип центрів обумовлений наявністю іонообмінних катіонів, що знаходяться як на базальних, так і на бокових гранях, і відрізняються енергетичним і координаційним станом. Другий тип центрів характеризується наявністю ненасичених або «розірваних» зв'язків на бокових гранях мінералу в

октаедричних і тетраедричних структурах сіток. Третій тип активних центрів обумовлений наявністю гідроксильних груп на базальній поверхні та на межі тетраедричної сітки.

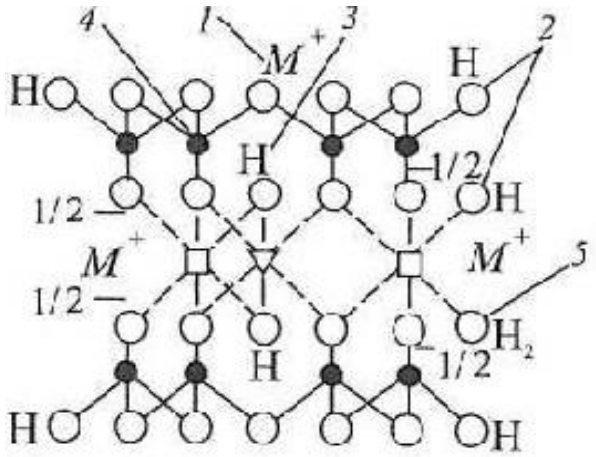


Рис. 1.2. Схематичне зображення активних центрів монтморилоніту: 1 – обмінні катіони; 2 – поверхневі групи OH; 3 – внутрішньоструктурні групи OH; 4 – киснево-тетраедричні сітки; 5 – координаційно зв'язані молекули води [38]

Структурні та фізико-хімічні властивості монтморилоніту можна регулювати завдяки використанню різноманітних способів його активації, серед яких найбільш важливими є термічна та гідротермальна обробка, кислотно-термальне модифікування; іонний обмін; інтеркаляція в міжшаровий простір більш стабільних іонів – гідроксокомплексів Al, Cr, Fe, Ti та ін., в результаті чого отримують так звані пілар-глини з покращеними фізико-хімічними властивостями; дія мікрохвильового випромінювання та комбінування його з гідротермальною або кислотно-термальною обробкою [3 – 7, 10, 31].

Розглянемо деякі важливі зміни властивостей бентонітів (монтморилонітів) після їх модифікування.

1.1.4. Вплив природи іонообмінних катіонів та умов кислотного модифікування на фізико-хімічні властивості і структурні параметри монтморилоніту

У результаті кислотного модифікування природних бентонітів, що переважно містять монтморилоніт, істотно змінюються їх фізико-хімічні властивості і структурні характеристики, що безперечно впливатиме на активність

нанесених металокомплексних каталізаторів редокс-реакцій за участю монооксиду карбону, озону та діоксиду сульфуру.

Внаслідок кислотної обробки змінюється хімічний склад бентонітів за рахунок розчинення катіонів Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} [6, 41 – 43], швидкість видалення яких зменшується у такому порядку $Mg^{2+} > Fe^{2+} > Fe^{3+} > Al^{3+}$ [41]. Кислотна обробка бентоніту призводить до збільшення кислотності поверхні за рахунок зростання кількості бренстедівських кислотних центрів (B); число льюїсовських кислотних центрів (L) може зменшуватися через вилучення Al^{3+} [6, 42, 43]. Так, за даними [43] кислотність природного монтморилоніту різко зростає з 9,4 до 63 ммоль/г в результаті його обробки 5M H_2SO_4 при 90 °C протягом 1 години, а потім, зі збільшенням часу контакту (2, 6, 10 годин), кислотність убуває з 55 до 48 ммоль/г, що обумовлено зменшенням кількості L-центрів.

Зміна хімічного складу бентонітів і кислотності поверхні впливає на термічні властивості кислотно-модифікованих зразків. Наприклад, двоступінчата дегідратація і дегідроксилювання П-Бент (Анкерія, Греція) відбуваються при 140, 210 і 720 ºC, а ці ж процеси для Н-Бент – при більш низьких температурах 105, 150-155 і 675 ºC [41].

Узагальнені деякі дані про вплив природи іонообмінних катіонів [44 – 48] і умов кислотного модифікування на величину площі питомої поверхні ($S_{пит}$), розрахованої за даними адсорбції азоту та парів води [6, 41 – 43]. Встановлено, що гомоіонні зразки монтоморилоніту характеризуються більшою питомою поверхнею, ніж природні. При цьому величина $S_{пит}$ залежить від природи катіонів, а також походження бентоніту (монтморилоніту). Для деяких гомоіонних зразків Монт величина $S_{пит}$ змінюється у такій послідовності: П-Монт (26) < Na^{+}-Монт (33) < Al^{3+}-Монт (48) < Ca^{2+}-Монт (50) < K^{+}-Монт (56) < Н-Монт (60) [47]. Видно, що кислотно-модифікована форма Монт має найбільшу величину питомої поверхні. Дані авторів [48] демонструють несуттєвий вплив природи одно- і двозарядних катіонів на величину $S_{пит}$, розраховану виходячи з адсорбції азоту, а характер зміни цього параметра ніяк не корелює з величиною іонного радіусу

катіонів. Так, іони Li^+ і Mg^{2+} мають близькі значення іонного радіусу (0,68 і 0,66 Å) і $S_{пит}$ (45 і 46 $м^2/г$), відповідно; іонний радіус Ba^{2+} в два рази більше (1,34 Å), проте величина $S_{пит}$ зразка Ba^{2+}-Монт така ж, як для двох попередніх.

У той же час величина $S_{пит}$, розрахована виходячи з адсорбції парів води істотно залежить від природи катіонів. Так, для зразків з однозарядними іонами величина питомої поверхні зменшується зі збільшенням іонного радіусу (Å) у ряді: $Li^+(0,68) < Na^+(0,97) < Cs^+(1,67)$. Для зразків з двозарядними катіонами зі збільшенням радіусу (Å) у ряді: $Mg^{2+}(0,66) < Ca^{2+}(0,99) < Sr^{2+}(1,12) < Ba^{2+}(1,34)$ величина $S_{пит}$ змінюється нерегулярно [48]. Очевидно, що і ступінь гідратації катіонів значно впливає на структуру монтморилоніту. З даних [5, 6, 44 – 46, 48] також випливає, що $S_{пит}(H_2O) >> S_{пит}(N_2)$. На думку [5, 6, 48] це обумовлено меншим розміром площі поперечного перерізу молекули води ($\omega = 10,8 \cdot 10^{-20}$ $м^2$) в порівнянні з молекулою азоту ($\omega = 16,2 \cdot 10^{-20}$ $м^2$), що полегшує проникнення молекул H_2O в міжшаровий простір, який недоступний для молекул азоту.

Умови кислотного модифікування, а саме, концентрація і природа кислоти, час контакту кислоти зі зразком, а також співвідношення Т : Р істотно впливають на структуру і структурно-адсорбційні параметри ($S_{пит}$, пористість) бентонітів.

Проаналізовано вплив концентрації кислоти (HCl, H_2SO_4) [42, 47], тривалості [43] і температури обробки [49] на величину $S_{пит}$ кислотно-модифікованих зразків монтморилоніту. Можна зробити наступні узагальнюючі висновки: кислотне модифікування призводить до багаторазового збільшення питомої поверхні монморилоніту; зі збільшенням концентрації кислоти [6, 41 – 43] і часу контакту кислоти зі зразком монтморилоніту [43] величина $S_{пит}(N_2)$ проходить через максимум; з підвищенням температури кислотної обробки $S_{пит}$ зростає [49]. У той же час, за даними [5], величина $S_{пит}(H_2O)$ убуває зі збільшенням концентрації кислоти.

Про зміни в структурі монтморилоніту за різних умов кислотного модифікування судять за даними РФА та ІЧ-спектроскопії. Рентгенофазові дослідження показали, що кислотно-модифіковані зразки не втрачають своєї індивідуальності (рефлекси з d = 4,45; 2,53; 1,67 Å не змінюють інтенсивності). У

той же час найбільш чутливим до структурних змін є базальний рефлекс d_{001}, інтенсивність і положення якого залежать від концентрації кислоти, часу контакту та температури обробки [41 – 43, 49]. Так, зниження інтенсивності і уширення рефлексу d_{001} відбувається при $C_{H_2SO_4} \geq 1{,}5M$, а при $C_{H_2SO_4} = 4M$ цей рефлекс зникає і з'являється аморфний SiO_2 [42]. Процес аморфізації помітно посилюється зі збільшенням тривалості контакту кислоти з мінералом. Так, базальний рефлекс d_{001} зникає після десяти (5M H_2SO_4, 90 ºС) [43], семи (6M HCl, 90 ºС) [50] і двох годин (4M H_2SO_4, 80 ºС) [42] обробки глинистого мінералу. Зникнення першого базального рефлексу (табл. 1.2) свідчить про зміну стану мінералу, а саме, про порушення періодичності в накладанні тришарових пакетів відносно один одного. Це, як правило, зумовлює появу аморфного силікагелю, ідентифікованого в ІЧ-діапазоні за смугою ~ 1200 $см^{-1}$ (валентні Si-O коливання силікатів з кутом Si–O–Si ≈ 180º). З підвищенням температури модифікування кристалічність зразків знижується навіть за умови низьких C_{HCl} [49].

ІЧ-спектроскопія є дуже чутливою до природи і вмісту октаедричних атомів (Al, Fe, Mg) в структурі шаруватих силікатів, а, отже, і до тих змін, які відбуваються на різних стадіях кислотної обробки мінералів [9]. Крім того, цей метод є досить продуктивним для визначення основного мінералу і домішок в ньому, а саме кварцу і каолініту [9, 51], а також незамінний при дослідженні структурних змін, що відбуваються в шаруватих силікатах внаслідок їх модифікування різними способами (гідротермальна, кислотно-термальна обробка, прожарювання та ін.) [9, 32, 39, 51 – 54].

В ІЧ-спектрах природних і модифікованих бентонітів можна зазначити дві основні області. У першій області між 4000 і 3000 $см^{-1}$ знаходяться смуги валентних коливань ОН-груп, зв'язаних з октаедричними катіонами, а також молекул води, асоційованих за допомогою водневих зв'язків. У другій області між 1400 та 400 $см^{-1}$ зосереджені смуги силікатної структури. При цьому однозначно ідентифіковані смуги, які належать до валентних і деформаційних коливань ОН-груп і молекул води, а також до валентних коливань силікатної структури.

Область деформаційних коливань силікатної структури ідентифікується неоднозначно.

Узагальнені далеко не всі літературні дані, що стосуються ідентифікації спектрів природних бентонітів. Видно, що тільки у роботі [6] автори розділили віднесення смуг валентних коливань ОН-груп, пов'язаних з октаедричними (Al, Fe, Mg) катіонами. В інших випадках ці смуги не конкретизуються. Смугу при 3697 $см^{-1}$, яка є характерною для фази каолініту, також без уточнення відносять до валентних коливань ОН-груп, координованих октаедричними катіонами (позначені М-ОН).

Аналіз ІЧ-спектрів природних монтморилонітів приводить до висновку, що, незалежно від походження зразків, спектри характеризуються практично однаковим набором ліній з близькими значеннями частот валентних та деформаційних коливань структурних груп. Як наголошують автори [52], в ІЧ-спектрах, як правило, виявляються валентні і деформаційні коливання структурних ОН-груп, а заміщення октаедричного алюмінію на один і два іони Fe^{3+} призводить до низькочастотного зсуву ν_{OH} і δ_{OH}. Звертає увагу той факт, що тільки в роботі [39] вказується на присутність слабокислих SiOH-груп бокових граней і ребер частинок дисперсних мінералів (шаруватих силікатів) з $\nu_{OH} = 3745$ $см^{-1}$.

ІЧ-спектри кислотно-модифікованих зразків демонструють зміни октаедричної структури монтморилоніту – зменшується інтенсивність смуг 3629 $см^{-1}$ (Al-Al-OH), 835 $см^{-1}$ (Al-Mg-OH), 875 $см^{-1}$ (Al-Fe-OH) [9, 51, 54]. Зміну тетраедричної структури 1032 $см^{-1}$ (Si-O-Si) та 535 $см^{-1}$ (Si-O) спостерігали при $C_{H_2SO_4} \geq 3{,}5$М, хоча вже при $C_{H_2SO_4} \geq 1{,}5$М інтенсивність смуг при 468 і 804 $см^{-1}$ для вільного SiO_2 збільшується [51].

1.1.5. Адсорбційно-десорбційні властивості природних та модифікованих бентонітів відносно парів води

Важливу інформацію про властивості природних сорбентів можна отримати шляхом дослідження адсорбції-десорбції парів води. Молекула води належить до

полярних молекул з молекулярним діаметром 0,266 нм і високим значенням дипольного моменту. Ці властивості обумовлюють її легке проникнення в структуру природних сорбентів та сильну специфічну взаємодію з катіонними центрами, що призводить до селективної адсорбції парів води.

Процеси адсорбції-десорбції парів води глинистими мінералами різного складу та походження детально вивчені [4 – 6]. Ізотерми адсорбції парів води зразками мінералів, які переважно містять монтморилоніт, мають S-подібний характер з різким підйомом при P/Ps→1. З цього випливає, що монтморилоніт характеризується структурною неоднорідністю, тобто наявністю мікро-, мезо- і макропор. Десорбція води характеризується чітко вираженим капілярно-конденсаційним гістерезисом, що є одним із свідчень зміни властивостей сорбенту під дією молекул води. В табл. 1. 3 наведені деякі приклади впливу умов кислотної активації та природи катіону в іонообмінному комплексі монтморилоніту на параметри рівняння БЕТ для ізотерм адсорбції парів води та значення $S_{пит}$.

При варіюванні сірчаної кислоти від 0,5 до 3М ємність моношару з молекул води (a_m) та величина $S_{пит}$ зменшуються, що вказує на структурні зміни монтморилоніту, а саме зникають мікропори і утворюється адсорбент з більш крупними порами. Результати досліджень [48, 55] та узагальнюючі дані [5] вказують на те, що адсорбційна здатність монтморилоніту визначається також індивідуальними властивостями обмінних катіонів – їх розміром, зарядом, координаційним числом та будовою зовнішніх електронних оболонок [5]. Але характер впливу катіонів на адсорбцію парів води залежить від походження бентоніту. За даними [55] величина a_m зразка Na^+-Монт в шість разів менша, ніж зразка Li^+-Монт, в той же час за даними [48] ця різниця зовсім незначна. Інший приклад, за даними [55] зразок Ca^{2+}-Монт має найбільшу величину ємності моношару, а за даними [48] – найменшу.

Одночасне використання двох методів дослідження зразків монтморилоніту – адсорбційного та рентгенівського дало можливість розмежувати адсорбцію води на зовнішній поверхні та в міжпакетних проміжках мінералу. В першому випадку

адсорбція води відбувається при низьких значеннях P/P_s, молекули води не проникають в міжпакетний простір, тому базальна відстань d_{001} мало відрізняється від товщини елементарного пакету для монтморилоніту, яка становить 9,6 Å. Зі збільшенням P/P_s параметр d_{001}, або товщина міжпакетного простору Δd ($\Delta d = d_{001} – 9,6$) зростають, що свідчить про утворення одного (1W), двох (2W), трьох (3W) і навіть більше шарів молекул води в міжпакетному просторі.

Таблиця 1.3

Параметри рівняння БЕТ ізотерм адсорбції парів води та $S_{пит}$ різних зразків монтморилоніту

Назва (місцезнаходження) родовища	Зразок	Параметри БЕТ		$S_{пит}$, $м^2/г$		Літе-ратура
		a_m, ммоль/г	C	БЕТ (H_2O)	БЕТ (N_2)	
Дашуковське (Черкаська обл., Україна)	П-Бент	4,60	-	410	-	[5]
	0,5Н-Монт	3,70	-	329	-	
	1,2Н-Монт	3,30	-	294	-	
	1,7Н-Монт	3,00	-	268	-	
	2,3Н-Монт	2,30	-	204	-	
	3Н-Монт	1,80	-	162	-	
Штат Вайомінг (США)	П-Бент	-	-	752	-	[55]
	Li^+-Монт	3,79*	-	246*	-	
	Na^+-Монт	0,64*	-	41*	-	
	Mg^{2+}-Монт	4,85*	-	315*	-	
	Ca^{2+}-Монт	5,72*	-	371*	-	
	Cu^{2+} Монт	2,88*	-	187*	-	
	Fe^{3+}-Монт	4,05*	-	263*	-	
Елсови Поток (Словаччина)	Li^+-Монт	4,55	10	291	45	[48]
	Na^+-Монт	3,96	5	253	40	
	Cs^+-Монт	3,26	6	208	40	
	Ca^{2+}-Монт	2,75	9	175	37	
	Mg^{2+}-Монт	3,60	31	230	46	
	Sr^{2+}-Монт	3,13	25	200	41	
	Ba^{2+}-Монт	2,97	27	190	46	

* – параметри a_m (ммоль/г) та $S_{пит}(H_2O)$ розраховані нами

Узагальнені результати деяких досліджень про вплив природи монтморилоніту та ступеню його гідратації (повітряно-сухий – пс; насичений парами води – нпв; кількість молекул води, що припадає на елементарну комірку – N_W; кількість молекулярних шарів води – nW; кількість молекул води, що припадає на один катіон – n_{H_2O}) на значення d_{001}. Звертаємо увагу на те, що значення d_{001} повітряно-сухих зразків бентоніту залежать від його походження [49, 50, 56]; дегідратація бентоніту за 500 ºС призводить до втрати міжпакетної води та зниження базальної відстані до 9,9 Å [57]; значення d_{001} кислотно-модифікованих зразків монтморилоніту зменшуються [49, 50], але більш помітно у разі [49], що вказує на значний ступінь обміну міжпакетних катіонів на іони водню; для катіонних форм монтморилоніту значення d_{001} зростає зі збільшенням кількості адсорбованої води [5, 47, 58, 59]. У роботі [60] зроблено аналіз літературних даних щодо взаємозв'язку між адсорбційними властивостями різних за походженням глинистих мінералів переважно з фазою монтморилоніту та значеннями базальної відстані d_{001}. Залежно від кількості молекулярних шарів води (nW) параметр d_{001} має наступні значення, Å: 10,0 (0W); 11,5 - 12,5 (1W); 14,5 - 15,5 (2W); 18,0 – 19,1 (3W).

Важливим термодинамічним параметром, що характеризує властивості адсорбованої та об'ємної води, є активність води (a_{H_2O}), яка визначається величиною P/P_s, де P – рівноважний тиск парів води, P_s – тиск насичених парів води [33]. Показано, що активність води залежить від сукупності структурних та фізико-хімічних властивостей сорбентів, а також природи та концентрації іонів металів, які різними способами закріплені на поверхні сорбенту [33, 61, 62].

Ми проаналізували наведені в літературі [4 – 6] ізотерми адсорбції парів води природними та катіонзаміщеними монтморилонітами та визначили активність води за умови сталої величини адсорбції, а саме 4,0 і 8,0 ммоль/г (табл. 1.4). З наведених даних можна зробити наступні висновки. Активність адсорбованої води залежить від походження бентоніту та природи катіону в структурі монтморилоніту.

Таблиця 1.4

Вплив природи бентоніту та катіонів на термодинамічну активність адсорбованої води при постійній величині адсорбції

Назва (місцезнаходження) родовища	Зразок	$a_{H_2O} = P/P_S$		Літера-тура
		4,0 ммоль/г	8,0 ммоль/г	
Пижевське (Росія)	П-Бент	0,10	0,30	[4]
Горбське (Україна)	П-Бент	0,42	0,80	
Пижевське (Росія)	Na^+-Монт	0,18	0,56	[6]
	Na^+-Монт (прожар. при 280ºС)	~ 0,80	-	
	Ca^{2+}-Монт	0,06	0,25	[5]
	Ba^{2+}-Монт	0,13	0,56	
	Na^+-Монт	0,37	0,60	
Жабинське (Росія)	Ca^{2+}-Монт	0,08	0,22	[4]
	Na^+-Монт	0,28	0,80	
	K^+-Монт	0,56	0,90	
Штат Вайомінг (США)	Ca^{2+}-Монт	0,05	0,20	[4]
	Н-Монт	0,10	0,35	
	Na^+-Монт	0,20	0,55	
	K^+-Монт	0,30	0,82	
Побіянковське (Росія)	Ca^{2+}-Монт	0,03	0,16	[4]
	Н-Монт	0,05	0,21	
	Na^+-Монт	0,19	0,69	
	K^+-Монт	0,33	0,86	

Так, для Пижевського бентоніту активність води набагато менша, ніж для Горбського бентоніту. Після прожарювання при 280 ºС зразка Na^+-Монт активність адсорбованої води зростає до 0,8. Аналіз даних щодо сорбції води катіонзаміщеними зразками монтморилоніту (Ca^{2+}, Ba^{2+}, H^+, K^+, Na^+) приводить до висновку, що при одній і тій же величині сорбції, наприклад 4 ммоль/г, активність води істотно підвищується в рядах $Ca^{2+} < Ba^{2+} < Na^+$ (Пижевський бентоніт); $Ca^{2+} < Na^+ < K^+$ (Жабинський бентоніт); $Ca^{2+} < H^+ < Na^+ < K^+$ (Побіянковський бентоніт). Також видно, що значення a_{H_2O} для однакових катіонних форм монтморилоніту з різних родовищ, відрізняються. Все це, на нашу думку, безперечно впливатиме на

рівновагу реакцій поверхневого комплексоутворення, що призведе до зміни складу комплексів та їх реакційної здатності.

1.1.6. Адсорбція іонів металів

Незважаючи на те, що питання теорії і практики сорбції іонів важких металів природними алюмосилікатами (Кл, Морд, Монт) відображені в багатьох монографіях [5, 7, 8] та оглядових статтях, вони є актуальними і на цей час. Увага дослідників зосереджена на встановленні механізмів сорбції та взаємозв'язку між фізико-хімічними властивостями сорбентів і вибірковістю щодо іонів металів [63 – 71]. Це дозволяє не тільки оптимізувати процеси очищення вод або концентрування благородних металів природними сорбентами [72, 73], але і цілеспрямовано підійти до отримання модифікованих перехідними металами матеріалів, що характеризуються, наприклад, каталітичними властивостями [65, 74 – 76].

На сорбцію катіонів металів з водних розчинів кристалами алюмосилікатів впливають фізико-хімічні властивості як розчину, так і твердого сорбенту. До найбільш важливих відносяться топологія каркасу, pH і температура розчину, концентрація, іонний радіус і заряд гідратованих розчинених іонів металів; співвідношення сорбент/рідина, розмір часток і час контактування рідини з твердою фазою.

Важливою властивістю природних сорбентів є їх селективність (вибірковість), яка залежить від розміру і заряду катіона, структури і розподілу місць локалізації катіонів в алюмосилікатах [77]. Нижче представлені ряди селективності природного монтморилоніту для одно-, дво- і тризарядних катіонів. Як видно з наведених даних [63, 64, 66, 70, 71, 74] ряди селективності визначаються не тільки розмірами і зарядами катіонів металів, але і походженням монтморилоніту: $Pb^{2+} = Cd^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+} < Mn^{2+} < Ni^{2+}$ [78]; $Cu^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} > Ca^{2+} > NH_4^+$ [63]; $Fe^{3+} > Yb^{3+} > Zn^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Na^+$ [65]; $Al^{3+} > Fe^{3+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+} > Na^+$ [74]; $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$ [70]; $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$ [71]; $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+}$ [64]; $Fe^{3+} > Pb^{2+} > Cu^{2+}$ [66].

При цьому спорідненість Cu(II) до монтморилоніту істотно відрізняється, що підтверджується і іншими прикладами: константа Ленгмюра менше для Cu^{2+}, ніж для Cd^{2+} [67]; спорідненість Cu^{2+} до бентоніту вище, ніж для Ni^{2+} [68].

У плані наших досліджень звертаємо увагу на результати щодо адсорбції купруму(II) з двокомпонентних розчинів Cu^{2+}/Ni^{2+} [68], Cu^{2+}/Cr^{3+} [69], Cu^{2+}/Pb^{2+} [79]. У цих випадках чітко спостерігається конкуруюча адсорбція іонів металів, при цьому інгібуючий ефект іонів взаємний, але проявляється в різному ступені. Короткий аналіз зазначених літературних даних по адсорбції іонів металів різними природними сорбентами, в тому числі і бентонітами, показав, що ні в одному з наведених рядів селективності іонів металів паладій(II) не фігурує, що, очевидно, пояснюється труднощами, з якими стикаються дослідники через прояви специфічних властивостей – паладій(II) або не адсорбується, або утворює на поверхні адсорбенту осад у вигляді гідроксидів. Дані про вплив різних чинників на процеси концентрування паладію(II) представлені тільки у випадку клиноптилоліту, морденіту і їх Н-форм [72, 73].

1.1.7. Модифікування бентонітів методом інтеркаляції

Бентоніти (природні та модифіковані) через їх надзвичайну розповсюдженість у світі, дешевизну, доступність та «дружність» до навколишнього середовища, на думку авторів [80], будуть визнані матеріалами 21 сторіччя. Одним із доказів того є дослідження в галузі синтезу нових модифікованих матеріалів, а саме пілар-глин (інтеркальовані монтморилоніти), початок яких припадає на 70-ті роки минулого сторіччя [81]. Через безліч факторів, які впливають на процес інтеркаляції, виникає ситуація, коли ускладнюється порівняння результатів, отриманих різними авторами, та спостерігається невідтворюваність експериментальних даних [82]. Серед найбільш вагомих факторів, що впливають на властивості кінцевого продукту, а саме природа полігідроксокатіонів металів (M = Al, Ti, Fe, Cr, Zn, Cu); умови синтезу (гідроліз, температура, час реакції, промивання, сушіння та

прожарювання) перше місце займає природа походження бентоніту [82]. Саме це на нашу думку, є однією з причин стрімкого зростання кількості публікацій в області дослідження бентонітів взагалі та пілар-глин в частності.

У цьому розділі висвітлені лише деякі питання синтезу, властивостей та використання пілар-глин, що торкаються теми нашого дослідження. Ці питання докладно розглянуто в фундаментальних працях [83 – 87]. Згідно узагальненій схемі (рис. 1.3) [85] синтез пілар-глин полягає в перетворенні шаруватого алюмосилікату типу 2:1 (монтморилоніт) у пористу структуру шляхом обміну міжшарових катіонів на олігомерні оксо/гідроксокатіони (M = Al, Ti, Fe, Cr, Zn, Cu та інші), які після прожарювання утворюють оксидні пілари (стовпчики). Під час цього процесу відбувається стійке розширення силікатних шарів, змінюється базальна відстань у послідовності d2 > d3 > d1, що є доказом успішного здійснення пілар-процесу.

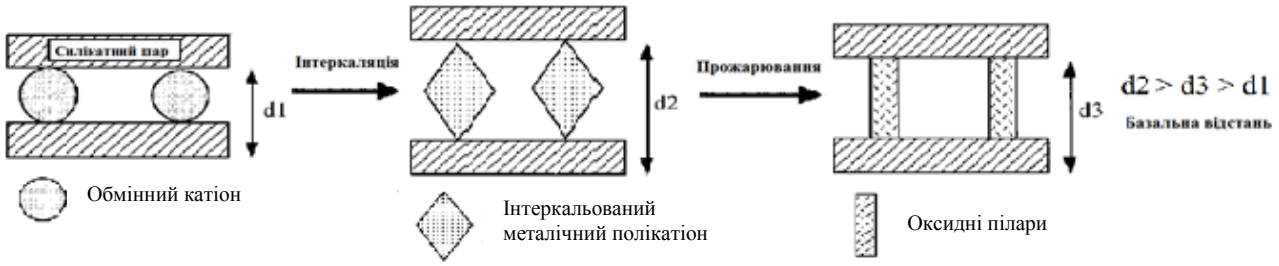


Рис. 1.3. Схема пілар-процесу [85]

За даними [83 – 87] проаналізовано зміну параметрів d_{001} та $S_{пит}$ для зразків (Al-PILC), синтезованих за участю полігідроксокатіону $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (позначення Al_{13}), який має структуру Кеггіна. Крім того, у кожному випадку ми розраховували товщину міжшарового простору $\Delta d = d_{001} – 9,6$ (9,6, Å – товщина алюмосилікатного пакету). Встановлено, що значення d_{001} для зразків Al-PILC зростає, але значення Δd у кожному випадку відрізняються, що вказує на вплив природи вихідного бентоніту на структурні властивості пілар-глин.

В ІЧ-спектрах модифікованих зразків спостерігаються усі смуги, характерні для структурних фрагментів бентонітів (монтморилонітів), але деякі з них зазнають змін. Так за даними [88] змінюється співвідношення інтенсивностей

смуг 3440 і 3660 $см^{-1}$ (ν_{OH} в асоційованих молекулах H_2O та ν_{OH} у фрагменті Al_2-OH, відповідно) та відбувається високочастотний зсув з 1020 до 1045 $см^{-1}$ для смуги Si-O-Si. Автори [89] в спектрі зразка Al-PILC зафіксували високочастотний зсув смуги 3418 $см^{-1}$ до 3423 $см^{-1}$ та смуги 1025 $см^{-1}$ до 1044 $см^{-1}$. У разі [90] автори зазначені зміни не спостерігали, але у спектрі з'являються нові смуги при 794 $см^{-1}$ та 632 $см^{-1}$ (Al-O в тетраедричному фрагменті пілар-агента Al_{13}).

У всіх наведених прикладах ширина смуги, що відповідає коливанням у фрагменті Si-O-Si, стає меншою по відношенню до вихідних бентонітів, що вказує на більшу структурну впорядкованість пілар-глин [88].

Значне розширення міжшарового простору, поява оксидних піларів викликають збільшення питомої поверхні ($S_{пит}$) та пористості зразків [84, 87, 91]. У результаті інтеркаляції пілар-глини підвищується кислотність поверхні (бренстедівські та льюїсовські центри). Наприклад, для зразка Na-Бент сумарна кислотність NH_3 становить 37 ммоль NH_3/г, а для Al-PILC – 376 ммоль NH_3/г. Саме багаторазове збільшення кислотності та висока термостабільність [88] пілар-глин обумовило їх застосування в якості кислотних каталізаторів численних реакцій в органічному синтезі [83, 84, 86, 91].

Область застосування пілар-глин значно розширилася після введення в їх склад іонів перехідних металів. Як правило, інкорпорування відбувається на стадії формування пілар-глин, або на стадії їх обробки (імпрегнування відповідними розчинами солей, прожарювання, відновлення [81]. В результаті цієї операції змінюються структурні d_{001} та текстурні ($S_{пит}$) параметри зразків M/Al-PILC. Більшість із модифікованих пілар-глин вивчені в реакціях окиснення органічних сполук, у тому разі і ЛОС (леткі органічні сполуки) [81]. Каталізатори, до складу яких входять метали, або оксиди металів та Al-PILC, використовують в реакціях відновлення NO [91]. Каталізатори Cr/Al-PILC, Cu або Ag/Al-PILC виявили активність в реакції окиснення монооксиду карбону за умови > 300 ºC [92, 93]. Каталізатор PdCu/Al-PILC відновлює нітрат-іони воднем за умови 30 ºC та

нормального тиску [94]. Звертаємо увагу на те, що в складі зазначеного каталізатора компоненти знаходяться у відновленній формі Pd^0, Cu^0.

1.2. Комплексні сполуки паладію(II) та купруму(II) в реакціях окиснення монооксиду карбону, діоксиду сульфуру та розкладання озону

1.2.1. Фундаментальні фізико-хімічні характеристики молекул CO, SO_2 та O_3

У табл. 1.5 узагальнені деякі важливі фізико-хімічні властивості монооксиду карбону, озону та діоксиду сульфуру, на основі яких передбачається їх реакційна здатність з металокомплексними сполуками, що виявляють за умови низьких температур (до 100 ºС) каталітичні властивості. Із фізичних властивостей CO, SO_2 та O_3 звертаємо увагу на те, що монооксид карбону та озон – малорозчинні у воді; у той же час через високу розчинність діоксиду сульфуру та спорідненість до молекул води в системі SO_2-H_2O встановлюється рівновага між наступними формами $SO_{2_{aq}}$, HSO_3^- та SO_3^{2-} співвідношення між якими залежить від pH середовища [105].

Молекула CO – лінійна по формі, молекули SO_2 і O_3 мають кутову форму, центральний атом сульфуру в SO_2 та кисню в O_3 знаходяться в sp^2-гібридизації. При порівнянні фундаментальних характеристик хімічного зв'язку, треба зазначити, що в молекулі CO довжина зв'язку найменша, а енергія та порядок зв'язку – найбільші, що обумовлює відносну реакційну інертність.

Молекула SO_2 – найбільш полярна, через значну різницю в електронегативності атомів та внесок неподілених пар електронів на атомах сульфуру та кисню.

В міжмолекулярних взаємодіях молекули CO, O_3 та SO_2 за класифікацією Льюїса виявляють π-акцепторні (кислотні) та σ-донорні (основні) властивості, які пояснюються електронною конфігурацією зазначених молекул.

Таблиця 1.5

Фізико-хімічні характеристики молекул CO, O_3 та SO_2

Властивість	CO [33, 95 – 98]	O_3 [98 – 100]	SO_2 [96, 98, 101 – 104]
1. Фізичні властивості			
Молекулярна маса, г/моль	28	48	64
Температура кипіння, °C	-191,5 (1 атм)	-111,92	-10,2
Температура плавлення, ºC	-205,06 (1 атм)	-192,7	-75,5
Питома густина, г/л	1,25 (0 ºC, 1 атм)	2,14 (0 ºC, 1 атм)	2,93 (0 ºC)
Розчинність (H_2O)	0,2675 г /100г (25 ˚C)	0,11 г/100г (0 ºC, 1атм)	10,5 г/100 г (20˚C)
2. Геометрія молекули та параметри хімічного зв'язку			
Симетрія	D∞h	C_{2v}	C_{2v}
Довжина зв'язку, A˚	1,13	1,28	1,43
Кут зв'язку, град	лінійна	116,4	119,5
Енергія зв'язку, кДж/моль	1076,0	104,9	497,0
Силова стала, Мдін/A˚	-	5,83	10,0
Порядок зв'язку	3	1,5	> 2
Полярність молекули, Дебай	0,12	0,55	1,59-1,72
Частоти валентних коливань в основному електронному стані молекул, $см^{-1}$	2143 – 2155	$\nu_1 = 705$ $\nu_2 = 1043$ $\nu_3 = 1150$	$\nu_1 = 1162$ $\nu_2 = 513$ $\nu_3 = 1371$
3. Редокс-потенціал, В			
	$CO_2 + 2H^+ + 2e = CO + H_2O$ **(-0,12)**	1) *pH < 7* $O_3 + 2H^+ + 2e = O_2 + H_2O$ **(2,07)** 2) *pH = 7* $O_3 + 2H^+ + 2e = O_2 + H_2O$ **(1,65)** 3) *pH > 7* $O_3 + H_2O + 2e = O_2 + 2OH^-$ **(1,24)**	1) *pH < 7* $SO_4^{2} + 4H^+ + 2e = H_2SO_3 + H_2O$ **(+0,17)** 2) *pH > 7* $SO_4^{2-} + H_2O^+ + 2e = SO_3^{2-} + 2OH^-$ **(-0,93)**

Треба наголосити, що електронна конфігурація двоатомної молекули CO описана досить однозначно [33, 95]. В ізольованій молекулі CO (рис. 1.4) чотири електрони перебувають на 1σ-, 2σ-молекулярних орбіталях, утворених 1s-орбіталлю кисню і 1s-орбіталлю карбону. Наступні за енергією 3σ-, 4σ-, $1\pi_x$- і $1\pi_y$-молекулярні орбіталі побудовані з атомних $2p_x$- і $2p_y$-орбіталей і також зайняті двома електронами кожна. У всіх випадках максимуми електронної густини зсунуті убік атома кисню. Дві орбіталі в молекулі є антизв'язуючими: 2π-орбіталь складена з $2p_z$-орбіталей кисню, а 5σ-орбіталь утворена $2p_z$-орбіталями карбону. Перша відповідає двом електронам близько атома кисню, друга – неподіленій електронній парі, що перебуває близько атома карбону і спрямована від цього атома уздовж осі молекули. Ця неподілена пара в значній мірі компенсує зсув інших орбіталей до кисню і призводить до того, що сумарний дипольний момент CO дуже малий.

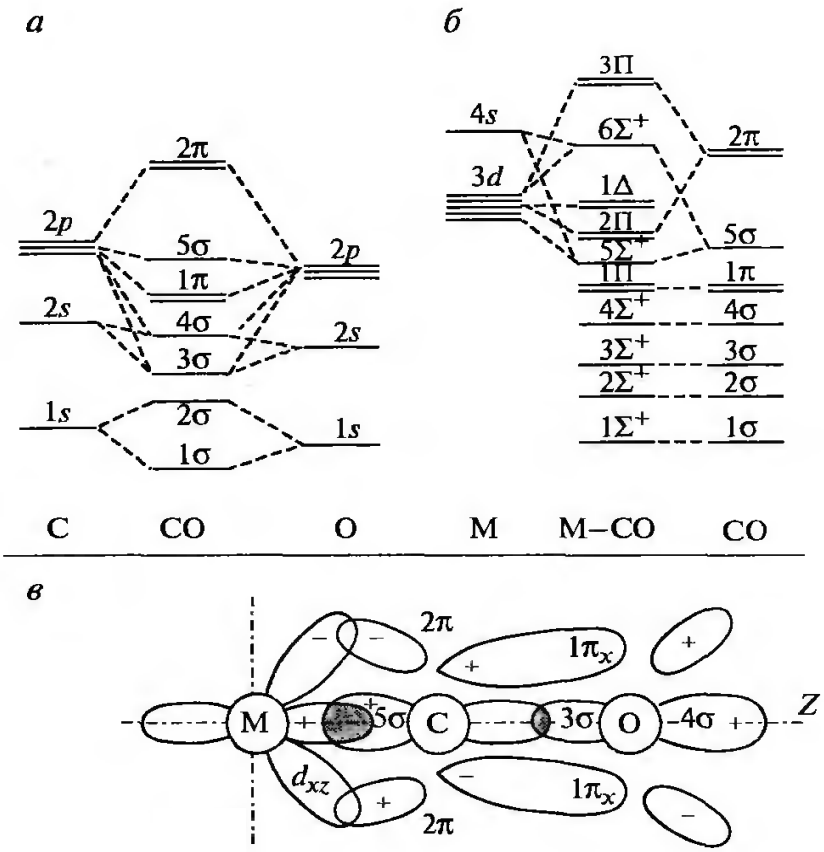


Рис. 1.4. Діаграма молекулярних орбіталей монооксиду карбону (а), карбонільного комплексу з металом (б) і схема перекривання молекулярних орбіталей у карбонільному комплексі (в) [95].

За утворення С-О зв'язку у молекулі відповідають $4\sigma^2 1\pi^4$-електрони, порядок зв'язку дорівнює 3. Практично з усіма перехідними металами СО утворює гомо- і гетеролігандні карбоніли з кінцевою (М=С=О) або містковою (М–(С=О)–М) групами. Як видно з рис. 1.4, карбонільні комплекси утворюються в результаті реалізації двох типів зв'язку. Молекула СО є слабкою основою Льюїса (спорідненість до протона становить 573,6 кДж/моль); із перехідними металами вона утворює донорно-акцепторний зв'язок за рахунок переносу електронної густини з 5σ-орбіталі молекули СО на вільну d_{z^2}-орбіталь металу (утворення орбіталі $5\Sigma^+$).

Молекула СО є також типовим π-акцепторним лігандом (кислота Льюїса), тому при комплексоутворенні здатна утворювати π-дативний зв'язок за рахунок переносу електронної густини із зайнятої d-орбіталі (d_{xy}, d_{yz}) металу на вільні $2\pi_x^*$-$2\pi_y^*$-антизв'язуючі орбіталі молекули СО. Утворення зв'язку М←СО, тобто зсув електронної густини з 5σ-орбіталі молекули СО до вільної d-орбіталі металу (поява позитивного заряду на СО), буде підвищувати частоту коливання СО. Навпаки, утворення дативного зв'язку М→СО, тобто зсув d-електронів на антизв'язуючу орбіталь молекули СО (поява негативного заряду на ній) буде знижувати частоту коливання СО. Це, власне кажучи, і визначає реакційну здатність координованої молекули, оскільки, головним чином, за рахунок π-дативної взаємодії відбувається ослаблення зв'язку С–О і активування молекули СО. Частота валентного коливання молекули СО (ν_{CO}, $см^{-1}$) залежить від співвідношення внесків σ- і π-зв'язування. У тому випадку, коли переважає σ-зв'язування, в ІЧ спектрі спостерігається високочастотний зсув. Внаслідок домінування π-зв'язування ν_{CO} менше, ніж у випадку вільної молекули СО. Результуючий ефект від σ- і π-зв'язування залежить від хімічної природи центрального атому, його заряду, природи і числа лігандів. В результаті σ-зв'язування негативний заряд на атомі карбону зменшується (зростає електрофільність), а внаслідок π-дативного переносу – збільшується

(електрофільність знижується), так що активність каталізатора під час окиснення CO киснем, що є нуклеофільним реагентом, залежить від результатів перерозподілу електронної густини на C-атомі.

Молекули O_3 та SO_2 (загальна формула XY_2, (X = O, S)) мають однакову симетрію C_{2v}, та однакову кількість (18) електронів у валентній зоні [106, 107]. Але для атома кисню електронна конфігурація O $1s^2 2s^2 2p^4$, а для атома сульфуру S $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$; крім *s*- і *p*-орбіталей атому S треба враховувати наявність вільних *d*-орбіталей [108]. Електронна будова молекули O_3 була предметом дослідження в численних публікаціях узагальнених в працях [98, 99, 109].

На цей час найбільш поширена конфігурація молекули O_3, яка побудована з урахуванням гібридизації атомних орбіталей за допомогою методу молекулярних орбіталей, представлена наступним чином [100]:

$$[O_3]\ (2s_a)^2(2s_b)^2(\sigma^{зв}_{s_a})^2(\sigma^{зв}_{s_b})^2(\pi^{зв})^2(2p_{x_a})^2(2p_{x_b})^2(\pi_z)^2(\sigma_{s_p})^2(\pi_z)^*(\sigma_{s_a})^*(\sigma_{s_b})^*.$$

Індексами a і b позначені кінцеві атоми кисню. Молекула озону розглядається як система, що складається з центрального атома кисню в sp^2-гібридизації та двох кінцевих атомів кисню, що формують групову орбіталь. Якщо гібридизації підлягають s, p_x, p_y-АО центрального атома, то дві гібридні орбіталі беруть участь в утворенні σ-зв'язків з кожним кінцевим атомом кисню, третя гібридна орбіталь переходить у систему МО як σ-МО з неподіленою парою електронів на центральному атомі. $2p_z$-АО центрального атома і дві $2p_z$-АО від кінцевих атомів кисню утворюють делокалізований трьохцентровий π-зв'язок. Усі інші АО від кінцевих атомів кисню переходять у систему МО як незв'язуючі та антизв'язуючі. З 12 МО тільки три $(\sigma^{зв}_{s_a})^2(\sigma^{зв}_{s_b})^2(\pi^{зв})^2$ відповідають за утворення зв'язку в молекулі, порядок зв'язку дорівнює 1,5. У молекулі озону всі електрони (усього у валентній зоні 18 електронів) спарені, тому молекула характеризується діамагнітними властивостями. Наявність вакантних орбіталей обумовлює акцепторні властивості молекули і її здатність приймати електрон з утворенням

озонідного іон-радикалу $O_3^{\bar{\bullet}}$, що виявляє парамагнітні властивості. Наявність неподіленої пари електронів на центральному атомі кисню (σ_{sp}-МО), а також система незв'язуючих МО забезпечують σ-донорні властивості молекули озону.

Поряд з σ-донорними властивостями молекула озону виявляє також π-акцепторну здатність завдяки наявності вільної π*-МО. Дослідженнями підтверджено утворення комплексів озону з типовими σ-донорними лігандами NH_3, PH_3, AsH_3 за рахунок переносу неподіленої пари електронів з атомів азоту, фосфору і арсену на π*-МО молекули озону. Однак, взаємодія в комплексах NH_3-O_3, PH_3-O_3, AsH_3-O_3 дуже слабка, молекули не втрачають своєї індивідуальності, а молекула озону зберігає симетрію та кут зв'язку [110 – 112].

Електронна конфігурація молекули SO_2, як і молекули O_3, будується, виходячи з симетрії C_{2v} та наявності $18\bar{e}$ у валентній зоні [101 – 104, 108]. Повний набір молекулярних орбіталей (ядро, валентна зона та вільні (віртуальні)) представлено в роботі [113]:

ядро:
$(1a_1)^2$ $(1b_2)^2(2a_1)^2$ $(3a_1)^2$ $(2b_2)^2(1b_1)^2(4a_1)^2$
S 1s O 1s S 2s S 2p
валентна зона:
$(5a_1)^2\,(3b_2)^2\,(6a_1)^2\,(2b_1)^2\,(7a_1)^2\,(4b_2)^2\,(5b_2)^2\,(1a_2)^2\,(8a_1)^2$: $^1A_1$
вільні (віртуальні), включаючи 3d-орбіталі S:
$(3b_1)^0\,(9a_1)^0\,(6b_2)^0\,(4b_1)^0\,(10a_1)^0\,(7b_2)^0\,(11a_1)^0\,(12a_1)^0$.

В міжмолекулярних взаємодіях молекула SO_2 виявляє π-акцепторні властивості (кислота Льюїса) завдяки наявності нижньої вільної МО (НВМО) симетрії $3b_1$ та σ-донорні властивості (основа Льюїса) за рахунок верхньої зайнятої МО (ВЗМО) симетрії $1a_2$, яка локалізована на атомах кисню, або орбіталі $8a_1$ – атому сульфуру. За розрахунками [104] загальний порядок зв'язку без поділу на зв'язки всіх σ- та π-типу становить 2,66.

Таким чином, різні за будовою молекули CO, SO_2 та O_3 мають спільну властивість: наявність π-акцепторних орбіталей для прийняття електронної пари з *d*-орбіталей центрального атома (утворення π-дативного зв'язку) та наявність

зайнятих орбіталей, які беруть участь в утворенні σ-донорного зв'язку з центральним атомом. Співвідношення внеску π- та σ-донорної взаємодії впливає на активацію зазначених молекул та їх реакційну здатність [33, 95, 105].

Виходячи із значень редокс-потенціалів (табл. 1.5) монооксид карбону та діоксид сульфуру виявляють відновні властивості, а озон – сильний окисник. Значення редокс-потенціалів для O_3 та SO_2 суттєво залежать від pH середовища. За умови pH > 7 відновні властивості SO_2 посилюються, а окисні властивості O_3 послаблюються.

1.2.2. Загальна характеристика аква- та галогенідних комплексів Pd(II) і Cu(II)

Комплексні сполуки Pd(II) та Cu(II) в розчинах та закріплені на носіях різного походження виявляють каталітичні властивості в редокс-реакціях за участю молекул неорганічного та органічного походження. У попередніх роботах [33, 114] докладно проаналізовані процеси комплексоутворення паладію(II) та купруму(II) в водних розчинах та на оксидних поверхнях, наведені дані про послідовні константи стійкості галогенідних комплексів та фактори, які впливають на їх склад, а таким чином на реакційну (каталітичну) здатність зазначених комплексів у реакції окиснення монооксиду карбону. В зв’язку з цим в огляді літератури ми зосередились на ключових питаннях щодо загальної характеристики аква- та галогенідних комплексів Pd(II) та Cu(II); проаналізували механізми впливу носія на склад галогенідних комплексів паладію(II), купруму(II) та підходи, щодо прогнозування їх активності в реакціях з відновниками (CO, SO_2) та окисником (O_3).

Виходячи з наведених у табл. 1.6 даних можна зробити висновок про суттєві відмінності властивостей Pd(II) і Cu(II). Аквакатіони Pd^{2+} та Cu^{2+} (M^{2+}_{aq}) у водному розчині гідролізуються:

$$M^{2+}_{aq} + jH_2O \xleftrightarrow{K_{jr}} M(OH)^{2-j}_{j\,aq} + jH_3O^+. \qquad (1.1)$$

Аналіз та повний набір констант гідролізу представлено в монографіях [117, 118]. По першим значенням $pK_{1г}$ (табл. 1.6) видно, що паладій(II) має значно більшу здатність до гідролізу ніж Cu^{2+}_{aq}. Із діаграми розподілу гідролізованих форм Pd(II) залежно від pH видно, що при pH 2 паладій(II) знаходиться в трьох формах Pd^{2+}_{aq}, $Pd(OH)^{+}$, $Pd(OH)_2$, частки яких приблизно однакові (рис. 1.5).

Таблиця 1.6

Деякі фундаментальні характеристики аква- та галогенідних комплексів Pd(II) та Cu(II)

Характеристика	Значення				Література
1. Електронна конфігурація					
Pd^0	$4d^{10}5s^0$				[115]
Cu^0	$3d^{10}4s^1$				
2. Ступінь окиснення					
Pd	0; +1; +2; +4; +6				
Cu	+1; +2; +3				
3. Іоний радіус M^{n+}_{aq}, Å					
Pd^{2+}	0,86				[116]
Pd^{4+}	0,64				
Cu^{2+}	0,77				
4. Константи гідролізу аквакатіонів ($pK_{1г}$)					
Pd^{2+}_{aq}	2,0; 1,6; 1,4				[117, 118]
Cu^{2+}_{aq}	8,0; 7,64 – 7,80				
5. Послідовні константи стійкості галогенідних комплексів Pd(II), Cu(II)					
Комплекс	$lg\alpha_1$	$lg\alpha_2$	$lg\alpha_3$	$lg\alpha_4$	Література
$[PdCl_j]^{2-j}$	4,47	3,29	2,41	1,37	[33, 114, 117]
$[PdBr_j]^{2-j}$	5,17	4,25	3,30	2,22	
$[CuCl_j]^{2-j}$	0,60	0,07	-0,38	-0,94	[33, 114, 119]
$[CuBr_j]^{2-j}$	0,33	-0,70	-	-	

У той же час гідроліз Cu^{2+}_{aq} наступає при pH > 7, а частка $CuOH^{+}$ досягає максимального значення при pH 9 (рис. 1.6).

Галогеніди утворюють з паладієм(II) набагато міцніші комплекси, ніж з купрумом(II) (табл. 1.6). Гідроліз галогенідних комплексів паладію(II) залежно від

їх складу та pH середовища супроводжується утворенням змішаних гідроксогалогенідних сполук, наприклад $Pd(OH)Cl_{aq}$ (рис. 1.5):

$$PdCl_{2aq} + H_2O \xleftrightarrow{K_{jr}} Pd(OH)Cl_{aq} + H^+ + Cl^-. \quad (1.2)$$

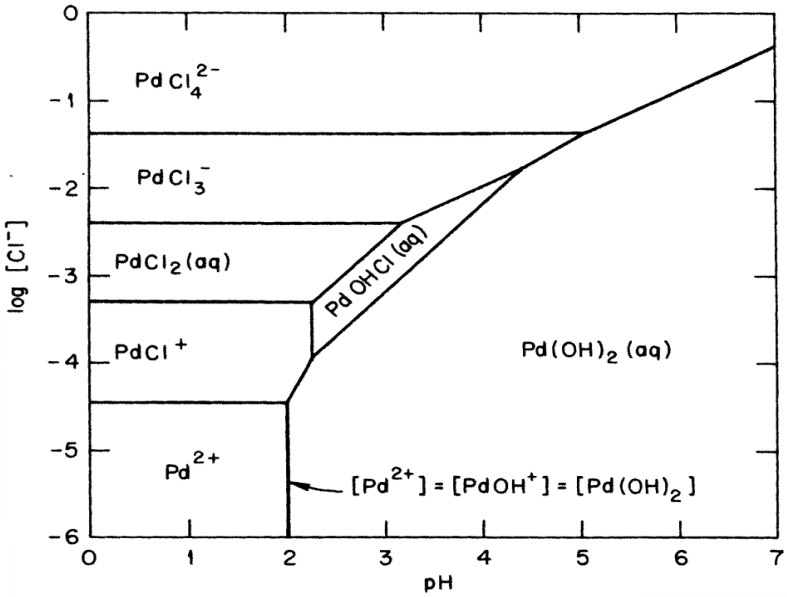


Рис. 1.5. Діаграма розподілу різних форм Pd(II) залежно від pH розчину та концентрації Cl-іонів [117].

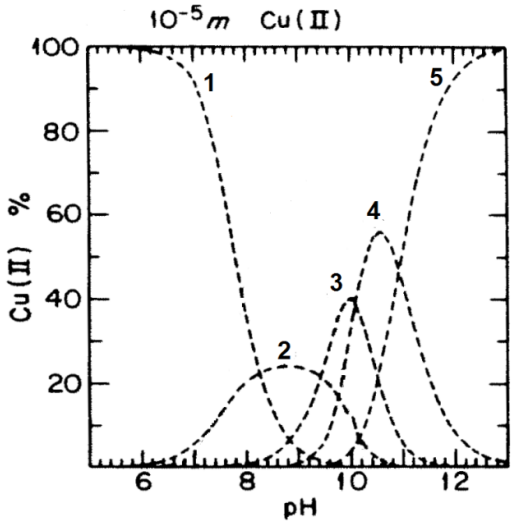


Рис. 1.6. Діаграми розподілу гідролізованих форм Cu(II) залежно від pH розчину [117]: 1 – Cu^{2+}_{aq}; 2 – $CuOH^+$; 3 – $Cu(OH)_2$; 4 – $Cu(OH)^-_3$; 5 – $Cu(OH)^{2-}_4$

На положення рівногваги (1.11) впливає активність іонів H^+, Cl^- та води. В роботі [120] вперше розрахована діаграма розподілу закріплених на носій трепел ТЗК-М гідроксобромідних комплексів паладію(II) залежно від співвідношення $a_{H_2O}/a_{H_3O^+} \cdot a_{Br^-}$. Показано, що в області значень $\lg a_{H_2O}/a_{H_3O^+} \cdot a_{Br^-}$ від 5,0 до 4,0 встановлюється рівновага:

$$Pd(OH)_2Br_2^{2-} + H_3O^+ + Br^- \xleftrightarrow{\gamma_2} Pd(OH)Br_3^{2-} + 2H_2O. \quad (1.3)$$

Детальний аналіз рівноваг та склад активних комплексів Pd(II) на різних носіях

представлено в роботах [33, 121].

Редокс-властивості сполук паладію(II) та купруму(II) характеризують наведені діаграми Латімера [122], з яких видно, що редокс-потенціал (φ), пари Pd^{2+}/Pd^{0} (1.4) значно перевищує редокс-потенціал пари Cu^{2+}/Cu^{+} (1.5); галогенід-іони знижують значення φ у разі паладію(II) та підвищують у разі купруму(II).

$$Pd^{4} \xrightarrow{1,6} Pd^{2} \xrightarrow{0,987} Pd \xrightarrow{0,62} [PdCl_4]^{2-} \xrightarrow{1,28} [PdCl_6]^{2-} \qquad (1.4)$$

$$Cu^{3} \xrightarrow{1,8} Cu^{2+} \xrightarrow{0,153} Cu \xrightarrow{0,521} Cu^{0}, \quad Cu^{2+} \xrightarrow{0,337} Cu^{0}, \quad Cu^{2+} \xrightarrow{CuX} Cu^{0} \qquad (1.5)$$

X^- =	Cl^-	0,538	0,137
	Br^-	0,640	0,033
	I^-	0,860	-0,185
	CN^-	1,2	-0,43

Звертаємо увагу на те, що редокс-потенціал пари Pd^{4+}/Pd^{2+} складає 1,6 В, тому для отримання Pd(IV) треба використовувати окисники з більшими значеннями φ. У разі пари Cu^{3+}/Cu^{2+} існують розбіжності у значеннях φ: у кислому середовищі, за даними [122], φ > 1,8 В, а за даними [123] він значно вище та становить 2,4 В. Тобто, якщо брати до уваги перше значення φ, то з урахуванням редокс-потенціалу для озону в кислому середовищі (табл. 1.5) озон може окиснювати Cu^{2+} до Cu^{3+}. У разі другого значення $\varphi_{Cu^{3+}/Cu^{2+}}$ реакція купруму(II) з озоном термодинамічно неможлива. Результати досліджень [124] довели, що комплекси Cu(II), закріплені на різних носіях, розкладають озон через стадію окиснення Cu(II) до Cu(III), появу якого спостерігали візуально (гранатово-рожеве забарвлення) у разі носія SiO_2.

1.2.2.1. Механізми комплексоутворення на поверхні носіїв неорганічного походження

У попередніх дослідженнях [30, 33, 34, 110] визначено суттєвий вплив носіїв неорганічного походження (SiO_2, Al_2O_3, алюмосилікати, дисперсні

кремнеземи) на механізми формування, а таким чином на склад поверхневих комплексів і їх активність в редокс-реакціях за участю CO, PH_3, SO_2 та O_3. Найбільш вагомими чинниками, що впливають на реакції поверхневого комплексоутворення є кислотні властивості поверхні (сумарний вміст і сила кислотних центрів, протолітичні властивості поверхневих функціональних груп, адсорбційно-десорбційні властивості відносно іонів металів і місця їх локалізації в структурі носія, а також термодинамічна активність адсорбованої води. В залежності від фізико-хімічних властивостей функціональних поверхневих груп зв'язок металокомплекса з поверхнею здійснюється за рахунок: і) ковалентної або ковалентно-іонної взаємодії; іі)електростатичної взаємодії; ііі) водневих зв'язків.

Іммобілізація катіонів металів алюмосилікатами відбувається за механізмами іонного обміну і/або адсорбції. Іони, що присутні в порах кристалічної гратки цеолітів (H^+, Na^+, K^+, Ca^{2+} і ін.), обмінюються на іони металів з розчинів. Хемосорбція завжди призводить до формування стійких внутрішньо- і зовнішньосферних комплексів, в яких функціональні групи алюмосилікатного каркасу утворюють хімічні зв'язки з іонами металів [75, 76]. Відповідно до уявлень [30, 76] утворення внутрішньосферних комплексів купруму(II) відбувається за таких реакцій:

$$\equiv T\text{-}OH + Cu^{2+} \leftrightarrow \equiv T\text{-}OCu^{+} + H^{+}, \quad (1.6)$$

$$2\equiv T\text{-}OH + Cu^{2+} \leftrightarrow \equiv (T\text{-}O)_2Cu + 2H^{+}. \quad (1.7)$$

Зовнішньосферний комплекс формується так:

$$(\equiv T\text{-}O^{-})_2 + Cu^{2+} \leftrightarrow (\equiv T\text{-}O^{-})_2\text{---}Cu^{2+}, \quad (1.8)$$

де T – символ, який відповідає центральному атому поверхні, а саме Si, Al.

Утворення внутрішньосферних комплексів, на відміну від зовнішньосферних, протікає повільно і практично необоротно. Внутрішньосферні комплекси, в яких, як правило, здійснюється переважно ковалентне або, в певному співвідношенні, ковалентно-іонне зв'язування, є більш стійкими, ніж зовнішньосферні комплекси, утворені тільки за рахунок електростатичної взаємодії (іонний зв'язок). Зазвичай при адсорбції іонів металів одночасно

існують зовнішньо- та внутрішньосферні комплекси, співвідношення між якими можна визначити дослідами по десорбції металів. На перебіг поверхневих реакцій комплексоутворення суттєво впливає природа лігандів. Коли комплексоутворення в розчині домінує над поверхневим, то комплекси або слабко адсорбуються, або взагалі не адсорбуються носієм. Так, наприклад, за даними [73] паладій(II) не адсорбується клиноптилолітом із нітратних розчинів при pH 3,2, а також із хлоридних розчинів (C_{Cl^-} = $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, pH = 2 – 6). Як правило, реакції поверхневого комплексоутворення відбуваються при концентраціях іонів металу, які відповідають моношаровому заповненню поверхні (ступінь заповнення поверхні $\theta \leq 1$) і ця область концентрації іонів металів визначається за ізотермами сорбції. При $\theta > 1$ домінуючим механізмом стає поверхневе осадження, яке часто супроводжується гідролізом іонів металу.

Розподіл катіонів перехідних металів (M^{n+}) по кристалографічним місцям цеолітів і шаруватих силікатів має суттєвий вплив на їх каталітичну активність. Дані про розподіл іонів металів у структурі Монт дуже обмежені. Встановлено [125, 126], що стан іонів перехідних металів, зокрема, Cu^{2+} у монтморилоніті, істотно залежить від ступеня гідратації поверхні мінералу. На зовнішній поверхні і в міжшаровому просторі насиченого парами води Cu-Монт обмінні катіони Cu^{2+} знаходяться в оточенні шести молекул адсорбованої води. Будова повітряно-сухого і дегідратованого при 50 °C Cu-Монт змінюється – в координаційну сферу купруму(II) входять чотири молекули води (площина квадрату) і два поверхневих атома кисню верхнього і нижнього алюмосилікатних пакетів. При 150 °C у дегідратованому Cu-Монт обмінні катіони можуть перебувати в різному оточенні поверхневих атомів кисню, залишкових молекул адсорбованої води і структурних гідроксильних груп.

Формування поверхневого комплексу через систему водневих зв’язків відбувається за реакцією

$$TOH(H_2O)_xM^{n+} + jL^{-a} \leftrightarrow TOH(H_2O)_{x-j}ML_j^{n-aj} + jH_2O, \qquad (1.9)$$

яка подібна комплексоутворенню у розчині. У цьому випадку на положення рівноваги суттєво впливає активність адсорбованої води (a_{H_2O}), яку визначають за допомогою ізотерм адсорбції парів води. Виходячи із рівняння (1.9), чим менше a_{H_2O}, тим більше рівновага зсунута праворуч, тобто зростає частка закомплексованих по ліганду L металокомплексів. Носії залежно від хімічного та мінералогічного складу по-різному знижують активність води [33, 34, 61, 62]. На прикладі бентонітів (табл. 1.4) ми показали, що активність адсорбованої води залежить від походження бентоніту та способу його модифікування (прожарювання, іонний обмін), що впливатиме на склад поверхневих металокомплексів.

Формування біметальних поверхневих комплексів ускладнюється конкурентною адсорбцією іонів металів із бінарних розчинів. В роботах [121, 127] встановлено, що із бінарних розчинів K_2PdCl_4 і $Cu(NO_3)_2$ купрум(II) вибірково адсорбується кислотно-модифікованими зразками базальтового туфу (Н-БТ), клиноптилоліту (H-CLI), морденіту (H-MOR) і дисперсного кремнезему трепелу. Це призводить до того, що купрум(II) за іонообмінними реакціями (1.10) і (1.11) міцно закріплюється на активних центрах зазначених носіїв

$$[\equiv\text{T-OH}] + Cu^{2+}_{aq} \leftrightarrow [\equiv\text{T-O-Cu}]^{+}_{aq} + H^{+}, \quad (1.10)$$

$$2\,[\equiv\text{T-OH}] + Cu^{2+}_{aq} \leftrightarrow [\equiv\text{T-O}]_2Cu_{aq} + 2H^{+}, \quad (1.11)$$

а паладій(II) зв’язується в комплекси з купрумом(II) за наступними реакціями:

$$[\equiv\text{T-O-Cu}(H_2O)_x]^{+} + PdL_j^{2-j} \leftrightarrow [\equiv\text{T-O-Cu}(H_2O)_{x-1} - PdL_j]^{3-j} + H_2O, \quad (1.12)$$

$$[\equiv\text{T-O}]_2Cu(H_2O)_x] + PdL_j^{2-j} \leftrightarrow [\equiv\text{T-O}]_2\text{-}Cu(H_2O)_{x-1}\text{-}PdL_j^{2-j} + H_2O. \quad (1.13)$$

Комплексний фрагмент PdL_j слабко зв’язаний з поверхневим купрумом(II) через молекулу води, тому зміна складу лігандного оточення паладію(II) здійснюється так, як для носіїв зі слабкими іонообмінними властивостями. Така форма паладію(II) легко десорбується з поверхні носія водою навіть при кімнатній температурі. Через енергетичну неоднорідність поверхні не

виключається можливість також міцного закріплення Pd(II). Такий зв’язок руйнується тільки після кип'ятіння в нітратній кислоті.

Таким чином, розроблені нами методологічні підходи, що пояснюють роль носія у формуванні поверхневих комплексів, носять загальний характер, однак, з урахуванням особливостей носіїв, механізми реакцій поверхневого комплексоутворення слід конкретизувати.

1.2.2.2. Прогнозування реакційної здатності комплексів паладію(II) та купруму(II) в реакціях з відновниками та окисниками

Редокс-реакції за участю металокомплексів у більшості відбуваються за внутрішньосферним механізмом, в основу якого покладена ідея участі ліганду в переносі електрона між відновником та окисником. Для передбачення впливу природи центрального атому та місткового ліганду на редокс-процес в розчинах використовують кореляційне рівняння Дорфмана-Сокольського [114]:

$$\lg k = \lg k_0 + a[\gamma^{-1}(\mp \varphi_{M^{n+1}/M^n} \pm \varphi_x \pm \gamma \lg \frac{\alpha_x}{\alpha'_x})], \qquad (1.14)$$

де $\gamma = RT/nF$; φ_{M^{n+1}/M^n} – редокс потенціал пари $M^{n+1} + \bar{e} = M^n$; φ_x – редокс-потенціал ліганду $X_2 + 2\bar{e} = 2X^-$,; α_x, α'_x – константи стійкості комплексів, які утворені лігандом X^- з окисненою та відновленою формами центрального атому. За допомогою цього рівняння можна розрахувати (якщо відомі всі константи) або передбачити вплив іонів металу і лігандів на константу швидкості окиснення металокомплексів, наприклад озоном, (верхній ряд знаків) і швидкість відновлення (нижній ряд знаків) металокомплексів, наприклад відновниками CO, SO_2. Так константа швидкості окиснення металокомплексів убуває зі збільшенням редокс-потенціалу пари M^{n+1}/M^n, але зростає зі збільшенням редокс-потенціалу ліганду X^- та співвідношення констант α_x/α'_x. Протилежні залежності (нижній ряд знаків у рівнянні) для реакції відновлення комплексів. У разі біметальних систем використання кореляційного рівняння (1.14) для прогнозування їх реакційної здатності вельми ускладнюється.

1.2.3. Композиції на основі комплексів паладію(II), купруму(II) та носіїв для окиснення монооксиду карбону, діоксиду сульфуру та розкладання озону

У цій частині огляду літератури здійснено аналіз даних про стан розробки закріплених металокомплексних композицій для низькотемпературного знешкодження різних за фізико-хімічними властивостями газоподібних токсичних речовин CO, SO_2 та O_3.

1.2.3.1. Композиції для окиснення монооксиду карбону

У роботі [33] узагальнені результати, включно до 2005 року, про стан розробки каталізаторів окиснення монооксиду карбону, перспективних для використання в засобах індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД). Згідно аналізу даних за останні 10 років [128 – 130], частка публікацій, що стосується розробки металокомплексних каталізаторів складає приблизно 20%, решта припадає на металеві та оксидно-металеві каталізатори. Як правило, закріплені металокомплексні каталізатори містять сполуки паладію(II), купруму(II) та деякі інші компоненти [131 – 142].

Варіювання каталітичної активності Pd(II)-Cu(II)-комплексів здійснюється, головним чином, за рахунок зміни природи прекурсорів паладію(II) і купруму(II), а також природи носія [33, 131 – 142]. Отримують їх методом імпрегнування носія за вологоємністю водним розчином відповідних солей з подальшим сушінням при температурі не вище 110 °C. Найбільш часто носіями виступають Al_2O_3 і АВ, а останнім часом вуглецеві матеріали марок «Карбопон» і «Бусофіт», що характеризуються розвиненою питомою поверхнею [131]. Однак застосування цих носіїв і введення до складу каталізатора феруму(III) дає низький ступінь перетворення CO, а саме, 57 і 28 %, що при ефективному часі контакту $\tau' = 0{,}36$ с і $C^{п}_{CO} = 375$ мг/м^3, відповідає кінцевій концентрації CO, яка становить 161 і 270 мг/м^3, відповідно, тобто набагато вище ГПК для повітря робочої зони.

Каталізатор Pd(II)-Cu(II)-Fe(III)/АВ [131] при τ' = 3,21 с, $C^{п}_{CO}$ = 6250 мг/м^3 і температурі 20 °С не забезпечує очистку повітря до ГПК – на виході 125 мг/м^3. Інший приклад також демонструє низький ступінь перетворення СО в присутності каталізатора $PdCl_2$-$CuCl_2$/АВ – всього 45%; після прожарювання носія при 400 °С, обробки пероксидом водню або фосфатною кислотою активність каталізаторів зростає, але кінцева концентрація залишається досить високою [135].

Автори [132 – 134] запропонували новий метод нанесення Pd(II) і Cu(II) через стадію формування аміачних комплексів, які методом імпрегнування з водного або органічного розчинника наносять на носій Al_2O_3, сушать у повітрі, а потім прожарюють при 300 °С протягом 2 годин. Отримані каталізатори забезпечують 100%-ву очистку повітря в області температур від 0 до -30 °С. При цьому, чим менше $C^{п}_{CO}$, тим нижче температура, при якій η = 100 %.

У роботі [136] наведені результати дослідження активності каталітичної композиції $PdCl_2$-$CuCl_2$-$(CuNO_3)_2$/Pal (Pal (палигорскіт) – природний гідратований магній-алюміній силікатний мінерал, використовується без попередньої обробки). Треба звернути увагу на такі особливості: ступінь окиснення СО зростає з 30% до ≈ 100% за умови підвищення температури сушіння композиції зі 140 ºС до 300 ºС; стаціонарний режим реакції досягається тільки через 120 хв. пропускання ГПС (ступінь окиснення СО на початку реакції складає 20%); каталізатор не втрачав активності (η ≈ 100%) протягом 24 годин; вміст паладію(II) (0,2 мас.%) у складі композиції найменший у порівнянні з відомими.

Результати наших досліджень за останні роки в області створення нанесенних купрум-паладієвих каталізаторів низькотемпературного окиснення СО узагальнені в роботах [27, 34, 121, 138 – 142]. У всіх випадках каталізатор містить одні і ті ж компоненти K_2PdCl_4, $Cu(NO_3)_2$ і KBr, нанесені методом імпрегнування за вологоємністю на природні матеріали різного мінералогічного, фазового та хімічного складу. Показано, що активність Pd(II)-Cu(II)-каталізаторів окиснення СО істотно залежить від природи носіїв, що зумовлено відмінностями їх фізико-хімічних властивостей, які впливають на склад поверхневих купрум-

паладієвих комплексів.

У роботі [137] наведені результати тестування композицій, які мають однаковий склад за Pd(II) і Cu(II), але відрізняються природою (походженням) бентоніту. Встановлено, що у разі бентоніту Горбського родовища (П-Бент(Г)) каталізатор забезпечує високу ступінь окиснення СО без попередньої активації носія. У той же час носій на основі бентоніту Дашуковського родовища потребує кислотної обробки (1М HNO_3) впродовж 1 години за умови 100 ºС. В обох випадках $C^{к}_{CO} > ГПК_{CO}$.

Аналіз результатів [131 – 137] показав, що каталітичні композиції в реакції окиснення СО тестовані за різних умов, а саме початкова концентрація СО ($C^{п}_{CO}$) варіювалася від 300 до 6250 мг/м^3, об'ємна швидкість ГПС змінювалась від 1120 до 24000 год$^{-1}$; оскільки маса зразка змінювалися від 0,2 до 10 г, то використовували параметр $\omega_{пит}$, мл/г·год – питома об'ємна витрата ГПС; температура тестування також не була сталою. Показник $\omega_{пит}$ однаковий у роботах [136, 137], але початкові концентрації СО значно відрізняються.

Через перелічені чинники неможливо здійснити коректне порівняння активності каталітичних композицій, які відрізняються вмістом Pd(II), Cu(II), природою носія та тестовані за різних умов. У наведених роботах відсутні детальні дослідження кінетики окиснення СО киснем при варіюванні вмісту основних компонентів Pd(II), Cu(II), що є необхідною умовою оптимізації складу каталітичних композицій. Більш того, з урахуванням наведених даних [131 – 136] неможливо прогнозувати вплив носія на активність купрум-паладієвих комплексів.

1.2.3.2. Композиції для розкладання озону

Застосування озону в якості реагенту-окисника пов'язане з певними труднощами: при відносно високій вартості озону коефіцієнт його використання – низький, тому для збільшення цього показника в реакціях озонування застосовують каталізатори [143, 144]. Але навіть у цьому випадку залишкова

концентрація озону може перевищувати ГПК, тому для його розкладання застосовують термічні, реагентні і каталітичні методи [145]. Публікації за останні 10 років свідчать про перевагу каталітичних методів розкладання озону, а найбільш активні каталізатори являють собою складні композиції [146 – 148], які містять паладій, срібло, оксиди мангану різної кристалічної структури. Високу активність проявляють і металокомплексні сполуки Mn(II), Co(II), які закріплені на різні носії [149 – 152].

Аналіз патентних і літературних джерел [153 – 158] показав, що інформація про застосування НМКК для низькотемпературного розкладання озону дуже обмежена.

Із аналізу відомих патентних джерел можна зробити наступні висновки: і) за складом каталізатори є однокомпонентні $PdCl_2/Fe_2O_3$ (або BaO) [154], Mn(II)/АВ [155], $CuCl_2$/ВВМ [156], $Cu(NO_3)_2$ (або $Mn(NO_3)_2$/Кл [157] та двокомпонентні $PdCl_2$-$CuCl_2$ (або $NiCl_2$)/Al_2O_3 [153], Mn(II)-Ti(IV)/кераміка [158]; іі) розкладання озону до гранично-припустимої концентрації (ГПК$_{O_3}$= 0,1 мг/м^3 для робочої зони) здійснювали каталізатори, що містять $PdCl_2$ [154], $PdCl_2$-$CuCl_2$ [153] та $CuCl_2$ [156] на відповідних носіях; ііі) найбільший час захисної дії ($\tau_{ГПК}$ = 60 год) показав каталізатор $CuCl_2$/ВВМ за умови $C^{п}_{O_3}$ = 1,5 мг/м^3, лінійної швидкості озоно-повітряної суміші 2,5 – 4,4 см/с, температури 283 – 313 К. Модифікований іонами Cu(II), Mn(II) і Zn(II) клиноптилоліт тестований в реакції розкладання озону при $C^{п}_{O_3}$ = 23000 ppm (49286 мг/м^3); найбільш активним був каталізатор, що містив Mn(II), проте, вже через 20 хв ступінь розкладання озону становив всього 18 %. Слід зазначити, що автори [157] не використовували істинно природний клиноптилоліт, а отримували його лабораторним способом з бентоніту. Результати досліджень, що наведені в патентних джерелах [153 – 158], не містять інформацію про кінетику розкладання озону, тому визначити вплив кожного компоненту, в тому числі і носія, на кінетичні та стехіометричні параметри реакції та час захисної дії композицій неможливо.

Незважаючи на обмежене застосування, НМКК мають переваги перед

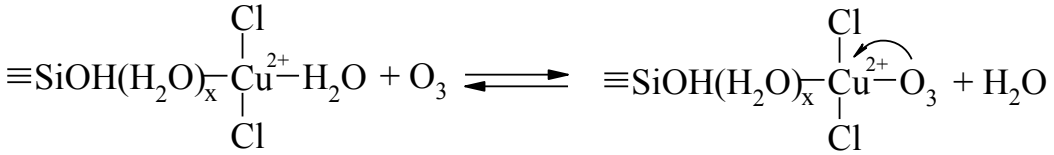
іншими типами каталізаторів: варіювання активності завдяки зміні природи центрального атома (Me^{n+}), лігандів (L) і носіїв; порівняно проста технологія отримання (імпрегнування носія каталітичним розчином і сушка при температурі не вище 373 – 383 К).

Розглянемо деякі закономірності розкладання озону комплексними сполуками купруму(II) та паладію(II). Використання сполук Cu(II) та Pd(II) як каталізаторів розкладання озону визначається співвідношенням редокс-потенціалів пар Pd(IV)/Pd(II) (1.4), Cu(III)/Cu(II) (1.5) та O_3/O_2 (табл 1.15). Якщо навіть припустити, що редокс-потенціал пари Cu(III)/Cu(II) становить 2,4 В, що перевищує редокс-потенціал озону, то для багатьох редокс-процесів за участю d-металів термодинамічну заборону вдається зняти шляхом варіювання природи лігандів, або закріплення сполук купруму(II) на різних носіях. Показано, що закріплені на носіях (SiO_2, Al_2O_3, Кл, АВ, ВВМ) комплексні сполуки купруму(II) – CuLj (L = Cl^-, NO_3^-, гексаметилентетрамін, основи Шифа) каталізують розкладання озону [159 – 163], але їх активність набагато нижча, ніж у разі закріплених галогенідів Mn(II) та Co(II) [149, 151].

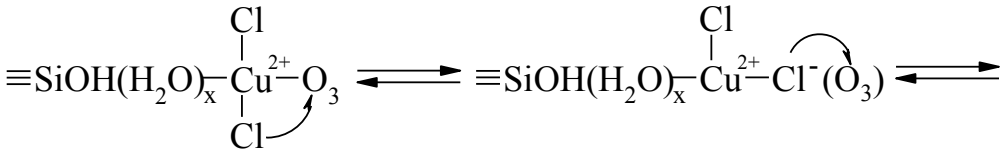
Купрум(II) хлорид, закріплений на вуглецевих матеріалах (АВ, ВВМ), розкладає озон за умови температури навколишнього середовища [164]. Суттєвим недоліком такого каталізатора є те, що вуглецеві матеріали взаємодіють з озоном, внаслідок чого змінюються фізико-хімічні та структурні характеристики носія, що призводить до незворотної втрати активності каталізатора. Крім того, вуглецеві матеріали виробляються за складними технологіями, тому мають високу вартість (особливо ВВМ) і через це обмежене використання для закріплення металокомплексних сполук.

Досліджена кінетика розкладання озону закріпленими на силікагелі ацидокомплексами купруму(II) CuL_2/SiO_2 (L = Cl^-, NO_3^-), отриманих методом імпрегнування [160, 161]. Встановлено, що їх активність в реакції розкладання озону, суттєво залежить від вмісту хлорид-іонів, а закріплені комплекси складу $CuCl^+_{aq}$ і $CuCl_{2aq}$ відповідальні за розкладання озону. На підставі аналізу

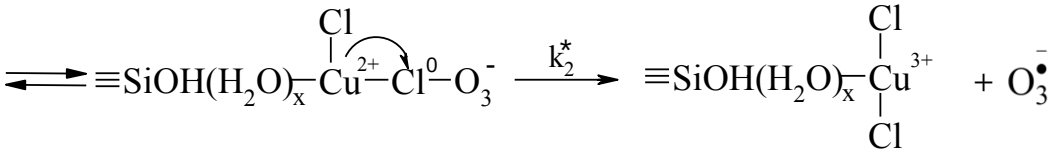
літературних даних стосовно механізму розкладання озону металокомплексними сполуками [159, 161], а також з урахуванням складу хлоридних комплексів купруму(II), стадії процесу можна записати в такий спосіб:



(1.15)



а)

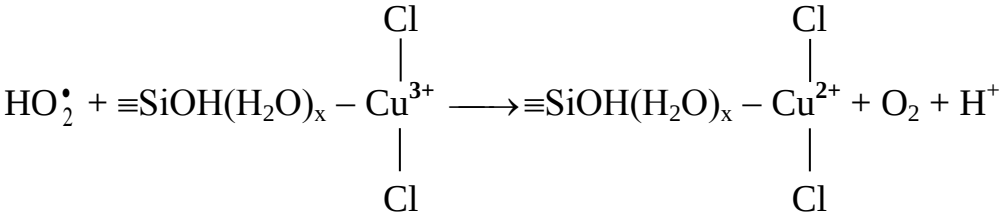


(1.16)

$$O_3^{\bullet -} + H^+ \longrightarrow HO_3^{\bullet} \qquad (1.17)$$

$$HO_3^{\bullet} \longrightarrow OH^{\bullet} + O_2 \qquad (1.18)$$

$$OH^{\bullet} + O_3 \longrightarrow HO_2^{\bullet} + O_2 \qquad (1.19)$$



(1.20)

Вкажемо на деякі важливі моменти, щодо представленого механізму: розкладання озону здійснюється за внутрішньосферним механізмом переносу електрона за участю місткового ліганду Cl^--іону; редокс-перетворення (1.16) проміжного комплексу завершується окисненням Cu^{2+} до Cu^{3+} та появою озонідного йон-радикалу $O_3^{\bullet -}$, який генерує радикали $OH^{\bullet}$ і $HO_2^{\bullet}$(1.17 – 1.19); радикал $HO_2^{\bullet}$ відновлює Cu^{3+} (1.20) та повертає Cu^{2+} в процес розкладання озону.

Реакція паладію(II) з озоном термодинамічно можлива. У водних та органічних розчинах цю реакцію використовують для отримання комплексних

сполук Pd(IV) [168]. Кінетику окиснення паладію(II) в солянокислому розчині

$$Pd^{2+} + O_3 + 2H^+ \rightarrow Pd^{4+} + O_2 + H_2O \quad (1.21)$$

вивчали автори [169, 170]. Встановлено, що константа швидкості реакції суттєво залежить не тільки від природи лігандів, але й від їх числа в координаційній сфері паладію(II). Так, реакційна здатність убуває в ряду $PdCl_4^{2-} > PdCl_3^- > PdCl_2 > PdCl^+ > Pd_{aq}^{2+}$. Для реакції (1.21) через деякий час характерно встановлення стаціонарного режиму, що вказує на істинно каталітичний процес, який є досить складним. Оскільки редокс-потенціал Pd(IV)/Pd(II) (див. 1.4), перевищує редокс-потенціал $Cl_2/2Cl^-$ (1,36 В), то відбувається відновлення за реакцією:

$$Pd^{4+} + 2Cl^- \rightarrow Pd^{2+} + Cl_2, \quad (1.22)$$

або внутрішньосферне редокс-перетворення

$$PdCl_6^{2-} \leftrightarrow PdCl_4^{2-} + Cl_2. \quad (1.23)$$

На жаль відсутні дані про константи швидкості реакцій (1.21) – (1.23), тому можно зробити тільки якісний висновок, а саме чергування стадій (1.21) – (1.23) веде до встановлення стаціонарного режиму за умови близьких значень констант швидкостей окремих реакцій.

Незважаючи на те, що відомі композиції для розкладання озону на основі закріплених на носіях сполук паладію(II) [153, 154], дані про вплив кожного компонента на кінетику реакції відсутні, тому прогнозування реакційної здатності комплексів Pd(II) неможливо.

1.2.3.3. Композиції для окиснення діоксиду сульфуру

Незважаючи на велику кількість публікацій [171, 172], присвячених нейтралізації діоксиду сульфуру – найбільш поширеного забруднювача атмосфери, питання розробки ефективних каталізаторів залишається актуальним, оскільки всі оксидні, за винятком на основі оксидів мангану [173], і металеві каталізатори активні при високих температурах (до 800 °C). Солі d-металів, головним чином Fe(II, III), Cu(I, II), Mn(II) і Co(II) [174], у водних розчинах

окиснюють діоксид сульфуру при температурі навколишнього середовища і концентраціях близько 10^{-7} – 10^{-6} моль/л. У роботах [175 – 177] представлено детальний кінетичний і термодинамічний аналіз багаточисленних даних з рідиннофазного окиснення діоксиду сульфуру(IV) (рівноважна суміш SO_{2aq}, HSO_3^-, SO_3^{2-}), яке відбувається в присутності каталізаторів – іонів перехідних металів. Слід зауважити, що за умови сумісної присутності деяких іонів металів спостерігається синергізм їх дії, наприклад Mn(II)-Fe(III) і Mn(II)-Co(II) [178], Cu(II)-Fe(III) [179], гальмучий Mn(II)-Cr(III) [180] або аддитивний Mn(II)-Ni(II) [180] ефекти. Теоретичні підходи [175 – 180], які пояснюють механізми каталізу та синергічної дії іонів перехідних металів в реакціях окиснення S(IV) не втратили своєї актуальності і на цей час.

Відомо, що зміна реакційної здатності іонів металів може бути досягнута шляхом закріплення їх на різних носіях. Відомості про застосування таких зразків в реакціях з діоксидом сульфуру дуже обмежені [172, 181 – 183]. В якості іонів металів зі змінною валентністю виступають Co^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} і Ag^{+}, а роль носіїв виконують цеоліти клиноптилоліт [172] і NaY [183], тефлон [181]. Ці зразки не виявляють каталітичні властивості, і через деякий проміжок часу на виході з реактора досягається початкова концентрація SO_2. Крім роботи [184], відсутні дані про металокомплексні каталізатори, які закріплені на природних носіях, в реакції окиснення SO_2 киснем повітря.

Розглянемо деякі приклади окиснення діоксиду сульфуру розчиненими та нанесеними композиціями, що включають солі d-металів, головним чином Cu(II) та Pd(II). Реакція окиснення діоксиду сульфуру в літературі [175] охарактеризована як одна з найбільш «капризних» реакцій, дослідження якої тривають декілька десятиліть, однак і до цього часу не існує єдиної думки щодо механізму окиснення діоксиду сульфуру в водних розчинах. Так, зроблено висновок, що окиснення SO_2 сполуками Cu(II) [185, 186] та Fe(III) [187] перебігає з реалізацією одноелектронного радикального або двохелектронного нерадикального механізмів. Автори [188, 189] додержуються думки що, оскільки

під час окиснення діоксиду сульфуру комплексами металів виконується стехіометрія реакції

$$SO_2 + 2M^{n+} + 2H_2O \leftrightarrow H_2SO_4 + 2M^{(n-1)+} + 2H^+ , \quad (1.24)$$

то наймовірніше окиснення діоксиду сульфуру комплексами металів перебігає через утворення проміжної сполуки M^{n+} з гідросульфіт-аніоном.

За реакціями (1.25) – (1.27) відбувається окиснення бісульфіт-іона:

$$HSO_3^- + M^{n+}(aq) \leftrightarrow MHSO_3^{n-1}(aq) + H_2O , \quad (1.25)$$

$$MHSO_3^{n-1}(aq) \leftrightarrow M^{n-1}(aq) + HSO_3 , \quad (1.26)$$

$$M^{n+}(aq) + HSO_3 + H_2O \leftrightarrow H_2SO_4 + M^{n-1}(aq) + H^+ . \quad (1.27)$$

Інтермедіат $MHSO_3^{n-1}(aq)$ зазнає внутрішньосферного редокс-розпаду (1.26) з утворенням монотіонової кислоти HSO_3, яка швидко окиснюється до H_2SO_4 [190].

Одним із доказів внутрішньосферного окиснення діоксиду сульфуру є суттєвий вплив на швидкість реакції природи лігандів в координаційній сфері M^{n+}. Так, в роботах [188, 189] показано, що активність галогенідних комплексів Cu(II) зростає в ряду лігандів $Cl^- < Br^- < I^-$, а змішані бромо- та хлоройодидні комплекси купруму(II) виявляють найбільшу активність через участь йодид-іонів у внутрішньосферних перетвореннях за наступною схемою:

$$CuCl_{2aq} + I^- \leftrightarrow CuCl_2I_{aq}^- + H_2O, \quad (1.28)$$

$$CuCl_2I_{aq}^- + SO_2 \leftrightarrow [CuCl_2(I)(SO_2)(H_2O)]^- , \quad (1.29)$$

$$[CuCl_2(I)(SO_2)(H_2O)]^- \leftrightarrow [CuCl_2(I^o)(SO_2)(H_2O)]^- , \quad (1.30)$$

$$[CuCl_2(I^o)(SO_2)(H_2O)]^- \rightarrow CuCl_2 + HSO_3 + HCl + I^-, \quad (1.31)$$

$$CuCl_2 + HSO_3 + H_2O \leftrightarrow CuCl + H_2SO_4 + HCl. \quad (1.32)$$

За цією схемою в інтермедіаті іон I^- віддає електрон купруму(II) і перетворюється в радикал I^0 (1.30), який в лімітуючої стадії (1.31) за участю молекули води окиснює діоксид сульфуру в радикал HSO_3, подальше окиснення якого в H_2SO_4 відбувається швидко (1.32). Повернення Cu(II) у процес відбувається за реакцією:

$$4CuCl + O_2 + 4H^+ + 4Cl^- \leftrightarrow 4CuCl_2 + 2H_2O. \quad (1.33)$$

Якщо константи швидкості стадії відновлення купруму(II) діоксидом сульфуру та окиснення купруму(I) мають однакові (або близькі) значення, встановлюється стаціонарний режим, в якому кінцева концентрація SO_2 є сталою величиною.

Паладій(II) на відміну від інших d-металів, з молекулою SO_2 утворює планарні комплекси, в яких реалізується зв'язок Pd – S [191 – 194]. Відносно до теми нашого дослідження інтерес представляють результати, які отримали автори [195] під час вивчення кінетики взаємодії галогенідних комплексів Pd(II) з діоксидом сульфуру у водному розчині одночасно волюмометричним, потенціометричним та спектрофотометричним методами. Встановлено, що молекули SO_2 заміщають в координаційній сфері Pd(II) молекули води:

$$[Pd(H_2O)_m Cl_{4-m}]^{2-m} + nSO_2 \longleftrightarrow [Pd(H_2O)_{m-n}(SO_2)_n Cl_{4-n}]^{2-m} + nH_2O. \quad (1.34)$$

Редокс-потенціал пари Pd^{2+}/Pd^0 в результаті реакції (1.34) зменшується на 350 мВ, що доказує наявність комплексоутворення в системі Pd(II)-SO_2. Комплекси, які формуються за реакцією (1.34), нестабільні та розкладаються під час пропускання інертного газу – редокс-потенціал системи зростає і набуває вихідного значення. Встановлено, що швидкість реакції (1.34) та кількість молекул SO_2 убувають зі збільшенням концентрації H_2SO_4 і Cl^--іонів. За умови $[Cl^-]/[Pd^{2+}] = 20$ молекула SO_2 не входить до координаційної сфери паладію(II).

Залежно від pH середовища, з урахуванням рівноваг у водному розчині SO_2 (наявність SO_3^{2-} і HSO_3^- форм), можливо утворення сульфітних та бісульфітних комплексів паладію(II) за наступними реакціями:

$$PdCl_2 + SO_2 + H_2O \rightarrow PdSO_3 + 2HCl, \quad (1.35)$$

$$PdCl_2 + 2SO_2 + H_2O \rightarrow Pd(HSO_3)_2 + 2HCl. \quad (1.36)$$

Ці комплекси, на відміну від тих, що формуються за реакцією (1.34), є досить стійкими [191, 193] та розкладаються за умови високої температури (> 500 ºС).

З наведених результатів витікає важливий висновок: при варіюванні pH середовища та закомплексованості паладію(II) можна досягти таких умов, за яких Pd(II) слабко зв'язує молекулу SO_2, або зовсім не реагує з нею. В цьому випадку

зниження активності каталізаторів окиснення монооксиду карбону в присутності діоксиду сульфуру може бути незначним. Незважаючи на те, що нанесені (закріплені) хемосорбційно-каталітичні композиції для уловлювання діоксиду сульфуру мають переваги з точки зору практичного застосування їх в ЗІЗОД, ці системи майже не досліджені. За результатами аналізу літературних даних встановлено, що природні адсорбенти – клиноптилоліт, морденіт із різних родовищ та їх кислотно-модифіковані форми виявляють захисні властивості, але час захисної дії незначний (5 – 120 хв) [196]. Встановлено, що підвищити цей показник можна шляхом модифікування природного клиноптилоліту хлоридом купруму(II) в присутності галогенід-іонів [184].

Природні та кислотно-модифіковані бентоніти набагато краще адсорбують SO_2, ніж CO_2 і CO [197, 198]. Збільшити поглинальну ємність бентонітів можливо за рахунок кислотної активації адсорбента, модифікування сполуками V, Co, Ni, Mn та Cu [199 – 201], а також полігідроксокомплексами (Fe(III), Al(III), Zr(IV) [202]. Усі наведені дослідження виконані в статичних умовах, тому відсутні дані про кінетику реакції та вплив різних чинників на кінетичні та стехіометричні параметри реакції.

1.3. Висновки до розділу

1. Актуальним є питання використання дешевих і доступних природних бентонітів України в якості носіїв металокомплексних сполук, а саме паладію(II) та купруму(II). Аналіз літературних джерел показав, що природні та модифіковані бентоніти використовуються як адсорбенти важких металів, органічних сполук та сіркувмісних газів; стабілізатори наночастинок нульвалентних металів та оксидів металів; носіїв іонів металів та комплексів кобальту(III), феруму(III) з основами Шифа – каталізаторів реакцій органічного синтезу. Обгрунтовано використання природних та модифікованих бентонітів в якості носіїв металокомплексних сполук, що виявляють каталітичні властивості в низькотемпературних редокс-

реакціях за участю газоподібних токсичних речовин, а саме монооксиду карбону, діоксиду сульфуру та озону.

2. На підставі відомостей про фізико-хімічні і структурні характеристики природних та модифікованих алюмосилікатів і розроблених раніше нами теоретико-методологічних підходів, що пояснюють роль носія у формуванні поверхневих металокомплексів, зроблено висновок про їх загальний характер. У кожному випадку з урахуванням особливостей носіїв механізми реакцій поверхневого комплексоутворення треба конкретизувати. Для цього 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. Встановлено, що відсутні систематичні дослідження наведених фізико-хімічних і структурних властивостей природних і модифікованих бентонітів, що не дає можливості цілеспрямованого вибору носіїв, на яких формуються комплексні сполуки паладію(II) та купруму(II) з максимальною каталітичною активністю в реакціях окиснення CO, SO_2 та розкладання O_3.

3. Аналіз літературних даних показав, що проблемним є питання розробки багатофункціональних металокомплексних каталізаторів та можливість їх ефективного використання в засобах індивідуального захисту органів дихання робітників різних галузей промисловості, в робочій зоні підприємств яких концентрації токсичних газів перевищують ГПК та знаходяться в атмосфері поодинці, або сумісно в різних варіаціях. Аналіз рівня теоретичних досліджень та розробки металокомплексних каталізаторів для використання в ЗІЗОД показав, що перспективними можуть бути каталітичні композиції, до складу яких входять сполуки Pd(II) і Cu(II), різні промотори, природні та модифіковані носії.

4. Встановлено, що каталітичні композиції на основі Pd(II) і Cu(II) тестовані в реакції окиснення CO за різних умов ($C^{п}_{CO}$, маса зразка об'ємна швидкість ГПС та ін.), тому здійснити коректне порівняння активності каталітичних композицій, які відрізняються вмістом Pd(II), Cu(II), природою носія неможливо. Більш того у наведених роботах відсутні детальні дослідження кінетики окиснення CO киснем при варіюванні вмісту основних компонентів Pd(II), Cu(II), що є необхідною умовою оптимізації складу каталітичних композицій та прогнозування впливу носія на активність купрум-паладієвих комплексів. Незважаючи на те, що інформація про низькотемпературні каталізатори озону досить всебічна, але дані про каталізатор $PdCl_2$-$CuCl_2$ (або $NiCl_2$)/Al_2O_3 представлені тільки в патенті, який не містить інформацію про кінетику розкладання озону, тому визначити вплив кожного компоненту, в тому числі і носія, на кінетичні та стехіометричні параметри реакції та час захисної дії композиції неможливо. Композиції на основі Pd(II)-Cu(II) та носія взагалі не досліджувались в реакції окиснення діоксиду сульфуру киснем.

РОЗДІЛ 2
ВИХІДНІ СПОЛУКИ, МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Методи модифікування природних бентонітів

У роботі використовуються 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). Були отримані наступні серії модифікованих зразків бентоніту Дашуковського родовища.

І серія зразків отримана термічним та гідротермальним способами. Зразок бентоніту прожарювали при 300 ºС впродовж 1 години – **300-Бент(Д)**; зразок бентоніту кип'ятили впродовж 1 години при перемішуванні в дистильованій воді, потім промивали та сушили при 110 ºС впродовж 3 годин – **H_2O-Бент(Д).**

Зразки ІІ серії **1Н-Бент(Д)-τ** отримували кислотно-термальним способом при варіюванні часу контакту (τ = 0,5; 1,0; 3,0; 4,0; 6,0) бентоніту з кип'ячою 1М HNO_3 при співвідношенні Т : Р = 1 : 5; зразки промивали дистильованою водою до pH ~ 5 та негативної реакції на нітрат-іон. Зразки сушили при 110 ºС впродовж 3 годин.

Зразки серії ІІІ **$\overline{X}$Н-Бент(Д)-1** ($\overline{X}$ = 0,25; 0,5; 1,0; 3,0; 6,0 М HNO_3) отримували кислотно-термальним способом при варіювання концентрації нітратної кислоти за умови сталого часу контакту (τ = 1 год) зразка з кислотою. Далі умови такі як для серії ІІ.

Зразки IV серії отримані способом інтеркаляції полігідроксокатіону Al_{13} – пілар-глини (Al-PILC) шляхом часткового гідролізу розчину солей алюмінію з використанням в якості основи гідроксиду натрію. Відповідний об'єм 0,2 М NaOH по краплях додавали до 0,2 М розчину $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, щоб отримати молярне відношення OH/Al = 2,0. Даний розчин витримували протягом 7 діб при кімнатній температурі і перед використанням в процесі піларизації нагрівали при 60 °С протягом 2 год. Потім 2 г Na-монтморилоніту розчиняли в 200 мл дистильованої

води, щоб отримати суспензію глини 1,0 мас. %. Суспензію перемішували при кімнатній температурі протягом 2 год. Піларизуючий розчин по краплях додавали (50 мл/год) до суспензії глини для того, щоб отримати співвідношення Al/монтморилоніт 20 ммоль/г. Під час додавання піларизуючого розчину суспензію глини перемішували. Суміш витримували при постійному перемішуванні протягом 2 год. при кімнатній температурі, потім промивали дистильованою водою до повного видалення хлорид-іонів, центрифугували і сушили на повітрі, а потім прожарювали при 500 °С протягом 2 год.

2.2. Методика отримання закріплених металокомплексних композицій

Композиції складу K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/$\overline{S}$ ($\overline{S}$ – П-Бент, 300-Бент, H_2O-Бент, 1Н-Бент-τ, $\overline{X}$Н-Бент-1, Al-PILC) отримували методом імпрегнування носія за вологоємністю водно-спиртовим розчином, що містить при заданих співвідношеннях необхідні солі металів. Вологу масу витримували в закритій чашці Петрі при 20-25 °С протягом 24 годин, потім сушили в термошафі при 110 °С до сталої маси.

2.3. Рентгенофазовий аналіз

Рентгенофазовий аналіз здійснювали на порошковому дифрактометрі Siemens D500 у мідному випромінюванні із графітовим монохроматором на вторинному пучку. Для реєстрації дифрактограм зразки після розтирання в ступці поміщали в скляну кювету з робочим об’ємом 2×1×0.1 $см^3$. Дифрактограми вимірювали в інтервалі кутів $3° < 2\theta < 70°$ із кроком 0,03° і часом накопичення 60 секунд у кожному пункті. Обробка рентгенограм (згладжування, вирахування фону, пошук піків і редагування їх списку, облік систематичних помилок) виконані за допомогою програми PowderX [203]. Пошук можливих фаз, що

належать до складу зразків, виконаний за картотекою PDF-1 [204], що є частиною програмного забезпечення дифрактометру.

2.4. Метод ІЧ-спектроскопії

Зразки досліджували методом ІЧ-спектроскопії (Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Frontier (400-4000 $см^{-1}$). Спектри зразків знімали з використанням пресованих таблеток з KBr, які отримували при співвідношенні 1 мг речовини на 200 мг KBr і пресували під тиском 7 $т/см^2$ протягом 30 с.

2.5. Диференційно-термічний аналіз (ДТА) і диференційно-термогравіметричний аналіз (ДТГ)

Дослідження зразків методом ДТА-ДТГ здійснювали на дериватографі Паулік Ф., Паулік Д. і Ердей А., що дозволяло одночасно визначати зміну маси (ТГ), швидкість зміни маси (ДТГ), зміну тепломісткості (ДТА) і зміну температури (Т) зразків. Температуру печі підвищували з лінійною швидкістю нагрівання 10 °С/хв у температурному інтервалі 20-1000 °С. Для одночасного запису кривих Т, ТГ, ДТА і ДТГ використовували чотирьохканальний мікровольтовий реєстратор. Наважки зразків становили 0,25 г. Погрішність вимірів ± 5 %.

2.6. Дослідження адсорбції парів води зразками природного та хімічно-модифікованого бентоніту

Сорбцію парів води зразками природного бентоніту та його модифікованих форм досліджували в термостатованій при 21 °С вакуумній установці із кварцовими пружинними вагами Мак Бена-Бакра. Для термостатування адсорбенту під час відкачки та у процесі адсорбції використовували повітряний термостат з оргскла і пластику. Термостатування системи контролювали за

допомогою термостата ТС-0М-2 з погрішністю ± 0,2 °С. Попередньо висушені при 110 °С зразки масою 0,1–0,2 г розміщували в чашечці ваг. Вакуум в установці створювали за допомогою форвакуумного і пароолійного дифузійного насосів. Відкачку повітря здійснювали протягом декількох годин. Залишковий тиск (10^{-3}–10^{-4} мм рт. ст.) контролювали іонізаційно-термопарним вакуумметром ВИТ-2М. Після досягнення зразками сталої маси напускали водяну пару. Парціальний тиск газу-сорбату реєстрували за допомогою U-подібного ртутного манометра з погрішністю ±2,6 Па ($2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.). Час встановлення рівноваги для зразків сорбентів – 24 години. Зміну маси зразків у результаті сорбції та різницю рівнів U-подібного манометра контролювали за допомогою катетометру КМ-6. Помилка вимірів не перевищувала ± 2 %.

2.7. Дослідження адсорбції та десорбції іонів Cu(II) і Pd(II)

Адсорбцію Cu(II) і Pd(II) зразками природних сорбентів із середнім розміром зерен 0,75 мм з водних розчинів $Cu(NO_3)_2$, або K_2PdCl_4, або бінарних розчинів K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$ досліджували в статичних умовах в режимі струшування при 25 ºС впродовж 2 годин (час встановлення рівноваги); співвідношення маси зразка: об’єм розчину = 1:100.

Значення pH розчинів до і після адсорбції вимірювали за допомогою pH-метру pH-150M.

Десорбцію Pd(II) і Cu(II) з композицій, приготовлених на основі кислотно-модифікованих зразків бентоніту, здійснювали в статичних умовах. В конічну колбу поміщали 0,5 г зразка та доливали 10 мл відповідного десорбенту (H_2O, HNO_3 (1:1)). Десорбцію здійснювали при 20 і 100 °С, час контактування 30 хв.

Вміст Pd(II) і Cu(II) у розчинах визначали атомно-абсорбційним методом з використанням атомно-абсорбційного спектрофотометра AAS-1N фірми Carl Zeiss Jena (Німеччина). Визначення здійснювали із застосуванням полум'яного варіанта метода (пропан-бутан-повітря). З метою усунення заважаючого впливу матричних компонентів розчину, застосований метод добавок з корекцією фона.

Зокрема довжина хвилі резонансного випромінювання під час вимірювання концентрації паладію дорівнювала 247,6 нм з корекцією фона при λ = 246,7 нм, а визначення концентрації купруму здійснювали при λ = 324,8 нм з корекцією фона при λ = 323,1 нм. Похибка визначення Pd(II) і Cu(II)становила ± 5 %.

2.8. Визначення питомої поверхні

Питому поверхню зразків визначали методом термодесорбції аргону [205]. Зразки попередньо «тренували» при 200 °С в струмі гелію; вимірювання здійснювали на газохроматографічній установці з використанням хроматографа ЛХМ-8МД (детектор за теплопровідністю) і газової суміші 80 % He + 20 % Ar. Похибка визначення $S_{пит}$ – не більше 10%.

2.9. Вимірювання pH суспензій

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

2.10. Методика кінетичних досліджень та апаратура

Підготовка газоповітряної суміші (ГПС) та вимірювання концентрації CO, SO_2, O_3. ГПС із визначеною концентрацією СО отримували шляхом розведення концентрованого газу (98-99 об. % СО) очищеним за допомогою фільтрів, заповнених фільтруючим матеріалом ФП і активованим вугіллям марки СКН-К, повітрям до необхідної концентрації – 100, 200 або 300 мг/м^3.

Початкову ($C^{п}_{CO}$) і кінцеву ($C^{к}_{CO}$) концентрації монооксиду карбону визначали за допомогою газоаналізатора 621ЭХ04 (“Аналітприлад”, Україна) чутливістю 2 мг/м^3.

Озоно-повітряну суміш (ОПС) із заданою концентрацією озону отримували в озонаторі ІГ-1Ш дією тихого електричного розряду на кисень повітря. Подачу ОПС регулювали за показаннями реометра. Відносна помилка вимірювання об'ємної витрати ОПС становила ± 5%.

Початкову ($C^{п}_{O_3}$) і кінцеву ($C^{к}_{O_3}$) концентрації озону в діапазоні від 1 до 1000 мг/м^3 аналізували за допомогою оптичного газоаналізатора (модель "Циклон-реверс") з межею виявлення 1 мг/м^3; а в діапазоні від 0 до 1 мг/м^3 – за допомогою газоаналізатору «652 ЕХ04» з межею виявлення 0,025 мг/м^3.

ГПС, що містить SO_2 у концентрації 150 мг/м^3, отримували шляхом змішування потоків очищеного повітря і SO_2 в змішувачі. Початкову ($C^{п}_{SO_2}$) та кінцеву ($C^{к}_{SO_2}$) концентрації діоксиду сульфуру визначали за допомогою газоаналізатора 667ЭХ08 (“Аналітприлад”, Україна), чутливість якого – 2 мг/м^3; час встановлення концентрації не більш 60 с.

Кінетику реакцій окиснення CO, SO_2 та розкладання O_3 в присутності каталітичної композиції вивчали в проточній за газом термостатованій при 293 К установці, у реакторі з нерухомим шаром каталітичної композиції. Розміри реактора, дисперсність зразків і лінійна швидкість ГПС відповідали режиму ідеального витиснення і перебігу реакцій в кінетичній області. Умови: температура 20 ºС; середній розмір зерен $\bar{d}_з$ = 0,75 мм; відносна вологість $\varphi_{ГПС}$ = 67 %; лінійна швидкість ГПС U = 4,2 см/с, крім серії, в якій варіювали U; $m_к$ = 10 г, крім окремих серій експерименту.

Швидкість реакції розраховували за формулою:

$$W = \frac{w(C^{п}_{г} - C^{к}_{г})}{m_к}, \text{ моль/(г·с)} \qquad (2.1)$$

де $w = 1{,}67 \cdot 10^{-2}$ – об'ємна витрата ГПС, л/с; $C_г^п$, $C_г^к$ – початкова і кінцева концентрації CO, або O_3, або SO_2, моль/л; $m_к$ – маса зразка каталізатора, г.

З урахуванням першого порядку реакції по концентрації CO для стаціонарних ділянок експериментальних кінетичних кривих константу швидкості реакції знаходили за формулою:

$$k_I = \frac{1}{\tau'} \ln \frac{C_{CO}^п}{C_{CO}^к}, \ c^{-1} \qquad (2.2)$$

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

Константу швидкості першого порядку відносно озону визначали графічно з використанням рівняння:

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{O_3}^п}{C_{O_3}^к}, \ c^{-1} \qquad (2.3)$$

де k_1 – константа швидкості реакції, τ – час реакції, с.

Константу швидкості реакції першого порядку ($k_{1/2}$) за часом напівперетворення ($\tau_{1/2}$) озону та діоксиду сульфуру розраховували за формулою:

$$k_{1/2} = \frac{0{,}69}{\tau_{1/2}}, \ c^{-1}. \qquad (2.4)$$

Дослідну кількість CO, O_3, SO_2 ($Q_{досл}$), що прореагували визначали з урахуванням експериментальної функції $\Delta C_г$ – τ. Ступінь перетворення CO, O_3, SO_2 ($\eta_{ст}$) і число каталітичних циклів (n) на моль Pd(II) ($Q_{Pd(II)}$) розраховували за формулами:

$$\eta_{ст} = \frac{(C_г^п - C_г^к)}{C_г^п} \cdot 100, \ \%; \qquad (2.5)$$

$$n = Q_{досл}/Q_{Pd(II)}. \qquad (2.7)$$

Для оцінки захисних властивостей каталітичних композицій використовували показники: τ_0 – період часу, протягом якого на кінетичній кривій $C_г^к = 0$; $\tau_{ГПК}$ – час захисної дії, тобто час досягнення ГПК.

Аналіз впливу макрокінетичних факторів на швидкість окиснення монооксиду карбону. Для визначення області перебігу реакції і режиму роботи реактора використовували загальновідомі методологічні прийоми і критерії [206, 207]. Серед параметрів, що визначають вплив внутрішньої дифузії на швидкість процесу, можна назвати такі: середній розмір гранул ($\bar{d}_з$); пористість; частка активного компоненту каталізатора на носії. Найбільш поширеним для зернистих зразків є перший критерій: якщо швидкість реакції, починаючи з деякого значення $\bar{d}_з$, перестає залежати від розміру зерен, то в цій області внутрішньо-дифузійне гальмування знімається. За даними табл. 2.2 для зразків $\bar{d}_з$ від 0,375 до 2,50 мм внутрішньо-дифузійним гальмуванням в стаціонарному режимі можна знехтувати.

Таблиця 2.2

Вплив $\bar{d}_з$ на кінетичні і стехіометричні параметри реакції окиснення монооксиду карбону киснем в присутності композиції K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/6Н-Бент(Д)-1 ($C_{Pd(II)}$= 2,72·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$= 2,9·10^{-5}; C_{KBr}= 1,02·10^{-4} моль/г; $\bar{d}_з$= 0,75 мм; U = 4,2 см/с; $C^{п}_{CO}$ = 300 мг/м^3)

$\bar{d}_з$, мм	$W_{ст}$·10^9, моль/(г·с)	$C^{к}_{CO}$, мг/м^3
0,375	17,9	2
0,75	17,3	12
1,50	17,3	12
2,50	16,9	18

Серед критеріїв, які визначають вплив зовнішньої дифузії на швидкість процесу, надійним і основним є лінійна швидкість ГПС. При постійній об'ємній швидкості ГПС вихід з зовнішньо-дифузійної області характеризується умовою: dW/dU = 0 (W – швидкість реакції; U – лінійна швидкість потоку ГПС).

Для того, щоб виключити вплив зовнішньо-дифузійного гальмування, при постійних значеннях об'ємної витрати ГПС (w = 1,67·10^{-2} л/с), маси зразка ($m_к$ = 10 г) і середнього діаметра зерен ($\bar{d}_з$ = 0,75 мм) варіювали лінійну швидкість ГПС від 3,2 до 11,5 см/с шляхом зміни площі поперечного перерізу реактора. Видно (табл. 2.3), що швидкість реакції окиснення СО киснем у стаціонарному режимі у

вивчених межах варіювання U практично не змінюється, тобто зовнішньо-дифузійне гальмування знімається.

Таблиця 2.3

Вплив лінійної швидкості ГПС на швидкість реакції окиснення СО киснем в присутності композиції K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/6Н-Бент(Д)-1 ($C_{Pd(II)}$ = 2,72·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$ = 2,9·10^{-5}; C_{KBr} = 1,02·10^{-4} моль/г; $C^{п}_{CO}$ = 300 мг/м^3)

U, см/с	$d_p \cdot 10^2$, м	$W_{ст} \cdot 10^9$, моль/(г·с)
3,2	3,00	17,2
4,2	2,25	17,3
7,0	1,70	17,3
11,5	1,38	17,4

Для того, щоб для розрахунку швидкості реакції можна було використовувати рівняння (2.1), в проточних реакторах з нерухомим шаром пористого зразка повинен реалізовуватися режим ідеального витискування. Режим ідеального витискування реалізується за відсутності 1) продольної дифузії (виконання нерівності $\bar{d}_з/h \ll 1$, де h – висота шару зразка) і 2) впливу пристінкового ефекту (виконання нерівності $d_p/\bar{d}_з \geq 30$, де d_p – внутрішній діаметр реактора). В усіх кінетичних дослідженнях, що виконані при U = 4,2 см/с і розмірі зерен носія 0,75 і 1,5 мм, спостерігається виконання критеріїв режиму ідеального витискування (значення $d_p/\bar{d}_з$ знаходяться в межах 60,0-30,0; значення $\bar{d}_з/h$ – в межах 0,014-0,026). Таким чином, завдяки відсутності внутрішньо- та зовнішньо-дифузійного гальмування і реалізації режиму ідеального витискування, можна констатувати, що реакція окиснення СО киснем перебігає в кінетичній області, що дозволяє використовувати для розрахунку швидкості реакції формулу (2.1).

2.11. Висновки до розділу

У цьому розділі були описані вихідні матеріали та фізико-хімічні методи дослідження, які були використані в роботі.

Описані способи модифікування зразків П-Бент(Д): термічний (300-Бент(Д)), гідротермальний (H_2O-Бент(Д)), кислотно-термальний за умови

варіювання часу контакту (τ) зразків бентоніту з 1М HNO_3 від 0,5 до 6 год., 100 ºС – 1Н-Бент(Д)-τ та концентрації нітратної кислоти від 0,25 до 6,0 моль/л при τ = 1 год. – $\overline{X}$Н-Бент(Д)-1; інтеркаляція полігідроксокатіону алюмінію Al_{13} – пілар-глини (Al-PILC).

Для встановлення структурних, структурно-адсорбційних та фізико-хімічних властивостей 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; pH-метрія; кінетичний метод для встановлення закономірностей окиснення CO, SO_2 і розкладання O_3, а також для визначення часу захисної дії каталітичних композицій відносно газоподібних токсичних речовин.

РОЗДІЛ 3
ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИРОДНИХ БЕНТОНІТІВ ТА Pd(II)-Cu(II)-КАТАЛІТИЧНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ЇХ ОСНОВІ

3.1. Порівняльні фізико-хімічні та структурні характеристики бентонітів з трьох родовищ України

3.1.1. Хімічний та фазовий склад природних бентонітів

Усереднений хімічний склад вітчизняних та зарубіжних зразків бентонітів представлено в табл. 1.1. Більш за все вони відрізняються між собою вмістом SiO_2, Al_2O_3 та Fe_2O_3. У табл. 3.1 узагальнені результати хімічного аналізу саме цих компонентів, які за даними [121, 137, 138], можуть істотно впливати на активність Pd(II)-Cu(II)-каталізаторів окиснення монооксиду вуглецю. Видно, що зразок П-Бент(Г) характеризується найменшим співвідношенням SiO_2/Al_2O_3 і має більший вміст Fe_2O_3.

Таблиця 3.1

Хімічний склад (за основними компонентами) природних бентонітів України

Зразок	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2/Al_2O_3
П-Бент(Г)	50,0	18,5	7,6	2,7
П-Бент(Д)	49,6	13,5	7,2	3,7
П-Бент(К)	60,5	12,5	5,0	5,0

Дифрактограми зразків природних бентонітів представлені на рис. 3.1, а результати рентгенофазового аналізу – в табл. 3.2. Встановлено, що всі бентоніти, крім основної фази монтморилоніту (Монт), містять фазу α-кварцу (Q) (2θ = 26,630°, d = 3,346Å); домішки фази каолініту (K) (2θ = 12,470°, d = 7,096 Å і 25,080°, d = 3,550Å) та α-тридиміту (α-тр) (2θ = 21,828°, d = 4,068 Å і 35,954°, d = 2,497 Å) чітко виявляються для П-Бент(Г), а для зразків П-Бент(Д) і П-Бент(К) ці фази відсутні. Фаза кальциту (C) (2θ = 29,405°, d = 3,035 Å і 2θ = 48,523°, d = 1,874 Å) виявлена в зразках П-Бент(Д); аморфний SiO_2 – у всіх зразках;

домішки фаз анатазу, гетиту виявляються у вигляді дуже слабкого відбиття (не більше двох у кожному спектрі).

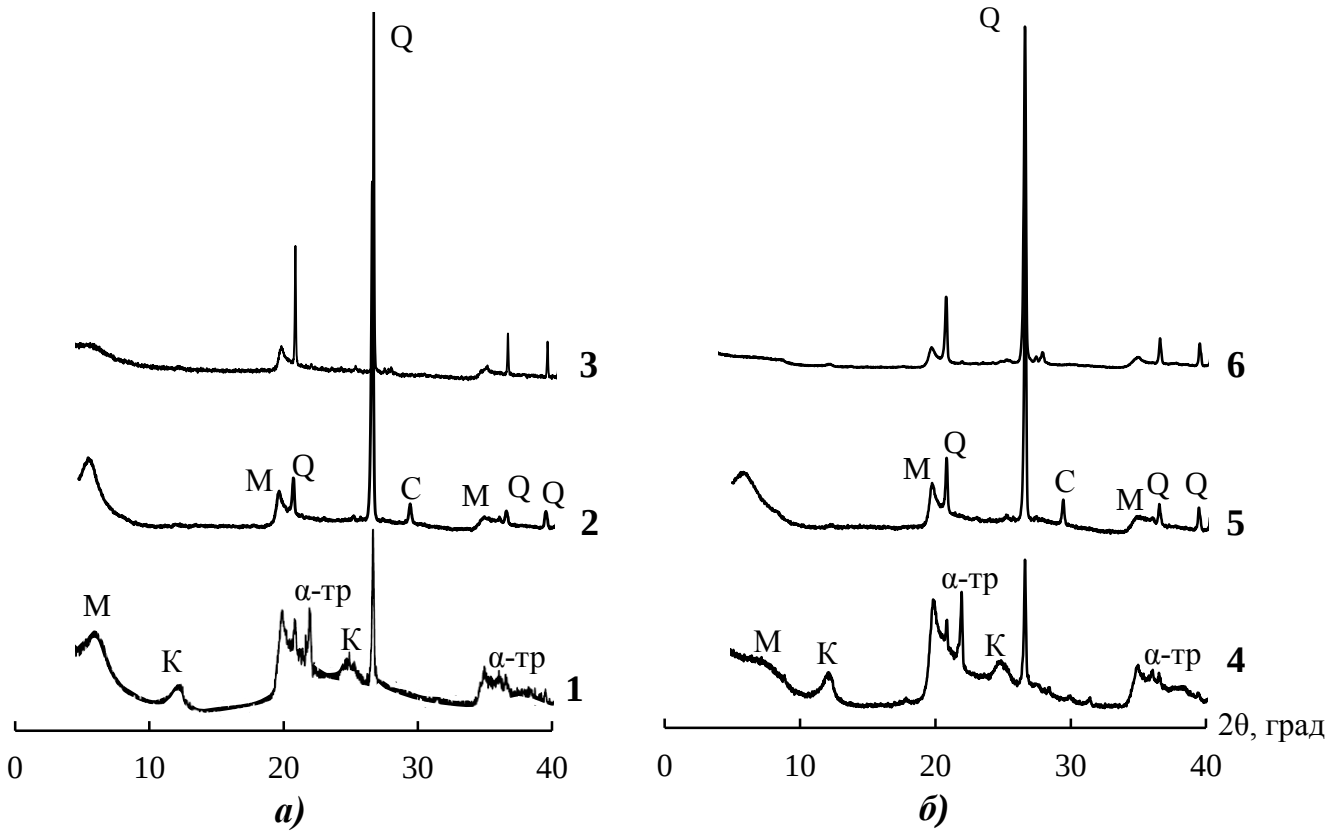


Рис. 3.1. Дифрактограми зразків П-Бент(Г) *(1)*, П-Бент(Д) *(2)*, П-Бент(К) *(3)* (*рис. 3.1 а*) та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі (*рис. 3.1 б)*: *4* – Pd(II)-Cu(II)/ П-Бент(Г); *5* – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д); *6* – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(К)

Основна фаза Монт ідентифікована в зразках трьох бентонітів за такими значеннями кутів відбиття і міжплощинних відстаней 2θ і (d, Å): 6,395° (13,817), 20,015° (4,435), 35,075° (2,560), 59,960° (1,542); 61,888º (1,500) – для П-Бент(Г); 5,739° (15,387), 19,743° (4,493), 35,830° (2,504), 61,710° (1,501) – для П-Бент(Д); 6,180° (14,297), 19,925° (4,460), 35,165° (2,550), 59,990° (1,540) – для П-Бент(К). Отримані результати найкраще корелюють з теоретичною дифрактограмою гексагонального монтморилоніту 15A[$(Na_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$] з наступними характеристиками 2θ і (d; Å): 6,494° (13,600), 17,171° (5,160), 19,981° (4,460), 35,023° (2,560), 54,233° (1,690), 62,028 (1,490) [Reference code 00-029-1498].

Таблиця 3.2

Рентгеноспектральні характеристики природних бентонітів

Фаза	2θ, град	d, Å, експ.	2θ, град	d, Å експ.	*d, Å, довід.*
Монт	**П-Бент(Г)**		**Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Г)**		
	6,395	13,817	7,332	12,047	*15,540*
	20,015	4,435	19,885	4,461	*4,490*
	61,888	1,500	61,658	1,503	*1,500*
α-SiO_2	20,900	4,249	20,864	4,254	*4,250*
	26,630	3,346	26,652	3,341	*3,350*
	50,180	1,817	50,147	1,817	*1,820*
Каолініт	12,470	7,096	12,152	7,277	*7,140*
	25,080	3,550	25,296	3,517	*3,550*
α-тридиміт	21,828	4,068	21,697	4,092	*4,080*
	35,954	2,497	36,012	2,491	*2,490*
Монт	**П-Бент(Д)**		**Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д)**		
	5,739	15,387	6,156	14,345	*15,540*
	19,743	4,493	19,766	4,487	*4,490*
	61,710	1,501	61,731	1,501	*1,500*
α-SiO_2	20,801	4,266	20,854	4,256	*4,250*
	26,640	3,343	26,640	3,343	*3,350*
	50,080	1,819	50,130	1,818	*1,820*
Кальцит	29,405	3,035	29,441	3,031	*3,035*
	48,523	1,874	48,555	1,873	*1,875*
Монт	**П-Бент(К)**		**Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(К)**		
	6,180	14,297	7,619	11,594	*15,540*
	19,925	4,460	19,803	4,479	*4,490*
	59,990	1,540	59,949	1,541	*1,500*
α-SiO_2	20,855	4,258	20,858	4,255	*4,250*
	26,630	3,346	26,652	3,342	*3,350*
	50,150	1,818	50,142	1,817	*1,820*

Дифрактограми трьох зразків бентоніту мають такі відмінності. Змінюються положення та інтенсивність першого рефлексу фази Монт d_{001} (рис. 3.2); базальна відстань d_{001} найбільша для П-Бент(Д). Абсолютна інтенсивність цього та інших відбиттів фази Монт для П-Бент(К) у порівнянні з П-Бент(Г) і П-Бент(Д) знижується майже вдвічі. Це свідчить про аморфізацію фази Монт. На руйнування кристалічної структури монтморилоніту в зразку П-Бент(К) вказує також зсув рефлексу d_{060} в область менших значень 2θ (59,990º). У табл. 3.3

наведені дані, що характеризують розмір кристалітів фази Монт (D, нм) та зсув першого відбиття (Δd, Å) – для носіїв відносно зразка П-Бент(Г), а для композицій відносно кожного носія; величина $\Delta d = d_{001} - 9{,}6$ характеризує різницю між базальною відстанню d_{001} та товщиною алюмосилікатного пакету.

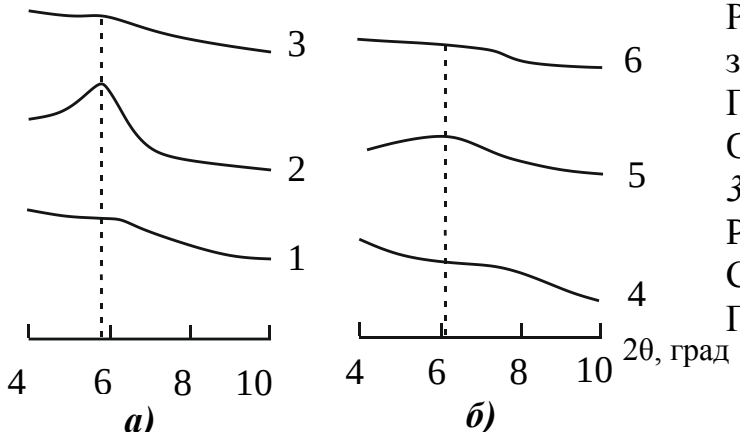


Рис. 3.2. Франмент дифрактограм зразків П-Бент(Г) *(1)*, П-Бент(Д) *(2)*, П-Бент(К) *(3)* (*рис. 3.2 а*) та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі (*рис. 3.2 б*) в області малих кутів: *4* – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Г); *5* – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д); *6* – Pd(II)-Cu(II)/ П-Бент(К)

Таблиця 3.3

Вплив природи бентоніту на рентгеноспектральні характеристики зразків

Зразок	2θ, град	d, Å	Δd, Å	D, нм
П-Бент(Г)	6,395	13,817	4,22	28
П-Бент(Д)	5,739	15,387	5,79	14
П-Бент(К)	6,180	14,297	4,70	20
Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Г)	7,332	12,047	2,45	27
Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д)	6,156	14,345	4,75	30
Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(К)	7,619	11,594	1,99	19

Розмір кристалітів розраховували за формулою Шерера (3.1) за рентгеноспектральними характеристиками відбиття d_{001}

$$D = \frac{k\lambda}{B\cos\theta}, \qquad (3.1)$$

де B – ширина на половині висоти піка лінії рентгенівської дифракції; λ - довжина хвилі рентгенівського випромінювання (1,54178 нм); θ - кут дифракції; k – константа (0,9).

Після нанесення сполук паладію(II) і купруму(II) на природні бентоніти (табл. 3.3) базальна відстань фази Монт d_{001} зменшується у всіх випадках, тобто відбувається стискування алюмосилікатних шарів, що свідчить про розподіл цих

іонів металів переважно на зовнішній поверхні носія і проникнення їх в гексагональні порожнини бентоніту. Розмір кристалітів зразків П-Бент залежить від їх походження і, крім П-Бент(Д), практично не змінюється при закріпленні сполук Pd(II) і Cu(II).

Таким чином, найбільш упорядковану кристалічну структуру мають П-Бент(Г) і П-Бент(Д). Значення базальної відстані в зразках убуває в ряду П-Бент(Г) < П-Бент(К) < П-Бент(Д), що вказує на різну кількість молекул води в міжшаровому просторі [5, 47, 58 – 60]. Так для повітряно-сухого зразка П-Бент(Д) кількість молекулярних шарів води може дорівнювати двом [60].

3.1.2. ІЧ-спектри природних бентонітів

На рис. 3.3 представлені ІЧ-спектри природних бентонітів з трьох родовищ України, які відображають характерні для основної фази монтморилоніту смуги в області валентних і деформаційних коливань структурних груп, а також смуги домішок – каолініту, α-кварцу і кальциту. Ідентифікацію ІЧ-спектрів зразків П-Бент (табл. 3.4) здійснювали з використанням літературних даних [5, 6, 9, 40, 51, 52, 54].

Спектри вказують на те, що зразки є поліфазними. Гостра і інтенсивна смуга при 3697 $см^{-1}$ в області валентних коливань ОН-групи, зв'язаної з октаедричними катіонами, поряд зі смугою деформаційних коливань при 913 $см^{-1}$ для П-Бент(Г), вказує на присутність кристалічного каолініту. Інтенсивність цієї смуги для зразка П-Бент(К) значно менша, а у разі П-Бент(Д) смуга 3692 $см^{-1}$ взагалі виявляється у вигляді плеча, що свідчить про малий вміст каолініту в цьому зразку бентоніту. Таким чином, у досліджуваних зразках вміст каолініту різний і зменшується у ряді П-Бент(Г) > П-Бент(К) >> П-Бент(Д). Така послідовність підтверджується також зміною інтенсивності смуги при 748 $см^{-1}$, характерної для деформаційних коливань Si-O у каолініті. Чітка середньої інтенсивності смуга при 748 $см^{-1}$ виявляється тільки у разі П-Бент(Г), для якого вміст каолініту найбільший. Для двох інших зразків ця смуга не визначена.

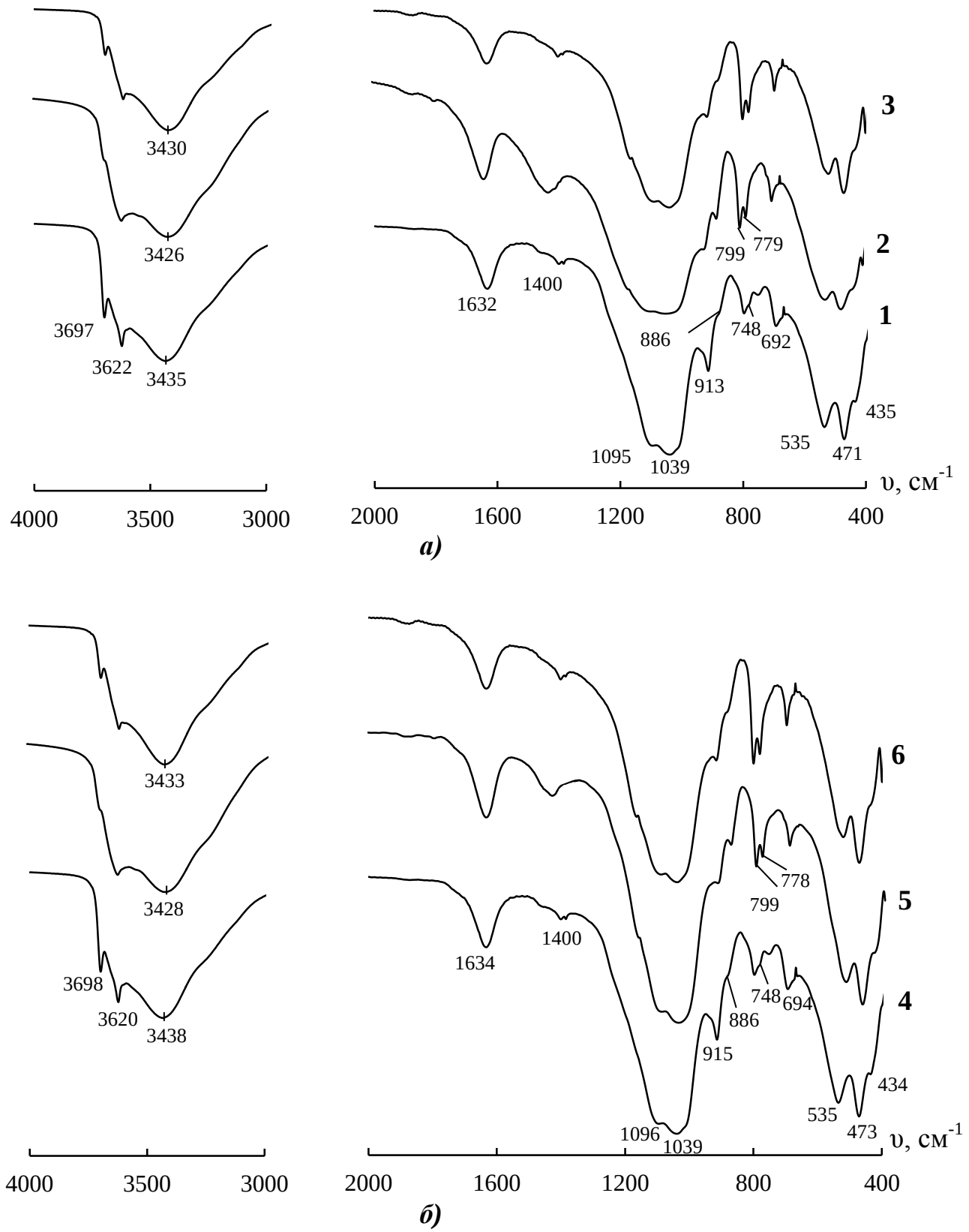


Рис. 3.3. ІЧ-спектри зразків П-Бент(Г) *(1)*, П-Бент(Д) *(2)*, П-Бент(К) *(3)* (*рис. 3.3 а*) та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі (*рис. 3.3 б)*: *4* – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Г); *5* – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д); *6* – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(К)

Таблиця 3.4

Хвильові числа (ν, см$^{-1}$) максимумів поглинання в ІЧ-спектрах природних бентонітів з трьох родовищ України

Структурна група	**П-Бент(Г)**		**Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Г)**	
	ν	δ	ν	δ
M-OH	3697	-	3698	-
Al-Al-OH	3622	913	3620	915
Al- Fe^{3+}-OH	-	886 пл	-	886 пл
H_2O	3435	1632	3438	1634
Si-O-Si (тетраедр)	1095 пл; 1039	471	1096 пл; 1039	473
Si-O-Al	-	535	-	535
Si-O-Mg	-	435	-	434
α-SiO_2 (α-кварц)	-	797; 778 пл; 748; 692	-	798; 779 пл; 748; 694
CO_3^{2-}	-	1400	-	1400
	П-Бент(Д)		**Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д)**	
M-OH	3692 пл	-	3694 пл	-
Al-Al-OH	3622	915 виг	3620	917 виг
Al- Fe^{3+}-OH	-	876	-	876
H_2O	3426	1634	3428	1636
Si-O-Si (тетраедр)	1163 пл; 1096пл; 1039	468	1165 пл; 1095пл; 1038	469
Si-O-Al	-	519	-	520
Si-O-Mg	-	434 пл	-	432 пл
α-SiO_2 (α-кварц)	-	799; 779; 695	-	798; 779; 694
CO_3^{2-}	-	1421	-	1430
Структурна група	**П-Бент(К)**		**Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(К)**	
M-OH	3697	-	3697	-
Al-Al-OH	3621	915 виг	3623	917 виг
Al- Fe^{3+}-OH	-	876 пл	-	876 пл
H_2O	3430	1633	3433	1632
Si-O-Si (тетраедр)	1163 пл; 1087 пл; 1038	468	1163 пл; 1086 пл; 1039	468
Si-O-Al	-	519	-	521
Si-O-Mg	-	431	-	433
α-SiO_2 (α-кварц)	-	798; 778; 694	-	799; 777; 695
CO_3^{2-}	-	1400	-	1401

Наявність характерного дуплета при 798 і 779 $см^{-1}$ вказує на те, що зразки П-Бент(Д) і П-Бент(К) містять вільну фазу α-SiO_2 (α-кварцу).У разі П-Бент(Г) цей дуплет перекривається більш широкою смугою близько 800 $см^{-1}$ аморфного SiO_2, тому в спектрі спостерігається широка смуга при 797 $см^{-1}$ з плечем при 778 $см^{-1}$. На присутність в зразках бентоніту кальциту вказують смуги 1400 $см^{-1}$ (П-Бент(Г)), 1421 $см^{-1}$ (П-Бент(Д)) та 1400 $см^{-1}$ (П-Бент(К)). Найбільш інтенсивна смуга в спектрі П-Бент(Д) зазнає високочастотний зсув ($\Delta\nu$ = +9 $см^{-1}$) після закріплення Pd(II) і Cu(II). Отримані із ІЧ-спектрів дані про фазовий склад П-Бент узгоджуються з результатами рентгенофазового аналізу (розділ 3.1.1).

Аналіз ІЧ-спектрів зразків в області валентних і деформаційних коливань ОН-груп, зв'язаних з октаедричними катіонами, а також в асоційованих молекулах води вказує на те, що чітко фіксується смуга для Al-Al-OH при 3622 $см^{-1}$, в той же час, смуга при 913 $см^{-1}$ є інтенсивною для П-Бент(Г) через найбільший вміст каолініту (розділ 3.1.1), а для П-Бент(Д) і П-Бент(К) проявляється тільки у вигляді вигину. Смуга при 886 – 876 $см^{-1}$ відповідає деформаційним коливанням ОН-групи в структурному фрагменті Al-Fe-OH і найбільш чітко виражена для П-Бент(Д). Для двох інших зразків ця смуга проявляється у вигляді плеча.

Смуги валентних коливань ОН-груп молекул води для трьох зразків мають однакову форму, проте відрізняються значеннями хвильових чисел у точці максимуму. Для П-Бент(К) ця смуга найбільш інтенсивна, а максимум у порівнянні з П-Бент(Г) зсунутий у низькочастотну область: П-Бент(Г) (3435 $см^{-1}$) > П-Бент(К) (3430 $см^{-1}$) > П-Бент(Д) (3426 $см^{-1}$), що свідчить про ослаблення енергії водневих зв'язків у зазначеному ряді. У той же час в області деформаційних коливань молекул води виявляється інтенсивна смуга симетричної форми при 1632-1634 $см^{-1}$, при цьому в разі П-Бент(Д) вона найбільш інтенсивна.

В області валентних коливань силікатної структури для трьох зразків спостерігається, крім смуги валентних коливань Si-O-Si (тетраедричний Si) при 1039 $см^{-1}$, коливання при 1087-1095 $см^{-1}$, а у разі П-Бент(Д) і П-Бент(К) також при

1164 $см^{-1}$. Ці дані підтверджують наявність у природних зразках бентонітів вільного (аморфного) SiO_2.

Таким чином, ІЧ-спектральні дослідження показали, що природні бентоніти з трьох родовищ України є поліфазними мінералами – поряд з основною фазою монтморилоніту в різних кількостях знаходяться каолініт, α-кварц, аморфний SiO_2 і кальцит; домінуюча фаза монтморилоніту, незалежно від походження бентоніту, характеризується однаковими спектральними характеристиками структурних груп, що відносяться до октаедричної (Al-O) і тетраедричної (Si-O) сіток; спостерігаються деякі відмінності валентних коливань ОН-груп в асоційованих молекулах води.

3.1.3. Адсорбційні властивості природних бентонітів

3.1.3.1. Адсорбція паладію(II) та купруму(II) зразками природних бентонітів

З багатьох факторів, що впливають на активність нанесених ацидокомплексів паладію(II) та купруму(II) в реакції окиснення CO, суттєвими є механізм формування поверхневих комплексів та міцність зв'язку кожного іону металу з поверхнею носія, що обумовлені спорідненістю цих іонів до адсорбентів [127].

Для встановлення взаємного впливу купруму(II) та паладію(II) на їх адсорбцію зразками П-Бент(Г) і П-Бент(Д) вивчали адсорбцію кожного іону із відповідних однокомпонентних розчинів ($Cu(NO_3)_2$, K_2PdCl_4), а також двокомпонентних розчинів Cu(II)-Pd(II) за умови сталої концентрації паладію(II) при дослідженні адсорбції купруму(II) та сталої концентрації купруму(II) при дослідженні адсорбції паладію(II).

Ізотерми адсорбції (рис. 3.4) купруму(II) із однокомпонентного розчину $Cu(NO_3)_2$ *(крива 1)* і двокомпонентного розчину Cu(II)-Pd(II), що містить $2{,}8 \cdot 10^{-4}$ моль/л паладію(II) *(крива 2)* демонструють істотний вплив природи

бентоніту на адсорбцію купруму(II). Відповідно до прийнятої класифікації [208] у разі П-Бент(Г) отримали ізотерму L-типу, а у разі П-Бент(Д) – ізотерму H-типу.

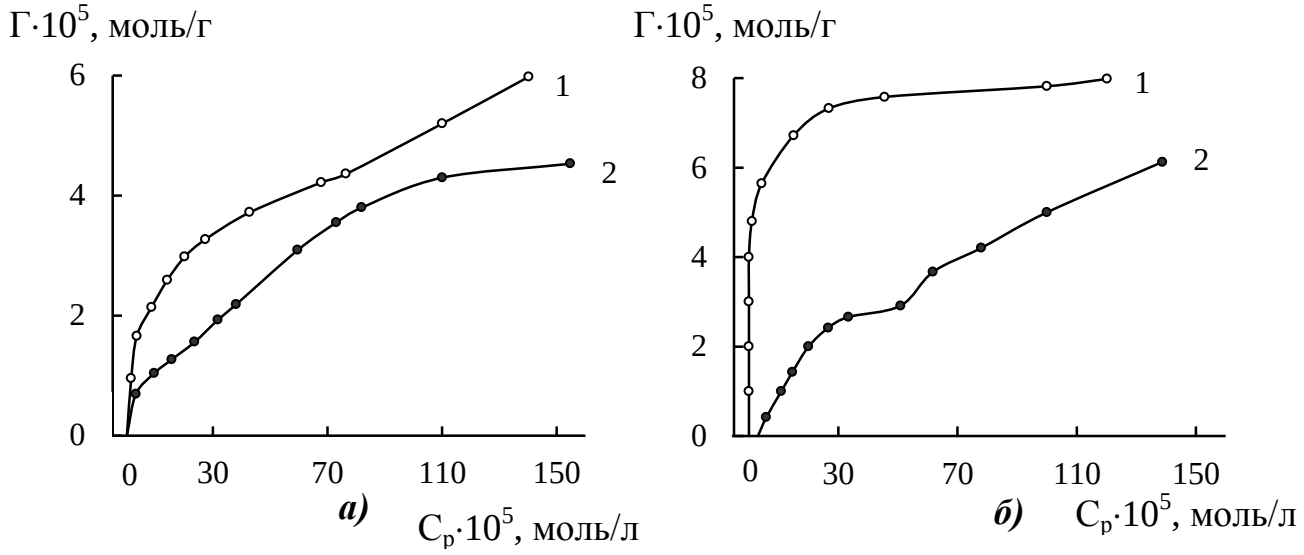


Рис. 3.4. Ізотерми адсорбції Cu(II) зразками П-Бент(Г) (*рис. 3.4 а*) та П-Бент(Д) (*рис.3.4 б*) із однокомпонентного Cu(II) *(1)* та двокомпонентного Cu(II)-Pd(II) ($C_{Pd(II)}$ = 2,8·10^{-4} моль/л) *(2)* розчинів

Із двокомпонентного розчину Cu(II)-Pd(II) при $C_{Pd(II)}$ = const адсорбція купруму(II) двома зразками бентоніту здійснюється по L-типу. Зі збільшенням у стандартному розчині початкової концентрації купруму(II) з 1·10^{-4} до 20·10^{-4} моль/л ступінь адсорбції Cu(II) із однокомпонентного розчину зменшується з 95 до 30% у разі П-Бент(Г) і з 100 до 40% із застосуванням П-Бент(Д). З даних рис. 3.4 *(криві 2)* видно, що паладій(II) перешкоджає адсорбції купруму(II). При цьому ступінь вилучення купруму(II) із двокомпонентного розчину знижується з 69 до 23% у разі П-Бент(Г) і з 61 до 31% у разі П-Бент(Д). Конкурентну адсорбцію іонів металів бентонітами також спостерігали у разі двокомпонентних розчинів Cu^{2+}/Ni^{2+} [68], Cu^{2+}/Cr^{3+} [69], Cu^{2+}/Pb^{2+} [79].

Як випливає з рис. 3.5 профілі ізотерм адсорбції паладію(II) із однокомпонентного (крива 1) і двокомпонентного (крива 2) розчинів складні і визначаються природою бентоніту. Адсорбція паладію(II) зразком П-Бент(Г) (*рис. 3.5 а*) відповідає адсорбції Ленгмюровського типу. Зі збільшенням у стандартному розчині концентрації Pd(II) с 1·10^{-4} до 20·10^{-4} моль/л ступінь вилучення металу низький і становить 30-21%. У присутності купруму(II)

адсорбція паладію(II) знижується на 8-10%. Ізотерма адсорбції паладію(II) зразком П-Бент(Д) має досить складний характер (*рис. 3.5 б*), що, очевидно, обумовлено більш високим значенням pH суспензії бентоніту (8,75), що впливає на склад комплексних форм Pd(II) [117]. При $C_{Pd(II)} = 1\cdot10^{-4}–3\cdot10^{-4}$ моль/л у стандартному розчині ступінь адсорбції паладію(II) знижується з 100 до 23%, а потім зростає до 38% .

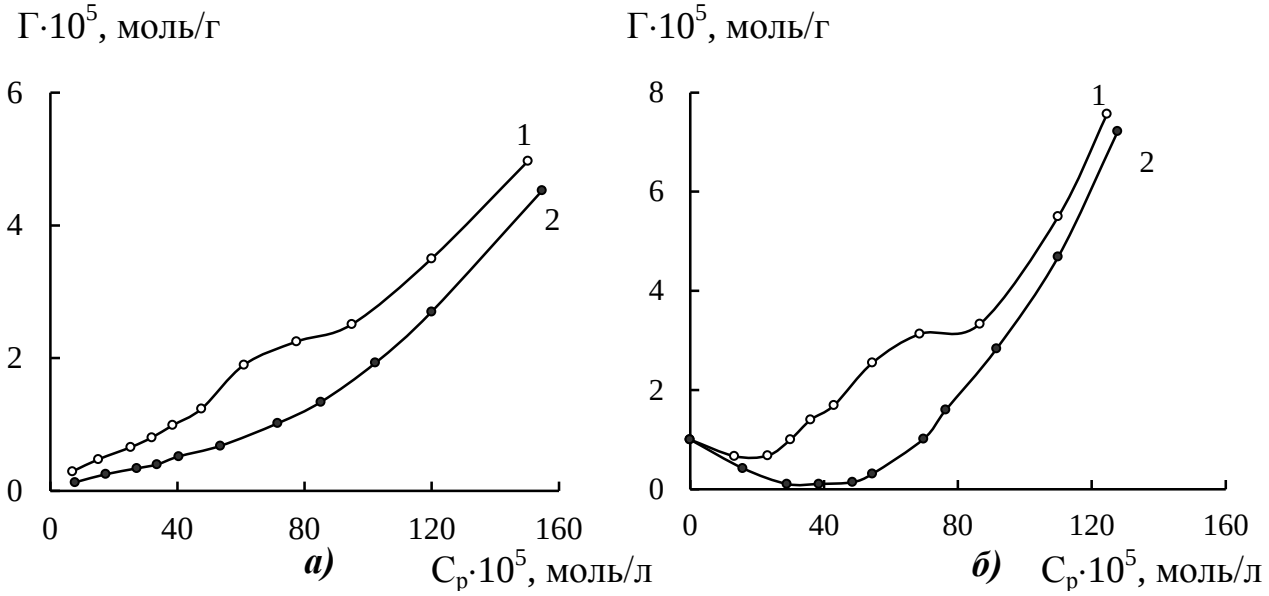


Рис. 3.5. Ізотерми адсорбції Pd(II) зразками П-Бент(Г) (*рис. 3.5 а*) та П-Бент(Д) (*рис. 3.5 б*) із однокомпонентного Pd(II) *(1)* та двокомпонентного Pd(II)-Cu(II) ($C_{Cu(II)} = 3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/л) *(2)* розчинів

У присутності купруму(II) в області $C_{Pd(II)}$ от $1\cdot10^{-4}$ до $5\cdot10^{-4}$ моль/л ступінь адсорбції паладію(II) знизилася з 100 до 3%. При $C_{Pd(II)} > 5\cdot10^{-4}$ моль/л ($C_p(Pd(II)) > 48\cdot10^{-5}$ моль/л, *рис. 3.5 б*) величина адсорбції зростає, максимальний ступінь вилучення паладію(II) становить 36 %. Слід зазначити, що максимальне зниження адсорбції паладію(II) в області $15\cdot10^{-5}$ до $48\cdot10^{-5}$ моль/л (*рис. 3.5 б*) співпадає з ділянкою насичення поверхні П-Бент(Д) іонами купруму(II) (*рис. 3.5 б*).

Отримані результати підтверджують, що на П-Бент(Д) також спостерігається взаємна конкуренція Pd(II) і Cu(II) за активні центри адсорбції, але інгібуючий ефект Cu(II) сильніше на П-Бент(Д), ніж на П-Бент(Г).

Ізотерми L-типу проаналізовані за допомогою рівняння Ленгмюра:

$$\frac{C_p}{\Gamma_{Me^{2+}}} = \frac{1}{\Gamma_\infty K} + \frac{1}{\Gamma_\infty} C_p, \qquad (3.2)$$

де C_p – рівноважна концентрація Me^{2+} = Cu^{2+}, Pd^{2+}, моль/л; $\Gamma_{Me^{2+}}$ – величина питомої адсорбції при рівноважній концентрації, моль/г; Γ_∞ – гранична величина питомої адсорбції, яка відповідає моношаровому заповненню поверхні адсорбенту іонами Me^{2+}, моль/г; K – константа, яка визначає спорідненість Me^{2+} до адсорбенту, л/моль.

Як приклад (рис. 3.6) представлені початкові ділянки ізотерм адсорбції купруму(II) зразком П-Бент(Г) із однокомпонентного Cu(II) і двокомпонентного Cu(II)-Pd(II)-розчинів. Параметри рівняння та коефіцієнт кореляції R^2 для усіх систем наведені в табл. 3.5, з якої випливає, що значення К(Cu) і К(Pd) відрізняються, але не істотно. Очевидно, цим пояснюється взаємне інгібування адсорбції іонів металів при їх сумісній присутності.

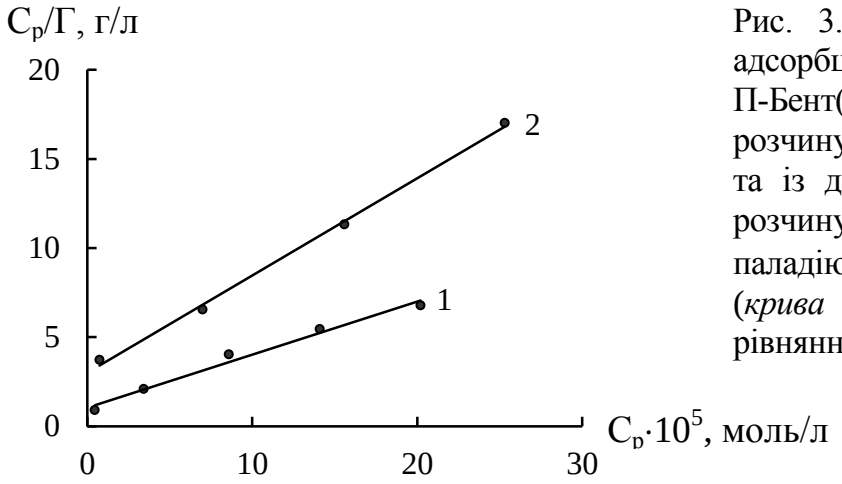


Рис. 3.6. Початкові ділянки ізотерм адсорбції купруму(II) зразком П-Бент(Г) із однокомпонентного розчину нітрату купруму(II) (*крива 1*) та із двокомпонентного Pd(II)- Cu(II) розчину при постійній концентрації паладію(II) $C_{Pd(II)}$ = $2{,}8 \cdot 10^{-4}$ моль/л) (*крива 2*) в координатах лінійного рівняння Ленгмюра.

Незалежно від природи бентоніту, адсорбція Cu(II) і Pd(II) знижується в присутності другого іона, що вказує на взаємоконкурентну адсорбцію та неоднорідність адсорбційних центрів. У зв’язку з цим адсорбційний спосіб не можна застосовувати для отримання Cu(II)-Pd(II)/П-Бент каталізаторів.

Відтворювальні властивості в реакції окиснення СО демонструють зразки каталізаторів Cu(II)-Pd(II)/П-Бент, отримані методом імпрегнування носія по вологоємності розчином, що містить всі необхідні компоненти [137].

Таблиця 3.5

Характеристичні параметри (Γ_∞, К) і коефіцієнт кореляції (R^2) експериментальних даних, відповідних рівнянню Ленгмюра

Адсорбент	Система	Константи рівняння Ленгмюра		R^2
		$\Gamma_\infty \cdot 10^5$, моль/г	$K \cdot 10^{-4}$, л/моль	
П-Бент(Г)	Cu(II)	3,20	3,66	0,99
	Cu(II)-Pd(II)	1,74	2,25	0,99
П-Бент(Г)	Pd(II)	0,53	2,53	0,99
	Pd(II)-Cu(II)	0,34	1,52	0,99

3.1.3.2. Адсорбція парів води зразками природних бентонітів

За результатами аналізу літературних даних (розділ 1.1.5) встановлено, що бентоніти характеризуються високою спорідненістю до молекул води та залежно від походження по-різному впливають на термодинамічну активність адсорбованої води. Ці чинники необхідно враховувати під час застосування композицій на основі бентоніту в ЗІЗОД та визначення впливу води на механізм формування поверхневих металокомплексних сполук.

На рис. 3.7 представлені ізотерми адсорбції-десорбції парів води зразками П-Бент(Г), П-Бент(Д), П-Бент(К) та Pd(II)-Cu(II)-композиціями на їх основі. Ізотерми сорбції парів води для всіх зразків мають S-подібну форму з чітко вираженою петлею капілярно-конденсаційного гістерезису, яка має аномальний характер, а саме, існує аж до низьких значень P/P_s. Для всіх ізотерм за умови $P/P_s \to 1$ спостерігається різкий підйом, що свідчить про наявність в зразках бентоніту великих пор з $r \geq 300$ Å. Бентоніти характеризуються наявністю мікро-, мезо- і макропор, тобто ці мінерали є структурно неоднорідними [4 – 6].

Причини появи аномальної петлі гістерезису можуть бути наступні: повільне встановлення адсорбційно-десорбційної рівноваги і необоротна адсорбція молекул води в мікропорах бентоніту; гідратація катіонів, в тому числі, і іонів Pd(II) і Cu(II); поява нових центрів адсорбції за рахунок руйнування точечних контактів не тільки під час адсорбції води, але і в процесі закріплення на носії ацидокомплексів Pd(II) і Cu(II).

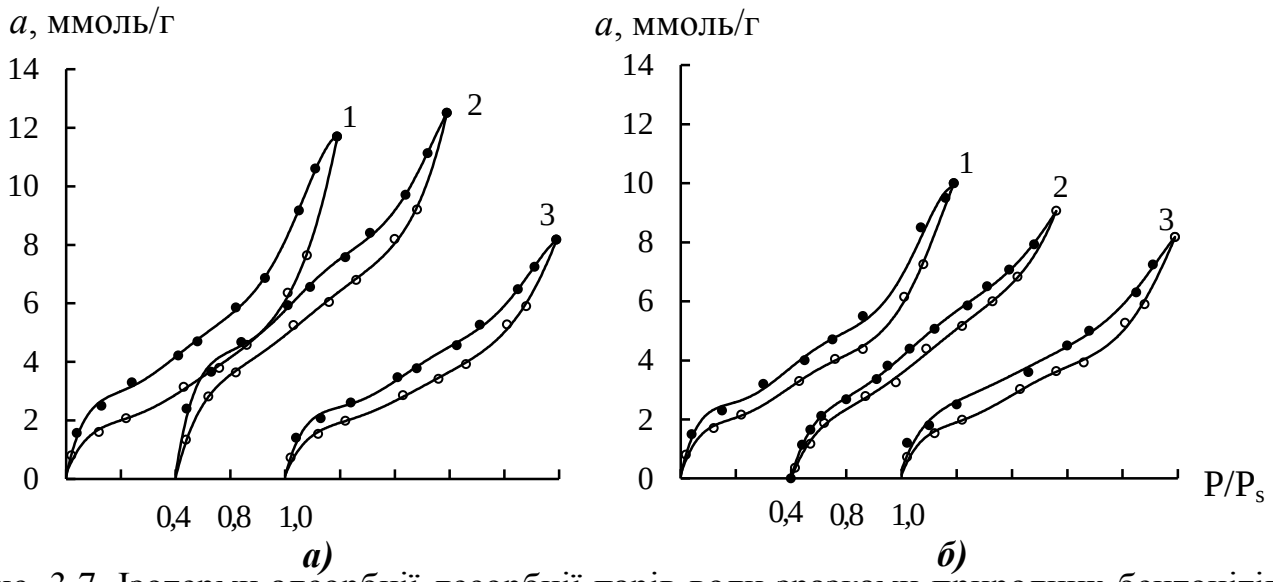


Рис. 3.7. Ізотерми адсорбції-десорбції парів води зразками природних бентонітів (*рис. 3.7 а*) та зразками Pd(II)-Cu(II)/П-Бент (*рис. 3.7 б*): 1 – П-Бент(Г); 2 – П-Бент(Д); 3 – П-Бент(К); 4 – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Г); 5 – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д); 6 – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(К)

Отримані ізотерми проаналізовані за допомогою рівняння полімолекулярної адсорбції Брунауера, Еммета, Теллера – БЕТ (3.3):

$$\frac{P/P_s}{a(1-P/P_s)} = \frac{1}{a_m \cdot C} + \frac{C-1}{a_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_s}, \qquad (3.3)$$

де a – величина адсорбції при відносному тиску P/P_s; a_m – ємність моношару; C – константа, що характеризує спорідненість молекул води до адсорбенту в першому шарі. Рівняння (3.3) з коефіцієнтом кореляції R^2 = 0,98-0,99 залежно від зразка виконується аж до $P/P_s \approx$ 0,5-0,6 (рис. 3.8). З використанням константи C розраховували теплоту адсорбції Q_1 в першому шарі за допомогою наближеного співвідношення [5]:

$$C \approx e^{\frac{Q_1 - Q_L}{RT}}, \qquad (3.4)$$

де Q_L – теплота конденсації води (Q_L = 135,9Дж/моль).

Питому поверхню зразків розраховували за допомогою рівняння:

$$S_{пит} = a_m \cdot N_A \cdot \omega \cdot 10^{-20}, \text{ м}^2/\text{г}, \qquad (3.5)$$

де a_m – ємність моношару, ммоль/г; N_A – число Авогадро; ω – площа поперечного перерізу молекули адсорбату (для молекули води в глинистих мінералах $\omega = 10{,}8 \cdot 10^{-20}$ м^2).

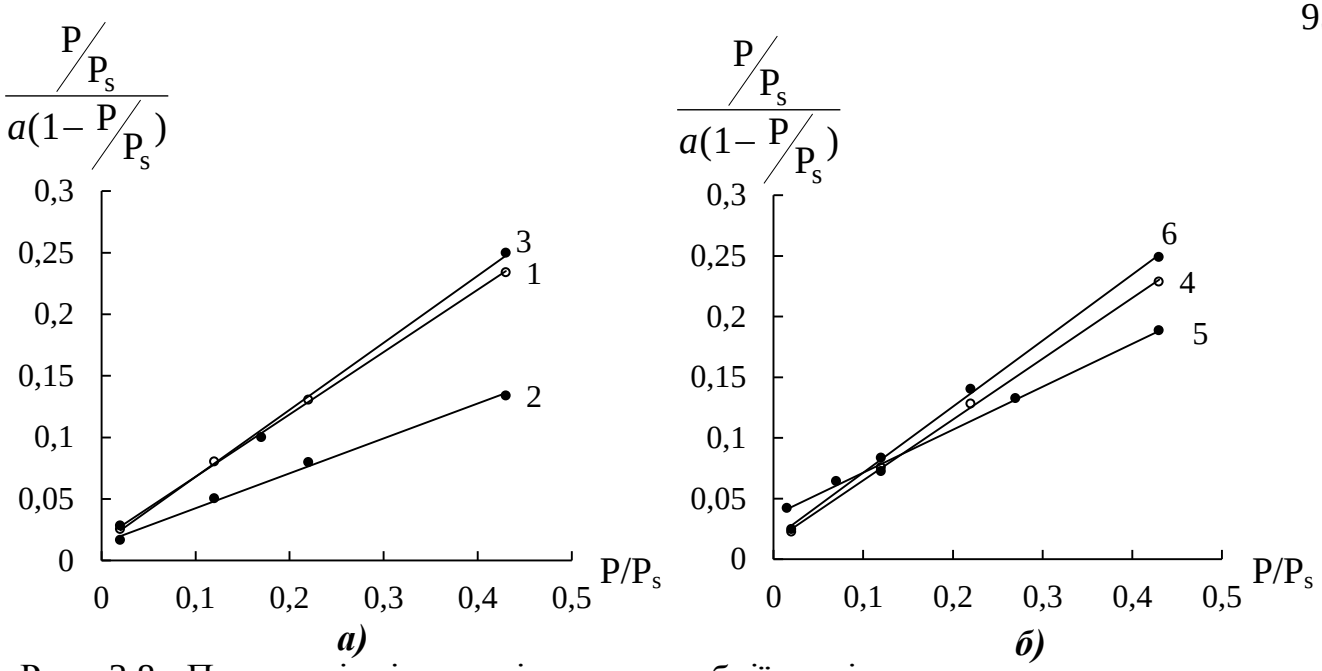


Рис. 3.8. Початкові ділянки ізотерм сорбції парів води зразками природних бентонітів (*рис. 3.8 а*) та зразкамиPd(II)-Cu(II)/П-Бент (*рис.3.8 б*) в координатах лінійного рівняння БЕТ: : 1 – П-Бент(Г); 2 – П-Бент(Д); 3 – П-Бент(К); 4 – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Г); 5 – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д); 6 – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(К)

Аналіз результатів, узагальнених у табл. 3.6, приводить до наступних висновків. Величина ємності моношару по воді для природних бентонітів зменшується у ряді: П-Бент(Д) > П-Бент(Г) > П-Бент(К). За даними [5, 6] ємність моношару зразка Черкаського бентоніту складає 4,60 моль/г (розділ 1.1.5, табл. 1.3). Така розбіжність між отриманими нами результатами та літературними даними можна пояснити неоднорідністю зразків бентоніту навіть з одного і того ж родовища.

Параметр С, який характеризує спорідненість молекул води до адсорбенту, має невеликі значення, які змінюються залежно від походження бентоніту та способу його модифікування. Так, для природних зразків параметр С і теплота адсорбції Q_1 убувають у послідовності П-Бент(Д) > П-Бент(Г) > П-Бент(К). Треба зазначити, що значення параметру С близькі до літературних (розділ 1.1.5, табл. 1.3) для катіонних форм бентонітів, але в багато разів менші ніж для природного та кислотно-модифікованих зразків клиноптилоліту [62]. У разі каталітичних композицій Pd(II)-Cu(II)/П-Бент значення С (Q_1) зменшуються, а послідовність інша за попередню: П-Бент(К) > П-Бент(Г) > П-Бент(Д). У табл. 3.6 наведені значення площі питомої поверхні природних і модифікованих зразків бентоніту, які визначені методами адсорбції парів води та теплової десорбції

аргону. Отримані результати не суперечать літературним даним (розділ 1.1.5, табл. 1.3): значення $S_{пит}(H_2O)$ >> $S_{пит}(Ar)$, що пояснюється меншим розміром молекули H_2O та проникненням її в міжшаровий простір, який недоступний молекулам аргону. Після нанесення сполук Pd(II) та Cu(II) величина $S_{пит}$ убуває.

Таблиця 3.6

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

Зразок	Константи ріняння БЕТ		Q_1, Дж/моль	$S_{пит}$, $м^2/г$		a_{H_2O}	
	a_m, ммоль/г	C		БЕТ (H_2O)	Ar	a = 2,0 ммоль/г	a = 4,0 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

Нами визначено термодинамічну активність води для двох значень величини адсорбції – 2,0 і 4,0 ммоль/г (табл. 3.6). Активність води зразків природного бентоніту зростає у ряді: П-Бент(Д) < П-Бент(Г) < П-Бент(К), що корелює з висновком про зменшення теплоти адсорбції Q_1 (зменшується спорідненість молекул води до адсорбенту – збільшується їх термодинамічна активність). Значення a_{H_2O} для зразка П-Бент(Г) близьке до літературного (розділ 1.1.5, табл. 1.4). Для композицій Pd(II)-Cu(II)/П-Бент активність води збільшилась з 0,06 до 0,14 тільки у разі носія П-Бент(Д). Незначна (або відсутня) зміна величини a_{H_2O} обумовлена низькими концентраціями сполук Pd(II) та Cu(II).

Таким чином, встановлено, що ємність моношару (a_m), параметри C та теплота адсорбції в першому шарі (Q_1) для природних бентонітів з трьох родовищ України змінюється у такій послідовності П-Бент(Д) > П-Бент(Г) > П-Бент(К). Встановлена кореляція між зростанням термодинамічної активності адсорбованої

води (a_{H_2O}) у ряді П-Бент(Д) < П-Бент(Г) < П-Бент(К) та зменшенням теплоти адсорбції води (Q_1) для відповідних зразків.

3.1.4. Термохімічні властивості природних бентонітів

Незважаючи на те, що термохімічна поведінка багатьох природних бентонітів вивчена [6, 209, 210] така інформація практично відсутня для бентонітів, модифікованих різними способами, в тому числі і комплексними сполуками Pd(II) і Cu(II).

На рис. 3.9 представлені дериватограми зразків природних бентонітів з трьох родовищ України в інтервалі від 25 до 1000 ºС. Результати аналізу отриманих дериватограм узагальнені в табл. 3.7. Профіль кривих ТГ для природних бентонітів (рис. 3.9) вказує на те, що дегідратація поверхні є триступінчатим процесом. Відповідно до загальних уявлень про дегідратацію бентонітів спочатку видаляється фізично-адсорбована вода, потім – міжшарова, і, наприкінці, вода, яка формується за рахунок дегідроксилювання поверхні [6, 209, 210]. На кривих ДТА(ДТГ) для зразків П-Бент виявляються два ендоефекти: перший в області 120-150 ºС (втрата адсорбованої і міжшарової води), другий в області 580-600 ºС (дегідроксилювання поверхні). Температура, що відповідає максимуму першого ендоефекту (T_{M_1}) найбільша у разі П-Бент(Д) (150 ºС). Температура другого ендоефекту (T_{M_2}) максимальна для П-Бент(Г) і становить 600 ºС, для двох інших зразків вона менша на 20 ºС. Після нанесення сполук Pd(II) та Cu(II) в положенні першого і другого ендоефектів суттєвих змін не відбувається. Загальна втрата маси залежить від походження бентоніту та зменшується в ряді П-Бент(Д) > П-Бент(Г) > П-Бент(К) від 15,2 до 10 %.

Найбільшу кількість води має зразок П-Бент(Д), що корелює з висновком про найбільшу для нього базальну відстань d_{001} = 15,387 Å (табл. 3.2), яка визначається кількістю міжпакетних молекулярних шарів води. Для більшості модифікованих зразків величина втрати маси в порівнянні з природними незначно знижується в межах 1-2 %.

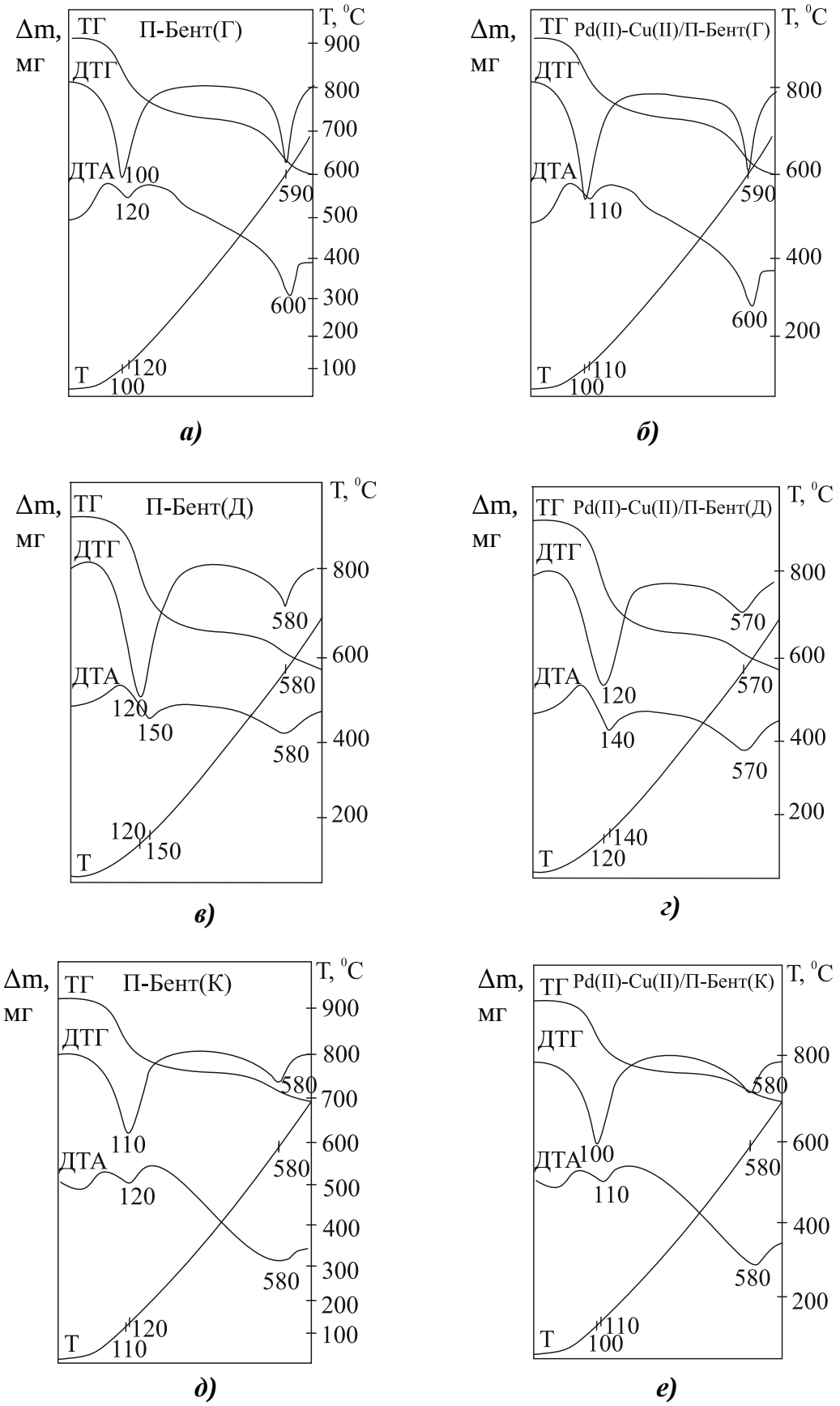


Рис. 3.9. Дериватограми зразків природних бентонітів *(рис. 3.9 а, в, д)* та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі *(рис. 3.9 б, г, е)*

Таблиця 3.7

Результати термогравіметричного аналізу зразків природних бентонітів і Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Зразок	Ендо-ефект, $T_М$, °C	Втрата маси, % в інтервалі			Заг. втрата маси, %	$m_{пит}$, ммоль/г	C_{OH}, ммоль/г
		25-110°C	25-300°C	300-800°C			
П-Бент(Г)	120 600	4,2	7,8	5,2	13,6	2,0	5,8
П-Бент(Д)	150 580	4,8	11,0	4,0	15,2	3,4	4,4
П-Бент(К)	120 580	3,2	6,8	3,0	10,0	2,0	3,3
Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Г)	110 600	4,4	7,8	5,0	13,0	1,9	5,6
Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д)	140 570	4,2	10,8	5,2	14,0	3,7	5,8
Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(К)	110 580	3,4	7,0	3,3	9,8	2,0	3,7

Раніше [27, 62, 137] встановлено, що оптимальна температура сушіння каталітичних композицій, до складу яких входять металокомплексні сполуки та носії природного походження, становить 110 ºС. Оскільки термохімічні властивості природних і модифікованих бентонітів відрізняються, то, враховуючи суттєвий вплив вмісту води на активність каталізаторів окиснення СО [62], важливо оцінити залишковий питомий вміст води ($m_{пит}$) в зразках при 110 ºС. Для цього необхідно визначити втрату маси в двох інтервалах температур 25-110 ºС і 25-300 ºС. У другому інтервалі температур практично повністю видаляється адсорбована на поверхні і в міжшаровому просторі вода. Виходячи з отриманих даних (табл. 3.7) можна зробити висновок, що в зразках на основі Бент(Д) питомий залишковий вміст води найбільший. Дані щодо втрати маси в області від 300 до 800 °С використовували для розрахунку вмісту поверхневих ОН-груп (табл. 3.7). При цьому приймали, що дегідроксилювання природних і модифікованих бентонітів здійснюється за реакцією:

$$\begin{matrix}\text{T-OH}\\ \text{T-OH}\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}\text{T}\\ \text{T}\end{matrix}\!\!>\!\text{O} + H_2O, \qquad (3.6)$$

де T = Si, Al.

Видно, що бентоніт Горбського родовища характеризується найбільшим вмістом поверхневих ОН-груп. У разі каталітичних композицій вміст ОН-груп декілька знижується для П-Бент(Г), але збільшується помітно для П-Бент(Д) і П-Бент(К). Якщо взяти до уваги зростання pH у ряді П-Бент(Г) (4,88) < П-Бент(Г) (6,21) < П-Бент(Д) (8,97) (табл. 3.8, розділ 3.1.5), то можна зробити висновок, що комплекси Pd(II) і Cu(II) на поверхні бентонітів можуть перебувати в гідролізованому стані [117 – 120], тому додаткова втрата води в цьому випадку відбувається за рахунок поверхневої реакції:

$$\text{TOH} + \text{OH-M-X} \rightarrow \text{TO-MX} + H_2O, \qquad (3.7)$$

де M = Pd(II), Cu(II); X = Cl^-, NO_3^-.

При температурі вище 120 °С здійснюються також реакції:

$$\text{TOH} + \text{XMX} \rightarrow \text{TO-MX} + \text{HX}, \qquad (3.8)$$

$$2\text{TOH} + X_2M \rightarrow (\text{TO})_2\text{-MX} + 2\text{HX}, \qquad (3.9)$$

ймовірність яких через низьке значення pH найбільша в разі П-Бент(Г).

Таким чином, за даними термогравіметрії бентонітів втрата маси природними та каталітичними композиціями на їх основі відбувається в три стадії за рахунок видалення фізично-адсорбованої і міжшарової води, а також дегідроксилювання поверхні. Перші дві стадії характеризуються наявністю ендоефекту в області 100 – 150 °С, а стадія дегідроксилювання – наявністю ендоефекту в області 570 – 600 °С.

3.1.5. Протолітичні властивості природних бентонітів

На рис. 3.10 наведені криві зміни у часі величини pH водних суспензій зразків П-Бент(Г), П-Бент(Д) і П-Бент(К). З представлених даних видно, що впродовж 10 хв. контакту води з поверхнею pH суспензій змінюється, а потім досягається стале значення.

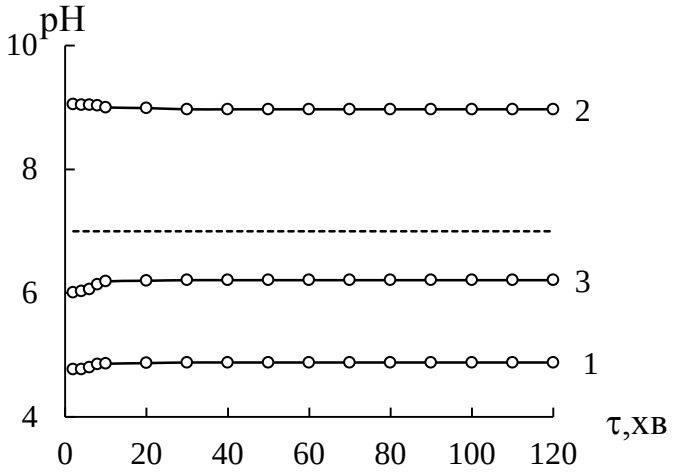


Рис. 3.10. Залежність величини pH водної суспензії природних бентонітів від часу (τ):
1 – П-Бент(Г);
2 – П-Бент(Д);
3 – П-Бент(К)

З отриманих даних (рис. 3.10, табл. 3.8) видно, що pH суспензії зразка П-Бент(Д) знижується і $\Delta pH_c < 0$, а для П-Бент(Г) і П-Бент(К) значення pH зростає у часі, $\Delta pH_c > 0$, що свідчить про різні механізми протолітичної взаємодії молекул води з поверхневими центрами [211 – 213]. Додатне значення ΔpH_c вказує на протонування поверхні П-Бент(К,Г) під час взаємодії з дистильованою водою за кислотним механізмом:

$$T\text{-}O^- + H^+OH^- \leftrightarrow T\text{-}OH + OH^-, \qquad (3.10)$$

що свідчить про перевагу центрів Льюїса основного характеру.

На поверхні П-Бент(Д) переважають кислотні центри Льюїса, на яких гетеролітична дисоціація води перебігає за основним механізмом:

$$T^+ + H^+OH^- \leftrightarrow T\text{-}OH + H^+, \qquad (3.11)$$

що характеризується від'ємним значеннями ΔpH_c.

Таблиця 3.8

Характеристики кислотності поверхні зразків природних бентонітів

Зразок	pH_0	$pH_{ст}$	ΔpH_c
П-Бент(Г)	4,75	4,88	0,13
П-Бент(Д)	9,02	8,97	-0,05
П-Бент(К)	6,01	6,21	0,20

Таким чином, встановлено, що природні бентоніти різного хімічного та мінералогічного складу значно відрізняються за протолітичними властивостями, що неодмінно впливатиме на склад закріплених металокомплексних сполук та їх активність в редокс-реакціях.

3.2. Кінетика окиснення монооксиду вуглецю киснем в присутності комплексів Pd(II) і Cu(II), закріплених на природних бентонітах

За результатами наших попередніх досліджень [33, 120, 121] та інших вчених [131 – 137] зроблено висновок, що усі каталітичні композиції для низькотемпературного окиснення CO, незалежно від того який носій використовується, у своєму складі містять солі Pd(II) і Cu(II) та деякі інші компоненти.

На рис. 3.11 представлені дані щодо зміни концентрації CO на виході з реактора ($C^{к}_{CO}$) у часі (τ, хв) за участю каталітичних композицій K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/П-Бент(Г, Д, К). Видно, що кінетика реакції залежить від природи бентоніту. Комплекси Pd(II) і Cu(II), закріплені на П-Бент(Д) *(крива 2)*, не здатні забезпечувати окиснення монооксиду вуглецю в стаціонарному режимі: концентрація CO на виході з реактора висока і швидко досягає початкової. При використанні в якості носіїв П-Бент(Г) і П-Бент(К) окиснення монооксиду вуглецю киснем перебігає у стаціонарному режимі, однак, ступінь перетворення CO складає 87 і 58 %, що не забезпечує очистку повітря до $ГПК_{CO}$ = 20 мг/м^3 (табл. 3.9).

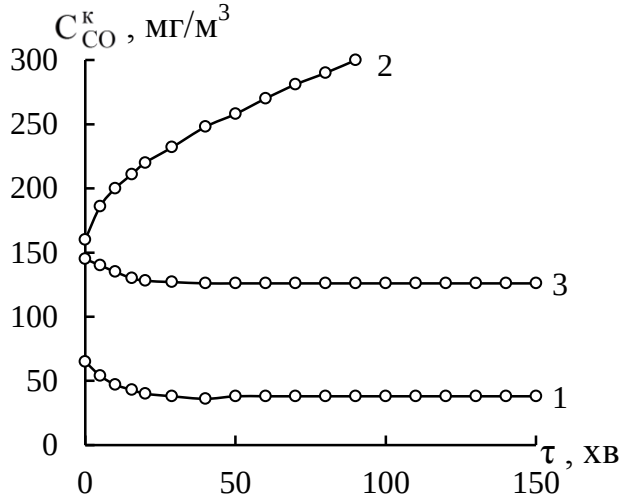


Рис. 3.11. Зміна $C^{к}_{CO}$ у часі для окиснення CO киснем в присутності зразків K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/П-Бент: 1 – П-Бент(Г) 2 – П-Бент(Д); 3 – П-Бент(К) ($C_{Pd(II)}$ = 2,72·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$= 2,9·10^{-5}; C_{KBr}= 1,02·10^{-4} моль/г; $C^{п}_{CO}$ = 300 мг/м^3; U = 4,2 см/с; t = 20 °C)

На момент припинення досліду розраховані кількість окисненого монооксиду вуглецю ($Q_{досл}$, моль CO) та з урахуванням вмісту Pd(II) – число каталітичних циклів (n), яке більше 1 тільки у разі композицій на основі П-Бент(Г) і П-Бент(К), а встановлення стаціонарного режиму вказує на істинно каталітичний процес окиснення CO.

Таблиця 3.9

Кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення СО киснем в присутності закріплених на бентоніти комплексів Pd(II) і Cu(II) ($C_{Pd(II)}$ = 2,72·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$ = 2,9·10^{-5}; C_{KBr} =1,02·10^{-4} моль/г; $C^{п}_{CO}$ = 300 мг/м^3)

Носій	W·10^9, моль/(г·с)		$C^{к}_{CO}$, мг/м^3	k_I, с$^{-1}$	$\eta_{ст}$, %	$Q_{досл}$·10^4, моль СО	n
	$W_п$	$W_{ст}$					
П-Бент(Г)	14,8	15,7	38	3,6	87	13,4	4,9
П-Бент(Д)	6,8	-	300	-	-	1,3	0,5
П-Бент(К)	9,6	10,4	126	1,5	58	8,9	3,3

Таким чином, найбільшу активність в реакції окиснення СО виявляє каталітична композиція, яка в якості носія комплексних сполук Pd(II) і Cu(II) містить П-Бент(Г). У зв’язку з цим можна було б вважати, що з точки зору технологічної та економічної доцільності бентоніт Горбського родовища, що відрізняється від двох інших зразків найбільшим вмістом каолініту, наявністю фази α-тридиміту, а також низьким значенням pH суспензії, є найбільш перспективним для виготовлення каталітичних композицій. Однак, бентоніти Горбського і Кіровоградського родовищ добувають головним чином для промислово-господарських цілей, тому їх хімічний і фракційний склад може змінюватися. Лише бентоніт Дашуковського родовища, який попередньо активують шляхом переведення в Na-форму, має стандартизовані показники, що робить його найбільш придатним для використання в якості носія активної фази каталізаторів очистки повітря від CO, O_3 і SO_2. У зв'язку з цим, оптимізацію умов модифікування і вмісту Pd(II), Cu(II) і бромід-іонів здійснювали із застосуванням бентоніту Дашуковського родовища.

3.3. Висновки до розділу

1. Встановлено, що зразки бентоніту з трьох родовищ України містять однакові фази (монтморилоніт, α-кварц) та відрізняються наявністю домішок, серед яких аморфний SiO_2 – у всіх зразках; каолініт і α-тридиміт у зразках П-Бент(Г); кальцит в зразках П-Бент(Д). Найбільш упорядковану кристалічну

структуру мають зразки П-Бент(Г) і П-Бент(Д): для них без зміни залишається відбиття d_{060} = 1,500 Å. У разі зразка П-Бент(К) частково руйнується фаза Монт, про що свідчить зсув відбиття d_{060} до 1,540 Å. Значення базальної відстані d_{001} в зразках убуває в ряду П-Бент(Д) > П-Бент(К) > П-Бент(Г), що вказує на зменшення кількості молекулярних шарів води в міжпакетному просторі.

2. ІЧ-спектральні дослідження підтвердили поліфазність зразків бентонітів з трьох родовищ України та показали наявність кальциту також в зразках П-Бент(Г) і П-Бент(К). Незалежно від походження бентоніту, домінуюча фаза монтморилоніту характеризується однаковими спектральними характеристиками структурних груп, що відносяться до октаедричної (Al-O) і тетраедричної (Si-O) сіток; спостерігаються деякі відмінності валентних коливань ОН-груп (ν_{OH}, $см^{-1}$) в асоційованих молекулах води: П-Бент(Г) (3435) > П-Бент(К) (3430) > П-Бент(Д) (3426).

3. Визначені адсорбційні властивості відносно Cu(II) та Pd(II) зразків П-Бент(Г) і П-Бент(Д), які істотно відрізняються значенням pH 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 однокомпонентних розчинів $Cu(NO_3)_2$ 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) протікає складним чином. Ці особливості обумовлені підвищеним значенням pH 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 ($K_{(Cu)} = 3{,}66 \cdot 10^4$ и $K_{(Pd)} = 2{,}53 \cdot 10^4$ 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.

4. Встановлено, що ємність моношару (a_m) по воді, параметри 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). Встановлена кореляція між зростанням термодинамічної активності адсорбованої води (a_{H_2O}) у ряді П-Бент(Д) < П-Бент(Г) < П-Бент(К) та зменшенням теплоти адсорбції води (Q_1) для відповідних зразків.

5. На підставі термохімічних досліджень встановлено, що дегідратація поверхні бентонітів відбувається у три стадії – втрата фізично-адсорбованої, міжпакетної води (100 – 300 ºС) та дегідроксилювання поверхні (300 – 800 ºС). 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 Å (табл. 3.2), яка визначається кількістю міжпакетних молекулярних шарів води.

6. Встановлено, що природні бентоніти різного хімічного та мінералогічного складу значно відрізняються за протолітичними властивостями. Рівноважне значення pH суспензії (pH_c) 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.

7. Встановлено, що активність каталітичних композицій K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/П-Бент в реакції окиснення CO залежить від походження бентоніту та зростає в послідовності П-Бент(Д) << П-Бент(К) < П-Бент(Г). У разі носіїв П-Бент(К) і 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, SO_2 та розкладання O_3.

РОЗДІЛ 4
ВПЛИВ РІЗНИХ СПОСОБІВ МОДИФІКУВАННЯ БЕНТОНІТУ НА ЙОГО ФІЗИКО-ХІМІЧНІ І СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА АКТИВНІСТЬ Pd(II)-Cu(II)-КАТАЛІТИЧНИХ КОМПОЗИЦІЙ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ КАРБОНУ

Для зміни фізико-хімічних і структурних параметрів бентонітів використовують фізичні, хімічні та комбіновані методи [2 – 7, 9, 10, 30 – 32]. Дослідження, що направлені на регулювання різними способами характеристик бентонітів з метою використання їх в якості носіїв металокомплексних сполук – каталізаторів редокс-реакцій за участю газоподібних речовин неорганічного походження, дуже обмежені.

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 τ = 1 год.; інтеркаляція Al_{13}) на фізико-хімічні та структурні характеристики модифікованих форм бентоніту (М-Бент(Д)) та Pd(II)-Cu(II)-каталітичних композицій на їх основі. Вплив сукупності властивостей М-Бент(Д) на активність композицій K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/М-Бент(Д) досліджено в реакції окиснення монооксиду вуглецю киснем.

4.1. Термічний і гідротермальний способи

4.1.1. Фізико-хімічні та структурні характеристики зразків 300-Бент(Д), H_2O-Бент(Д) та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Фазовий склад. Дифрактограми в області 2θ від 0 до 40º та фрагмент дифрактограм в області 2θ від 5 до 10º зразків П-Бент(Д), 300-Бент(Д), H_2O-Бент(Д) та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі представлені на рис. 4.1, рис. 4.2, а результати аналізу отриманих даних систематизовані в табл. 4.1, табл. 4.2.

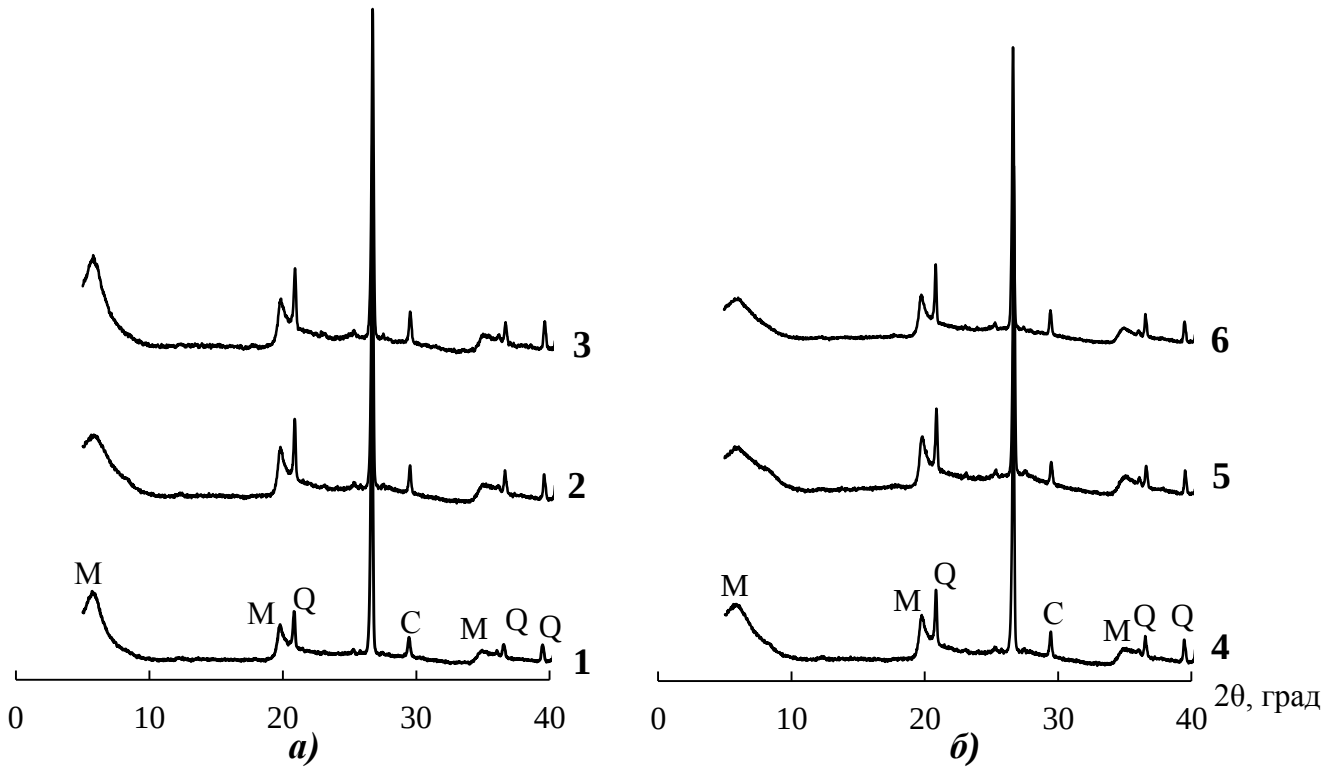


Рис. 4.1. Дифрактограми зразків П-Бент(Д) *(1)*, 300-Бент(Д) *(2)*, H_2O-Бент(Д) *(3)* (*рис. 4.1 а*) та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі (*рис. 4.1 б*): 4 – Pd(II)-Cu(II)/ П-Бент(Д); 5 – Pd(II)-Cu(II)/300-Бент(Д); 6 – Pd(II)-Cu(II)/H_2O-Бент(Д)

За результатами рентгенофазового аналізу встановлено:

– зразки 300-Бент(Д) і H_2O-Бент(Д) не змінюють фазовий склад і, як П-Бент(Д), включають основну фазу монтморилоніту (M) та домішки α-кварцу (Q), аморфного SiO_2 і кальциту (C) (табл. 4.1);
– міжплощинні відстані (d, Å), крім першої базальної відстані для фази Монт, не зазнають змін; положення базального рефлексу (001) фази Монт після термічної та гідротермальної обробки зразка зсувається в область більших значень 2θ (менших значень d_{001}) (рис. 4.2, табл. 4.2);
– значення Δd для зразків 300-Бент(Д) і H_2O-Бент(Д), а також композицій на їх основі знаходяться у межах 5,35 – 4,75 Å і вказують на стискування алюмосилікатних шарів;
– кристалічна структура зразків 300-Бент(Д) і H_2O-Бент(Д) не руйнується, про що свідчить незмінне положення рефлексу (060) (табл. 4.1);

– кристаліти зразка 300-Бент(Д) мають найбільший розмір і перевищують у 4,5 рази розмір кристалітів зразків П-Бент(Д) і H_2O-Бент(Д); після закріплення сполук Pd(II) і Cu(II) на П-Бент(Д) і H_2O-Бент(Д) розмір кристалітів збільшується і зменшується у разі 300-Бент(Д) (табл. 4.2).

Таблиця 4.1

Рентгеноспектральні характеристики природного та модифікованих форм бентонітів

Фаза	2θ, град	d, Å, експ.	2θ, град	d, Å, експ.	d, Å, довід.
Монт	**П-Бент(Д)**		**Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д)**		
	5,739	15,387	6,156	14,345	*15,540*
	19,743	4,493	19,766	4,487	*4,490*
	61,710	1,501	61,731	1,501	*1,500*
α-SiO_2	20,801	4,266	20,854	4,256	*4,250*
	26,640	3,343	26,640	3,343	*3,350*
	50,080	1,819	50,130	1,818	*1,820*
Кальцит	29,405	3,035	29,441	3,031	*3,035*
	48,523	1,874	48,555	1,873	*1,875*
Монт	**300-Бент(Д)**		**Pd(II)-Cu(II)/300-Бент(Д)**		
	5,908	14,947	6,061	14,570	*15,540*
	19,773	4,486	19,773	4,486	*4,490*
	61,805	1,499	61,686	1,502	*1,500*
α-SiO_2	20,831	4,260	20,841	4,258	*4,250*
	26,640	3,343	26,640	3,343	*3,350*
	50,132	1,818	50,133	1,818	*1,820*
Кальцит	29,436	3,031	29,435	3,032	*3,035*
	48,578	1,872	48,576	1,872	*1,875*
Монт	**H_2O-Бент(Д)**		**Pd(II)-Cu(II)/ H_2O-Бент(Д)**		
	5,869	15,046	6,104	14,467	*15,540*
	19,777	4,485	19,775	4,485	*4,490*
	61,549	1,505	61,654	1,503	*1,500*
α-SiO_2	20,838	4,259	20,847	4,257	*4,250*
	26,641	3,343	26,640	3,343	*3,350*
	50,124	1,818	50,128	1,818	*1,820*
Кальцит	29,432	3,032	29,432	3,032	*3,035*
	48,575	1,872	48,853	1,872	*1,875*

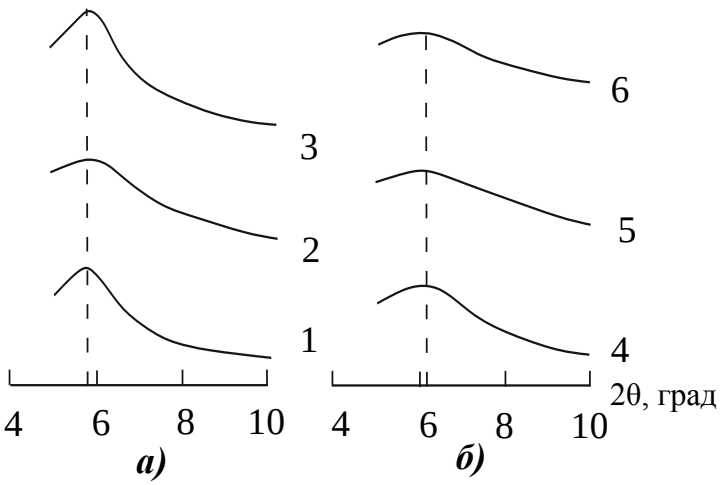


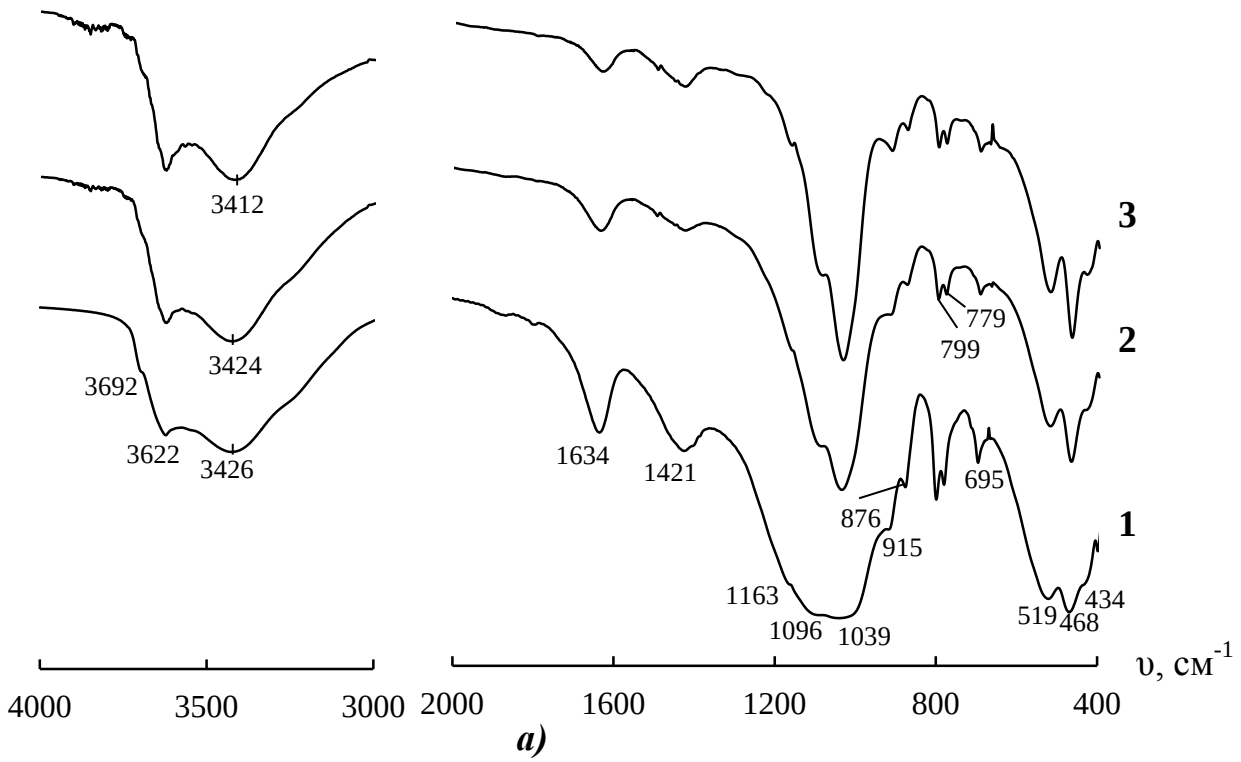
Рис. 4.2. Фрагмент дифрактограм зразків П-Бент(Д) *(1)*, 300-Бент(Д) *(2)*, H_2O-Бент(Д) *(3)* (*рис. 4.2 а)* та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі (*рис. 4.2 б)* в області малих кутів: 4 – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д); 5 – Pd(II)-Cu(II)/300-Бент(Д); 6 – Pd(II)-Cu(II)/H_2O-Бент(Д)

Таблиця 4.2

Вплив термічної та гідротермальної обробки бентоніту на рентгеноспектральні характеристики зразків

Зразок	**2θ, град**	**d, Å**	**Δd, Å**	**D, нм**
П-Бент(Д)	5,739	15,387	5,79	14
300-Бент(Д)	5,908	14,947	5,35	65
H_2O-Бент(Д)	5,869	15,046	5,45	15
Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д)	6,156	14,345	4,75	30
Pd(II)-Cu(II)/300-Бент(Д)	6,061	14,570	4,97	49
Pd(II)-Cu(II)/H_2O-Бент(Д)	6,104	14,467	4,87	26

ІЧ-спетральне дослідження. На рис. 4.3 представлені ІЧ-спектри зразків П-Бент(Д), 300-Бент(Д), H_2O-Бент(Д) та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі. У табл. 4.3 узагальнені результати ідентифікації ІЧ-спектрів усіх зразків. Докладний аналіз ІЧ-спектрів зразків П-Бент описаний у розділі 3.1.2, тому стисло вкажемо на спільність та деякі відмінності по відношенню до П-Бент(Д) в ІЧ-спектрах модифікованих зразків. В ІЧ-спектрах зразків 300-Бент(Д) і H_2O-Бент(Д) (для структурних груп фази Монт і домішок) кількість смуг поглинання та їх положення, крім наведених далі, не змінюються.



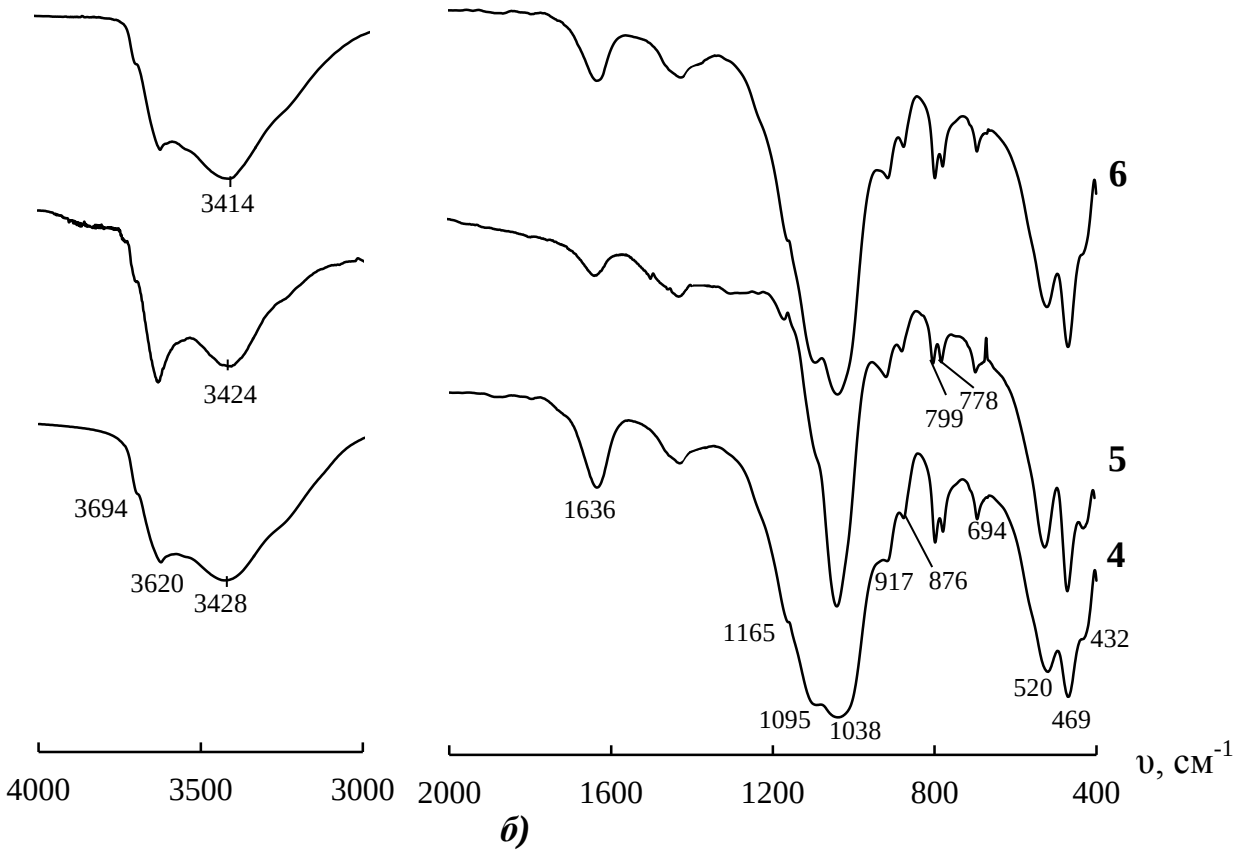


Рис. 4.3. ІЧ-спектри зразків П-Бент(Д) (1), 300-Бент(Д) (2), H_2O-Бент(Д) (3) (*рис. 4.3 а*) та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі (*рис. 4.3 б*): 4 – Pd(II)-Cu(II)/ П-Бент(Д); 5 – Pd(II)-Cu(II)/300-Бент(Д); 6 – Pd(II)-Cu(II)/H_2O-Бент(Д)

Таблиця 4.3

Хвильові числа (ν, см$^{-1}$) максимумів поглинання в ІЧ-спектрах зразків П-Бент(Д), 300-Бент(Д), H_2O-Бент(Д) та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Структурна група	**П-Бент(Д)**		**Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д)**	
	ν	δ	ν	δ
M-OH	3692 пл	-	3694 пл	-
Al-Al-OH	3622	915 виг	3620	917 виг
Al- Fe^{3+}-OH	-	876	-	876
H_2O	3426	1634	3428	1636
Si-O-Si (тетраедр)	1163 пл; 1096пл; 1039	468	1165 пл; 1095пл; 1038	469
Si-O-Al	-	519	-	520
Si-O-Mg	-	434 пл	-	432 пл
α-SiO_2 (α-кварц)	-	799; 779; 695	-	798; 779; 694
CO_3^{2-}	-	1421	-	1430
	300-Бент(Д)		**Pd(II)-Cu(II)/300-Бент(Д)**	
M-OH	3697 пл	-	3697 пл	-
Al-Al-OH	3624	914 виг	3624	914 виг
Al- Fe^{3+}-OH	-	877	-	877
H_2O	3424	1635	3424	1635
Si-O-Si (тетраедр)	1161 пл; 1092 пл; 1040	467	1161 пл; 1092 пл; 1040	467
Si-O-Al	-	522	-	522
Si-O-Mg	-	434 пл	-	434 пл
α-SiO_2 (α-кварц)	-	799; 779; 695	-	799; 779; 695
CO_3^{2-}	-	1429	-	1429
Структурна група	**H_2O-Бент(Д)**		**Pd(II)-Cu(II)/H_2O-Бент(Д)**	
M-OH	3697 пл	-	3700 пл	-
Al-Al-OH	3623	915	3621	915
Al- Fe^{3+}-OH	-	876	-	876
H_2O	3412	1635	3414	1635
Si-O-Si (тетраедр)	1163 пл; 1098 пл; 1036	466	1161 пл; 1094 пл;1039	464
Si-O-Al	-	519	-	522
Si-O-Mg	-	429 пл	-	437
α-SiO_2 (α-кварц)	-	799; 776; 695	-	798; 779; 694
CO_3^{2-}	-	1429	-	1427

Після термічної та гідротермальної обробки смуга поглинання структурної групи М-ОН зазнає високочастотний зсув на 5 $см^{-1}$; смуга валентних коливань ОН-групи в молекулах води зазнає низькочастотний зсув – у разі H_2O-Бент(Д) $\Delta\nu$ = -14 $см^{-1}$; смуга валентних коливань Si-O-Si змінила форму та характеризується чітким положенням при 1040 $см^{-1}$ з плечем при 1092 $см^{-1}$ і 1161 $см^{-1}$ та при 1036 $см^{-1}$ з плечем при 1098 $см^{-1}$ і 1163 $см^{-1}$ (300-Бент(Д)), (H_2O-Бент(Д)). Ці зміни $\nu_{Si\text{-}O\text{-}Si}$ вказують на впорядковування структури фази Монт після термічної та гідротермальної обробки бентоніту. Після нанесення сполук Pd(II) і Cu(II) спектри зразків через низькі концентрації компонентів каталітичних композицій майже ідентичні.

Адсорбція парів води. На рис. 4.4 представлені ізотерми адсорбції-десорбції парів води зразками П-Бент(Д), 300-Бент(Д), H_2O-Бент(Д), та Pd(II)-Cu(II)-композиціями на їх основі.

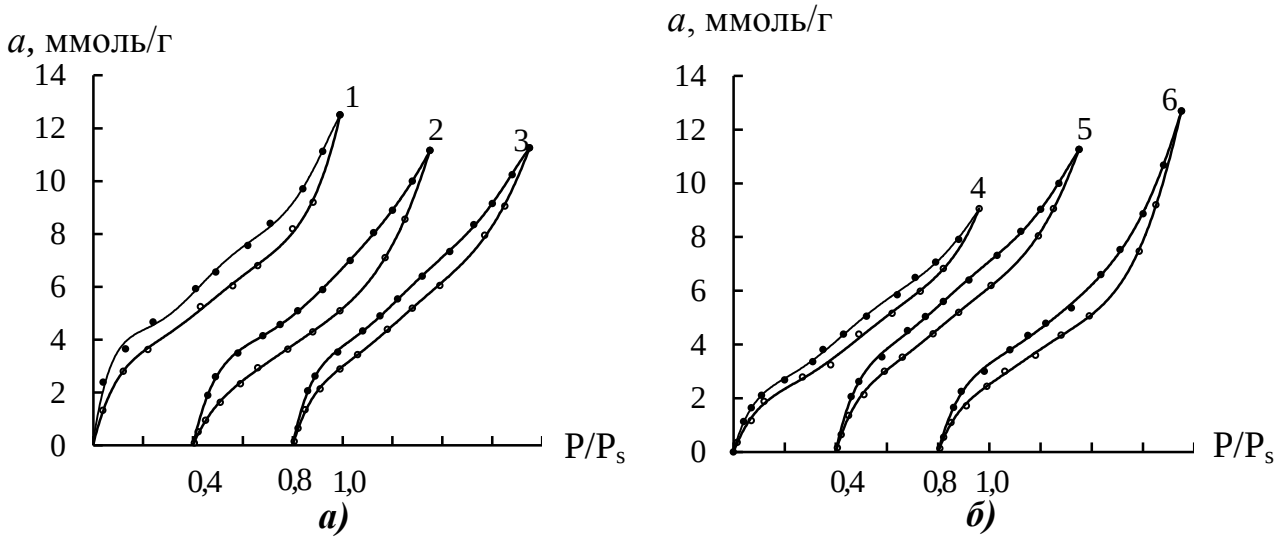


Рис. 4.4. Ізотерми адсорбції-десорбції парів води зразками П-Бент(Д) *(1)*, 300-Бент(Д) *(2)*, H_2O-Бент(Д) *(3) (рис. 4.4 а)* та Pd(II)-Cu(II)-композиціями на їх основі *(рис. 4.4 б):* 4 – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д); 5 – Pd(II)-Cu(II)/300-Бент(Д); 6 – Pd(II)-Cu(II)/H_2O-Бент(Д)
** кожна наступна крива зсунута на 0,4 P/P_s*

Ізотерми адсорбції-десорбції парів води для всіх зразків мають профілі, характерні для неоднорідно пористих структур. Більш детально такі ізотерми описані в розділі 3.1.3.2. Отримані ізотерми проаналізовані за допомогою

рівняння БЕТ (3.3) (розділ 3.1.3.2). Теплоту адсорбції Q_1 в першому шарі і питому поверхню розраховували за рівняннями (3.4) і (3.5), відповідно (розділ 3.1.3.2).

На рис. 4.5 в координатах лінійного рівняння БЕТ представлені початкові ділянки ізотерм сорбції парів води зразками П-Бент(Д), 300-Бент(Д), H_2O-Бент(Д) та Pd(II)-Cu(II)-композиціями на їх основі.

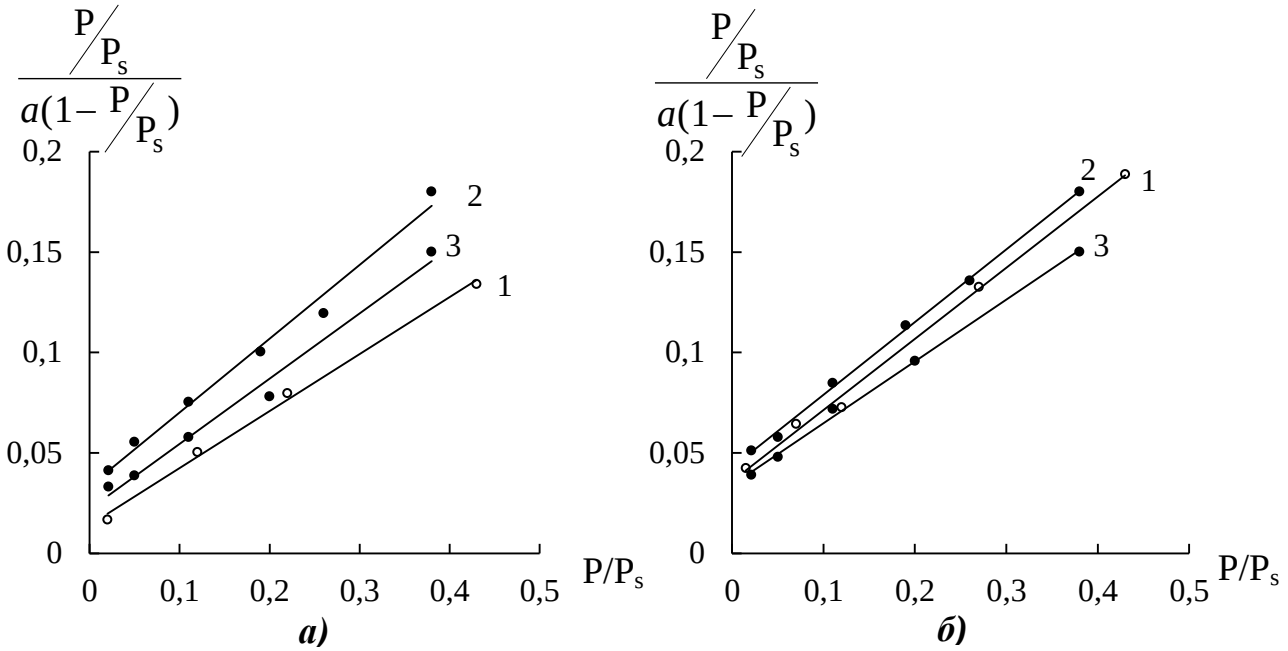


Рис. 4.5. Початкові ділянки ізотерм сорбції парів води зразками П-Бент(Д) *(1)*, 300-Бент(Д) *(2)*, H_2O-Бент(Д) *(3)* (*рис. 4.5 а*) та Pd(II)-Cu(II)-композиціями на їх основі (*рис. 4.5* б): 4 – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д); 5 – Pd(II)-Cu(II)/300-Бент(Д); 6 – Pd(II)-Cu(II)/H_2O-Бент(Д)

На підставі аналізу результатів (табл. 4.4) можна зробити наступні висновки. Величина ємності моношару (ммоль/г) та питома поверхня ($м^2$/г) зразків зменшуються у ряді: H_2O-Бент(Д) (3,40; 221) > П-Бент(Д) (3,11; 202) > 300-Бент(Д) (2,77; 180). Після нанесення комплексів Pd(II) і Cu(II) значення a_m і $S_{пит}$ зменшуються відносно кожного носія. У разі термічної та гідротермальної обробки бентоніту значення величин C та Q_1 суттєво зменшуються у ряді: П-Бент(Д) (32,78; 8610) > H_2O-Бент(Д) (10,87; 5960) > 300-Бент(Д) (9,54; 5650).

Термодинамічна активність води для двох значень величини адсорбції, а саме 2,0 і 4,0 ммоль/г (табл. 4.4) зростає у ряді: П-Бент(Д) < H_2O-Бент(Д) < 300-Бент(Д), що корелює з висновком про зменшення теплоти адсорбції Q_1 (зменшується спорідненість молекул води до адсорбенту – збільшується їх

термодинамічна активність). Для каталітичних композицій a_{H_2O}, навпаки убуває в зазначеній послідовності.

Таблиця 4.4

Структурно-адсорбційні характеристики зразків П-Бент(Д), 300-Бент(Д), H_2O-Бент(Д) і Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі та термодинамічна активність адсорбованої води

Зразок	Константи рівняння БЕТ		Q_1, Дж/моль	$S_{пит}$, $м^2/г$	a_{H_2O}	
	a_m, ммоль/г	C			a = 2,0 ммоль/г	a = 4,0 ммоль/г
П-Бент(Д)	3,11	32,78	8610	202	0,06	0,26
300-Бент(Д)	2,77	9,54	5650	180	0,14	0,48
H_2O-Бент(Д)	3,40	10,87	5960	221	0,10	0,30
Pd(II)-Cu(II)/ П-Бент(Д)	2,34	13,09	6422	152	0,14	0,46
Pd(II)-Cu(II)/300-Бент(Д)	2,45	9,56	5650	160	0,10	0,30
Pd(II)-Cu(II)/H_2O-Бент(Д)	2,76	11,03	6000	180	0,12	0,42

Термохімічні властивості. Дериватограми зразків П-Бент(Д), 300-Бент(Д), H_2O-Бент(Д) і Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі в інтервалі від 25 до 1000 ºС подібні, представленим на рис. 3.9. Результати аналізу всіх дериватограм узагальнені в табл. 4.5. Встановлено, що термічна та гідротермальна обробка П-Бент(Д) не впливає на механізм дегідратації модифікованих зразків. Видалення води, як і для П-Бент(Д), здійснюється в три стадії: втрата фізично-адсорбованої і міжшарової води, а також дегідроксилювання поверхні бентоніту. Ці процеси супроводжуються двома ендоефектами. По відношенню до П-Бент(Д) значення T_{M_1} для модифікованих зразків знижується на 30 ºС, що обумовлено зменшенням величини теплоти адсорбції у першому шарі молекул води (Q_1) (табл. 4.4). Значення T_{M_2} другого ендоефекту відрізняється на 10 ºС тільки у разі 300-Бент(Д). Для Pd(II)-Cu(II)-каталітичних композицій на основі 300-Бент(Д) і H_2O-Бент(Д) значення T_{M_1} не змінюється, але значення T_{M_2} по відношенню до кожного носія знижується на 10 і 20 ºС, відповідно.

Таблиця 4.5

Результати термогравіметричного аналізу зразків П-Бент(Д), 300-Бент(Д), H_2O-Бент(Д) і Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Зразок	Ендо-ефект, T_M, °C	Втрата маси, % в інтервалі			Заг. втрата маси, %	$m_{пит}$, ммоль/г	C_{OH}, ммоль/г
		25-110°C	25-300°C	400-800°C			
П-Бент(Д)	150 580	4,8	11,0	4,0	15,2	3,4	4,4
300-Бент(Д)	120 570	3,6	8,2	5,4	14,0	2,6	6,0
H_2O-Бент(Д)	120 580	4,6	9,6	4,8	14,8	2,8	5,3
Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д)	140 570	4,2	10,8	5,2	14,0	3,7	5,8
Pd(II)-Cu(II)/300-Бент(Д)	120 560	3,2	7,4	5,4	13,2	2,3	6,0
Pd(II)-Cu(II)/H_2O-Бент(Д)	120 560	3,2	9,0	5,2	14,8	3,2	5,8

Результати термогравіметрії використовували для визначення залишкової питомої кількості води ($m_{пит}$) в каталізаторах після їх сушіння при 110°C та вмісту поверхневих ОН-груп (C_{OH}). Встановлено, що в результаті модифікування носія залишковий питомий вміст води зменшується у ряді П-Бент(Д) > H_2O-Бент(Д) > 300-Бент(Д). Вміст поверхневих ОН-груп в модифікованих зразках більший, ніж у П-Бент(Д), а в каталітичних композиціях Pd(II)-Cu(II)/М-Бент(Д) вміст ОН-груп зростає за рахунок реакцій (3.6) – (3.9).

Протолітичні властивості. На рис. 4.6 наведені залежності зміни pH суспензії у часі для зразків П-Бент(Д), 300-Бент(Д) і H_2O-Бент(Д). Профілі кінетичних залежностей однакові – зниження pH суспензії та встановлення стаціонарного режиму. Отримані результати вказують на від'ємне значення ΔpH_c (табл. 4.6). Термічна та гідротермальна обробка бентоніту не впливає на механізм протолізу молекул води на кислотних центрах Льюїса (3.11). Для модифікованих зразків значення $pH_{ст.}$ менші в порівнянні з П-Бент(Д), але залишаються вище

pH 7; значення ΔpH_c більші, що може свідчити про більшу доступність молекул води до кислотних центрів, в результаті модифікування бентоніту.

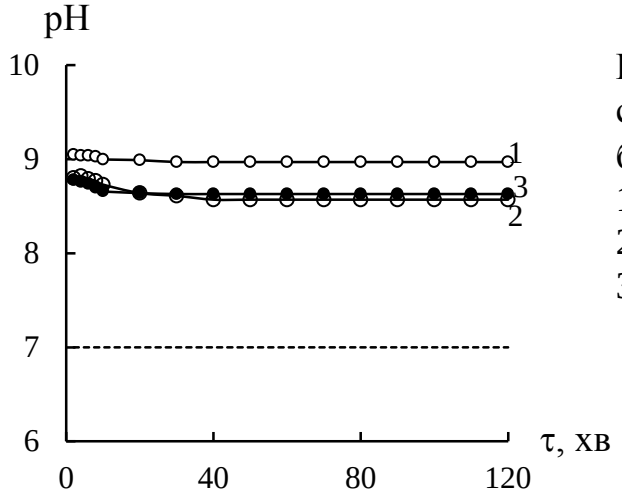


Рис. 4.6. Залежність величини pH водної суспензії природних та модифікованих бентонітів від часу (τ):
1 – П-Бент(Д);
2 – 300-Бент(Д);
3 – H_2O-Бент(Д)

Таблиця 4.6

Характеристики кислотності поверхні зразків природного та модифікованих форм 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_2O-Бент(Д)	8,80	8,63	-0,17

4.1.2. Кінетика окиснення CO в присутності комплексів Pd(II) і Cu(II), закріплених на зразках бентонітів 300-Бент(Д) і H_2O-Бент(Д)

На рис. 4.7 представлені кінетичні криві в координатах $C^{к}_{CO}$ – τ для реакції окиснення монооксиду вуглецю киснем в присутності композицій Pd(II)-Cu(II)/М-Бент(Д) (П-Бент(Д), 300-Бент(Д), H_2O-Бент(Д)).

Кінетичні дослідження свідчать про те, що термічна обробка бентоніту не впливає на активність закріплених купрум-паладієвих комплексів: стаціонарний режим реакції не досягається і тільки незначно зростають початкова швидкість реакції ($W_п$), кількість окисненого монооксиду вуглецю ($Q_{досл}$) та коефіцієнт n, який менше 1. У разі носія H_2O-Бент(Д) каталітична активність сполук Pd(II) і Cu(II) суттєво змінюється: процес відбувається зі встановленням стаціонарного

режиму, в якому ступінь окиснення CO складає 73% ($C^{к}_{CO}$ = 80 мг/м^3); зростає $W_п$, на кінець припинення досліду n > 4, тобто процес – істинно-каталітичний.

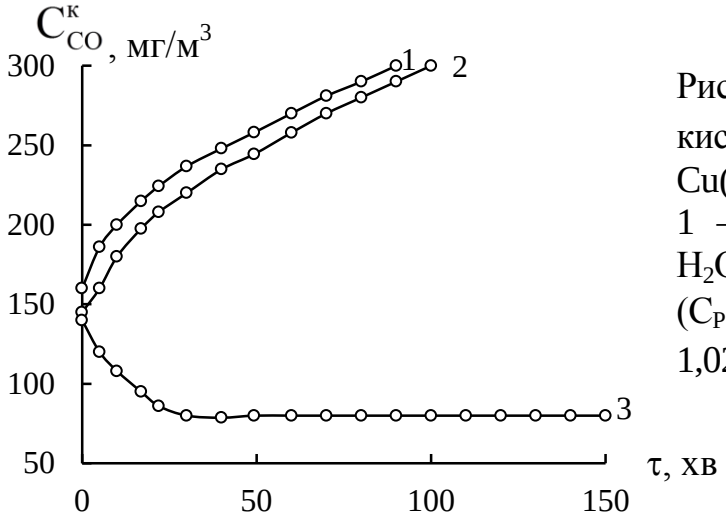


Рис. 4.7. Зміна $C^{к}_{CO}$ для окиснення CO киснем в присутності зразків K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/М-Бент(Д):
1 – П-Бент(Д); 2 – 300-Бент(Д) 3 – H_2O-Бент(Д);
($C_{Pd(II)}$ = 2,72·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$ = 2,9·10^{-5}; C_{KBr} = 1,02·10^{-4} моль/г; $C^{п}_{CO}$ = 300 мг/м^3)

Таблиця 4.7

Кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення CO киснем в присутності закріплених на бентоніти комплексів Pd(II) і Cu(II) ($C_{Pd(II)}$ = 2,72·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$ = 2,9·10^{-5}; C_{KBr} =1,02·10^{-4} моль/г; $C^{п}_{CO}$ = 300 мг/м^3)

Носій	W·10^9, моль/(г·с)		$C^{к}_{CO}$, мг/м^3	k_I, с$^{-1}$	$\eta_{ст}$, %	$Q_{досл}$·10^4, моль CO	n
	$W_п$	$W_{ст}$					
П-Бент(Д)	6,8	-	300	-	-	1,3	0,5
300-Бент(Д)	8,4	-	300	-	-	1,7	0,7
H_2O-Бент(Д)	10,8	13,2	80	2,06	73	11,2	4,1

Таким чином, гідротермальна обробка бентоніту сприяє підвищенню активності Pd(II)-Cu(II)-композицій, але вона недостатня для забезпечення очищення повітря від CO до ГПК.

Найбільш дієвим методом зміни фізико-хімічних і структурних характеристик бентоніту є його кислотна обробка (розділ 1.1.4).

4.2. Кислотно-термальний спосіб за умови різного часу контакту зразка бентоніту з нітратною кислотою (1Н-Бент(Д)-τ)

4.2.1. Фізико-хімічні і структурні характеристики зразків 1Н-Бент(Д)-τ та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Фазовий склад. На рис. 4.8 наведені дифрактограми зразків, модифікованих в 1М нітратній кислоті впродовж 0,5; 1; 3; 4 та 6 годин, а також Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі. За результатами рентгенофазового аналізу (табл. 4.8) встановлено, що після кислотного модифікування носія навіть протягом 0,5 годин відбиття фази кальциту зникає, що вказує на зміну фазового складу кислотно-модифікованого бентоніту у порівнянні з природним.

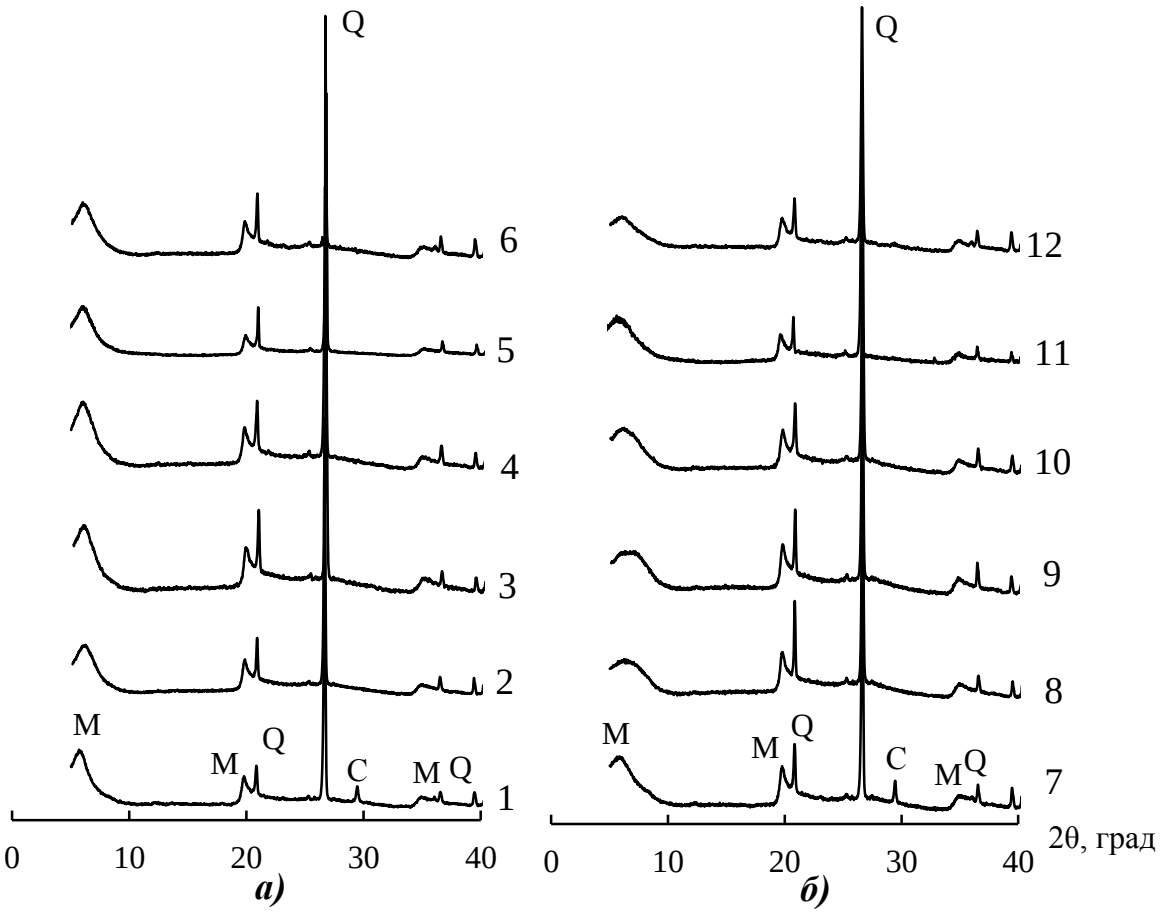


Рис. 4.8. Дифрактограми зразків П-Бент(Д) *(1)*, 1Н-Бент(Д)-0,5 *(2)*, 1Н-Бент(Д)-1 *(3)*, 1Н-Бент(Д)-3 *(4)*, 1Н-Бент(Д)-4 *(5)*, 1Н-Бент(Д)-6 *(6) (рис. 4.8 а)* та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі *(рис. 4.8 б)*: 7 – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д); 8 – Pd(II)-Cu(II)/ 1Н-Бент(Д)-0,5; 9 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-1; 10 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-3; 11 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-4; 12 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-6

Таблиця 4.8

Рентгеноспектральні характеристики зразків 1Н-Бент(Д)-τ та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Фаза	2θ, град	d, Å, експ.	2θ, град	d, Å, експ.	d, Å, довід.
Монт	**П-Бент(Д)**		**Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д)**		
	5,739	15,387	6,156	14,345	*15,540*
	19,743	4,493	19,766	4,487	*4,490*
	61,710	1,501	61,731	1,501	*1,500*
α-SiO_2	20,801	4,266	20,854	4,256	*4,250*
	26,640	3,343	26,640	3,343	*3,350*
	50,080	1,819	50,130	1,818	*1,820*
Кальцит	29,405	3,035	29,441	3,031	*3,035*
	48,523	1,874	48,555	1,873	*1,875*
Монт	**1Н-Бент(Д)-0,5**		**Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-0,5**		
	6,145	14,371	7,067	12,498	*15,540*
	19,796	4,481	19,783	4,484	*4,490*
	61,737	1,501	61,727	1,501	*1,500*
α-SiO_2	20,855	4,256	20,840	4,259	*4,250*
	26,640	3,343	26,640	3,343	*3,35*
	50,146	1,817	50,142	1,817	*1,820*
Кальцит	Не виявлена		Не виявлена		*3,035*
					1,875
Монт	**1Н-Бент(Д)-1**		**Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-1**		
	6,001	14,715	6,974	12,664	15,540
	19,749	4,491	19,784	4,483	4,490
	61,777	1,500	61,760	1,500	1,500
α-SiO_2	20,857	4,255	20,850	4,257	4,250
	26,640	3,343	26,640	3,343	3,350
	50,122	1,818	50,139	1,817	1,820
Кальцит	Не виявлена		Не виявлена		*3,035*
					1,875
Монт	**1Н-Бент(Д)-3**		**Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-3**		
	6,057	14,579	6,412	13,773	*15,540*
	19,783	4,484	19,791	4,482	*4,490*
	61,761	1,501	61,838	1,500	*1,500*
α-SiO_2	20,841	4,258	20,843	4,258	*4,250*
	26,640	3,343	26,640	3,343	*3,350*
	50,129	1,818	50,131	1,818	*1,820*
Кальцит	Не виявлена		Не виявлена		*3,035*
					1,875

Продовження табл. 4.8					
Монт	**1Н-Бент(Д)-4**		**Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-4**		
	5,990	14,742	6,183	14,283	*15,540*
	19,798	4,481	19,783	4,484	*4,490*
	61,816	1,500	61,583	1,504	*1,500*
α-SiO_2	20,852	4,256	20,859	4,255	*4,250*
	26,640	3,343	26,640	3,343	*3,350*
	50,111	1,818	50,141	1,817	*1,820*
Кальцит	Не виявлена		Не виявлена		*3,035*
					1,875
Монт	**1Н-Бент(Д)-6**		**Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-6**		
	6,166	14,322	6,289	14,042	*15,540*
	19,789	4,482	19,778	4,485	*4,490*
	61,744	1,501	61,504	1,506	*1,500*
α-SiO_2	20,842	4,258	20,839	4,259	*4,250*
	26,640	3,343	26,640	3,343	*3,350*
	50,126	1,818	50,126	1,818	*1,820*
Кальцит	Не виявлена		Не виявлена		*3,035*
					1,875

Положення рефлексу (001) на дифрактограмах, яке відповідає базальній відстані в монтморилоніті, зі збільшенням часу контакту від 0,5 до 6 годин кислоти зі зразком зсувається в область більших значень 2θ (рис. 4.9, табл. 4.8). В той же час положення рефлексу (060) залишається незмінним. Це свідчить про те, що під час обробки бентоніту 1 М HNO_3 навіть при тривалому контакті 6 годин кристалічна структура фази Монт не зазнає змін.

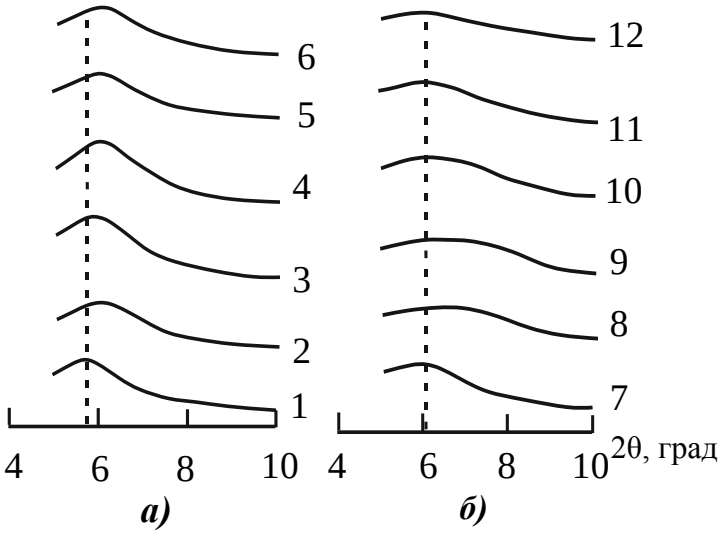


Рис. 4.9. Фрагмент дифрактограм зразків П-Бент(Д) *(1)*, 1Н-Бент(Д)-0,5 *(2)*, 1Н-Бент(Д)-1 *(3)*, 1Н-Бент(Д)-3 *(4)*, 1Н-Бент(Д)-4 *(5)*, 1Н-Бент(Д)-6 *(6)* *(рис. 4.9 а)* та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі *(рис. 4.9 б)*:
7 – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д);
8 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-0,5;
9 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-1;
10 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-3;
11 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-4;
12 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-6

Із даних представлених у табл. 4.9 видно, що усіх випадках кислотного модифікування відбувається стискування кристалічної гратки у порівнянні з природним зразком, що свідчить про зменшення міжшарової відстані в результаті видалення міжшарових катіонів металів та інкорпорування менших за розміром іонів водню у випадку кислотно-модифікованого носія. Під час нанесення солей паладію(II) і купруму(II) на бентоніт стискування, на нашу думку, може бути обумовлено розподілом іонів металів переважно на зовнішній поверхні носія і проникненням їх в гексагональні порожнини бентоніту.

Таблиця 4.9

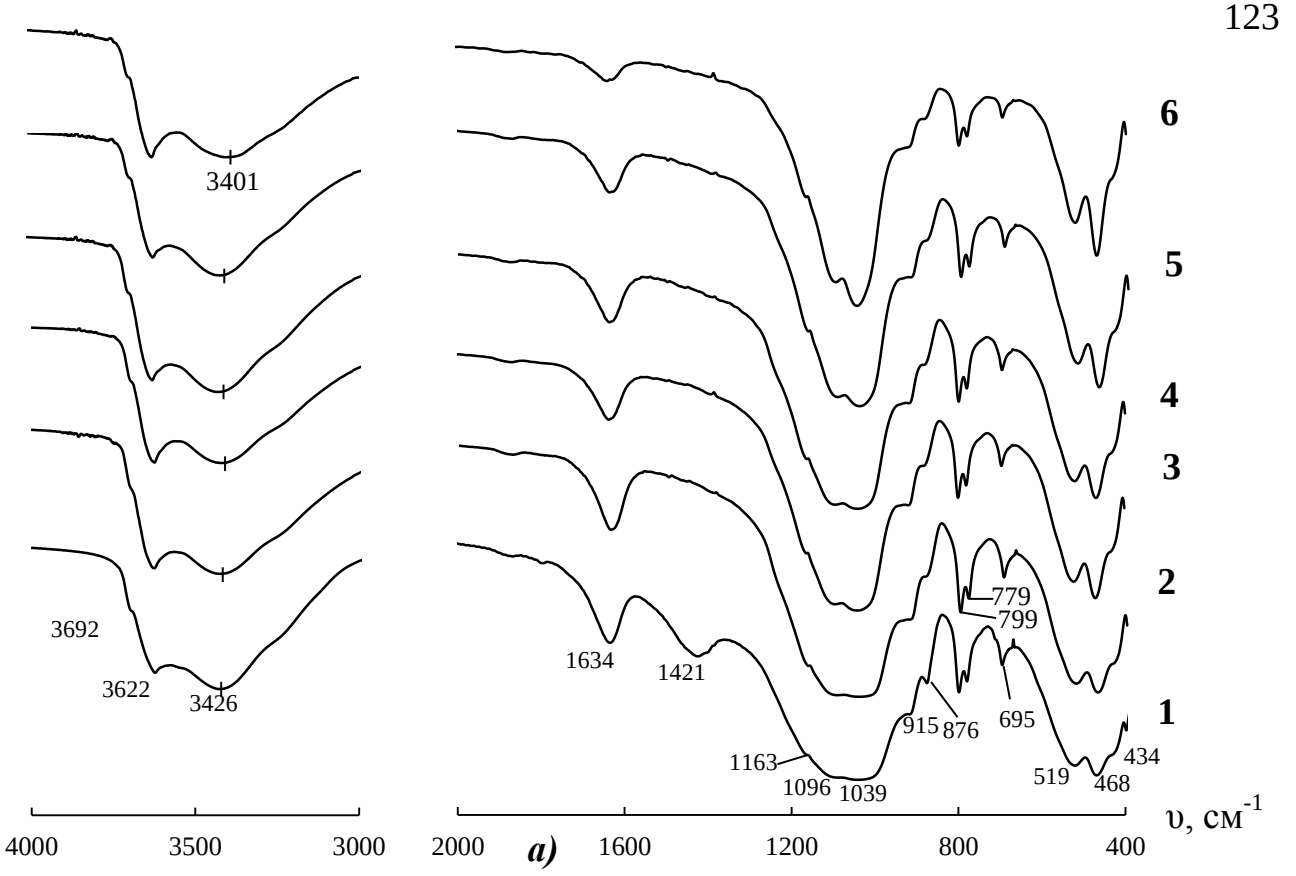
Вплив тривалості кислотно-термального модифікування на рентгеноспектральні характеристики зразків 1Н-Бент(Д)-τ та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

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

З урахуванням рентгеноспектральних характеристик для рефлексу (001) за формулою Шерера (3.1) визначені розміри кристалітів для зразків 1Н-Бент(Д)-τ та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі. Встановлено, що з варіюванням часу контакту від 0,5 до 3 годин розмір кристалітів збільшується, а при $\tau \geq 4$ год зменшується до 23 нм. Після закріплення сполук Pd(II) та Cu(II) розмір

кристалітів збільшується по відношенню до відповідного носія. Виняток спостерігається у разі зразка Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-3.

ІЧ-спектральне дослідження. Досліджено ІЧ-спектри зразків природного і кислотного модифікованих форм бентоніту 1Н-Бент(Д)-τ (рис. 4.10) та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі. За результатами ІЧ-спектрів зроблено висновок, який підтверджується даними [9, 39, 51, 54]. ІЧ-спектри кислотно-модифікованих зразків 1Н-Бент(Д)-τ характеризуються практично однаковим набором ліній з однаковими або близькими значеннями частоти валентних і деформаційних коливань структурних груп. Проаналізуємо більш детально зміни в ІЧ-спектрах зразків 1Н-Бент(Д)-τ. Навіть при кип'ятінні бентоніту в 1М HNO_3 впродовж 30 хв. *(2)* зникає смуга при 1421 $см^{-1}$, яка віднесена до коливань CO_3^{2-}. Дані РФА (табл. 4.8) підтверджують відсутність кальциту в зразку 1Н-Бент(Д)-0,5. Для зразків бентоніту, отриманих за умови $\tau \geq 1$ год. смуга валентних коливань Si-O-Si стає менш дифузною. Із зростанням часу контакту 1М HNO_3 з бентонітом смуга при 3426 $см^{-1}$ (П-Бент(Д)), яка віднесена до валентних коливань ОН-груп молекул води, зсувається в низькочастотну область на 25 $см^{-1}$, що свідчить про ослаблення енергії водневих зв'язків. Найбільш чутливими до дії кислот є структурні фрагменти Al-Al-OH, Al-Fe^{3+}-OH, Si-O-Al. За методикою [198] ми оцінили співвідношення інтенсивностей $I_1 = \frac{I_{Al-Al-OH}}{I_{HOH}}$; $I_2 = \frac{I_{Al-Al-OH}}{I_{Si-O-Si(\nu)}}$; $I_3 = \frac{I_{Al-Fe^{3+}-OH}}{I_{Si-O-Si(\nu)}}$; $I_4 = \frac{I_{Si-O-Al(\delta)}}{I_{Si-O-Si(\delta)}}$, які убувають для всіх зразків із зростанням часу контакту бентоніту з 1М HNO_3 (табл. 4.10). Деякі коливання величини I_1 можуть вказувати на те, що в концентрованих суспензіях (≈ 16 мас. %) видалення Al^{3+} є оберненим процесом.



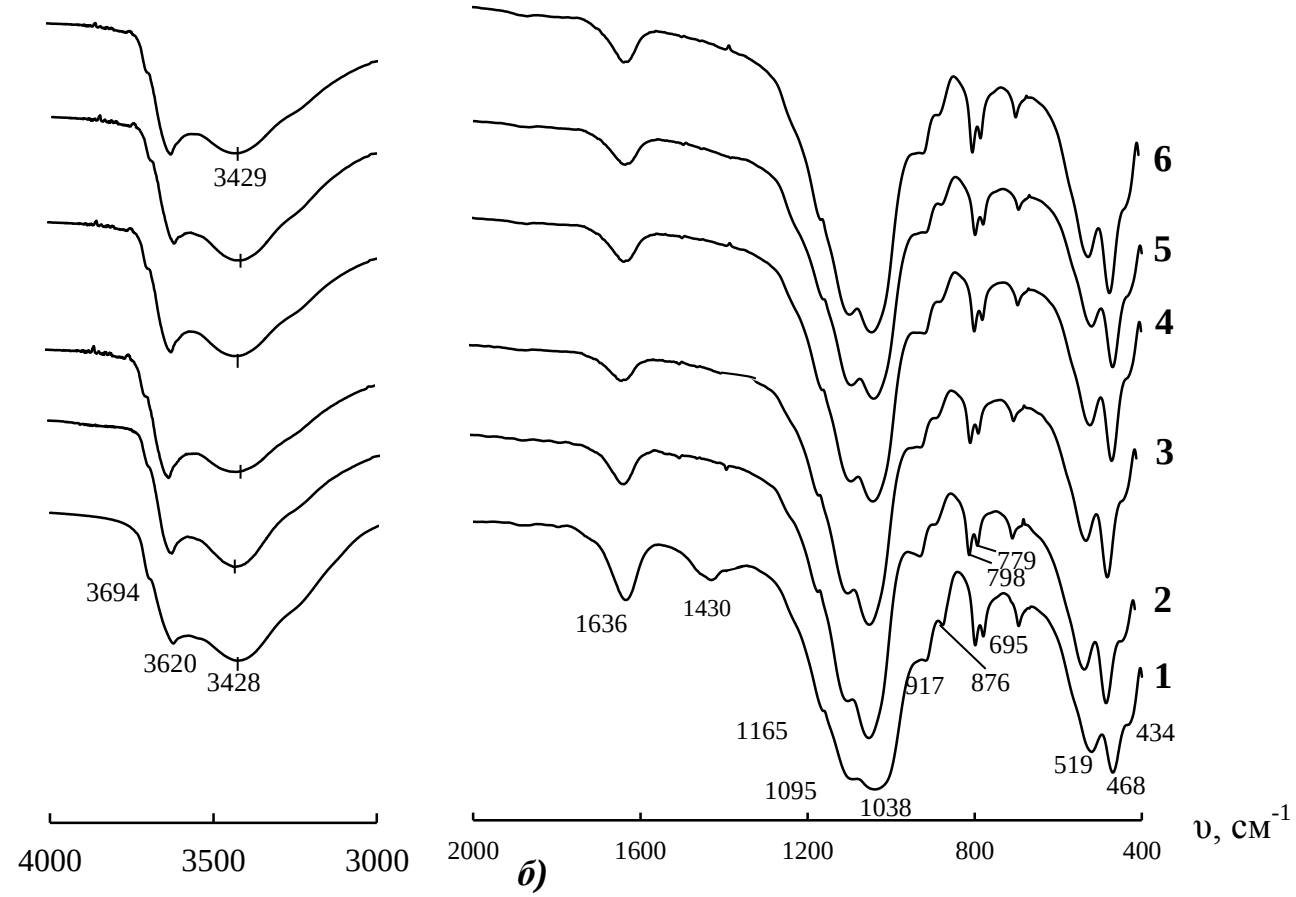


Рис. 4.10. ІЧ-спектри зразків П-Бент(Д) *(1)*, 1Н-Бент(Д)-0,5 *(2)*, 1Н-Бент(Д)-1 *(3)*, 1Н-Бент(Д)-3 *(4)*, 1Н-Бент(Д)-4 *(5)*, 1Н-Бент(Д)-6 *(6) (рис. 4.10 а)* та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі *(рис. 4.10 б)*: 7 – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д); 8 – Pd(II)-Cu(II)/ 1Н-Бент(Д)-0,5; 9 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-1; 10 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-3; 11 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-4; 12 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-6

Таблиця 4.10

Співвідношення інтенсивностей смуг в ІЧ-спектрах зразків 1Н-Бент(Д)-τ та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Зразок	I_1	I_2	I_3	I_4
П-Бент(Д)	0,92	0,81	0,72	0,97
1Н-Бент(Д)-0,5	0,96	0,71	0,56	0,97
1Н-Бент(Д)-1	1,00	0,63	0,50	0,94
1Н-Бент(Д)-3	0,91	0,60	0,46	0,93
1Н-Бент(Д)-4	0,80	0,51	0,37	0,90
1Н-Бент(Д)-6	1,00	0,47	0,37	0,87
Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д)	0,81	0,54	0,41	0,92
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-0,5	0,98	0,64	0,51	0,93
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-1	1,21	0,29	0,18	0,82
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-3	0,96	0,39	0,28	0,86
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-4	0,57	0,30	0,18	0,80
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-6	1,01	0,47	0,36	0,87

У разі Pd(II)-Cu(II)-композицій відносні інтенсивності I_1, I_2, I_3, I_4 мають тенденцію убувати зі зростанням часу контакту, але спостерігається нерегулярна зміна цих параметрів, що може свідчити про розподіл Pd(II) і Cu(II) не тільки на вказаних структурних групах фази монтморилоніту, але й на поверхні α-кварцу та аморфного SiO_2.

Адсорбція парів води. На рис. 4.11 представлені ізотерми адсорбції-десорбції парів води зразками 1Н-Бент(Д)-τ та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі, які характеризуються подібними профілями та корелюють з попередніми результатами (рис. 3.7, рис. 4.5). Отримані ізотерми проаналізовані за допомогою рівняння БЕТ (3.3). Рис. 4.12 демонструє приклад виконання лінійної залежності з коефіцієнтом кореляції R^2 = 0,98-0,99 для зразків П-Бент(Д), 1Н-Бент(Д)-1 та Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-1. Теплоту адсорбції Q_1 в першому шарі і питому поверхню розраховували за рівняннями (3.4) і (3.5), відповідно.

На підставі аналізу літературних даних (розділ 1.1.5) нами виявлені загальні тенденції зміни структурно-адсорбційних параметрів бентоніту з різних родовищ світу, але самі значення a_m, Q_1 і $S_{пит}$ істотно залежать від походження бентоніту.

Крім того, треба зауважити, що в наведених працях умови кислотного модифікування, а саме природа та концентрація кислоти, співвідношення Т : Р, тривалість кислотної обробки, значно відрізняються.

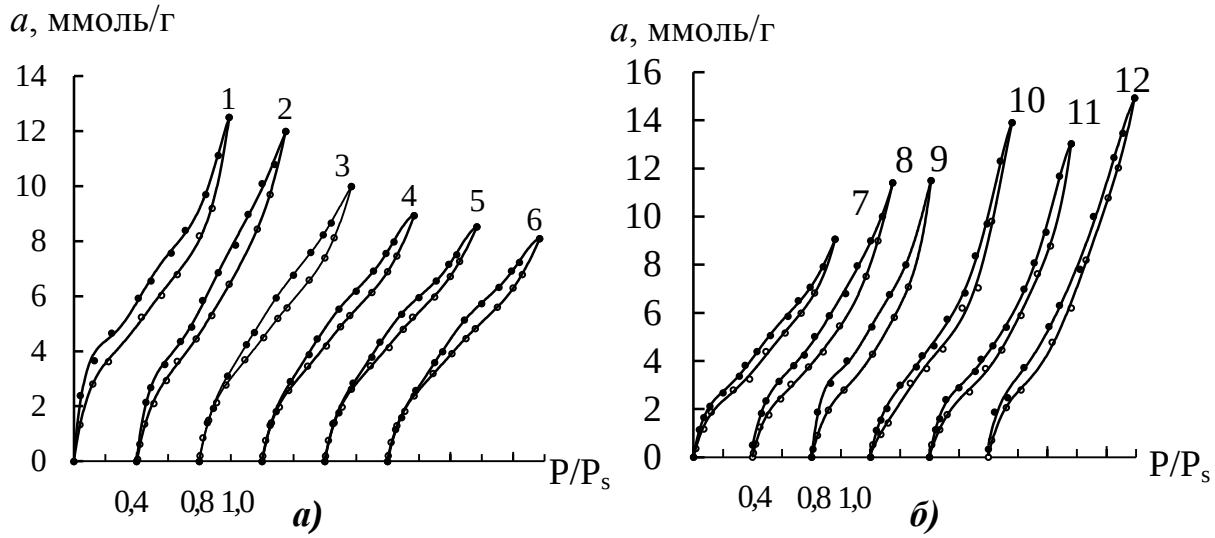


Рис. 4.11. Ізотерми адсорбції-десорбції парів води зразками П-Бент(Д) *(1)*, 1Н-Бент(Д)-0,5 *(2)*, 1Н-Бент(Д)-1 *(3)*, 1Н-Бент(Д)-3 *(4)*, 1Н-Бент(Д)-4 *(5)*, 1Н-Бент(Д)-6 *(6) (рис. 4.11 а)* та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі *(рис. 4.11 б)*: 7 – Pd(II)-Cu(II)/ П-Бент(Д); 8 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-0,5; 9 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-1; 10 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-3; 11 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-4; 12 – Pd(II)-Cu(II)/ 1Н-Бент(Д)-6

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

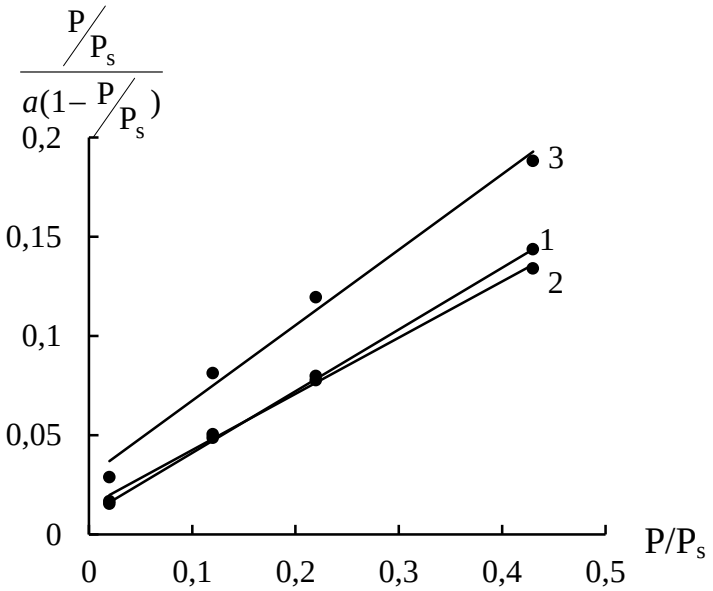


Рис. 4.12. Початкові ділянки ізотерм сорбції парів води зразками природного і хімічно-модифікованого Бент(Д) в координатах лінійного рівняння БЕТ:
1 – П-Бент(Д);
2 – 1Н-Бент(Д)-1;
3 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-1

Аналіз отриманих нами даних (табл. 4.11) показав, що зі збільшенням часу контакту від 0,5 до 6 годин 1М HNO_3 з носієм параметри a_m і $S_{пит}$ зменшуються. Раніше автори [5] встановили таку саму закономірність для бентоніту

Дашуковського родовища. Параметри C (Q_1), що характеризують спорідненість молекул води до поверхні П-Бент(Д) та 1Н-Бент(Д)-τ, спочатку убувають, а потім за умови τ ≥ 1 год. – зростають. По відношенню до П-Бент(Д) термодинамічна активність води підвищується та майже не залежить від тривалості кислотної обробки зразків бентоніту.

Таблиця 4.11

Структурно-адсорбційні характеристики зразків 1Н-Бент(Д)-τ та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Зразок	Константи рівняння БЕТ		Q_1, Дж/моль	$S_{пит}$, $м^2/г$	a_{H_2O}	
	a_m, ммоль/г	C			a = 2,0 ммоль/г	a = 4,0 ммоль/г
П-Бент(Д)	3,11	32,78	8610	202	0,06	0,26
1Н-Бент(Д)-0,5	3,10	11,84	6177	201	0,10	0,32
1Н-Бент(Д)-1	2,43	15,06	6765	158	0,10	0,24
1Н-Бент(Д)-3	2,35	22,73	7771	153	0,10	0,38
1Н-Бент(Д)-4	2,24	25,11	8014	146	0,10	0,38
1Н-Бент(Д)-6	2,12	25,83	8083	138	0,12	0,42
Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д)	2,34	13,09	6423	152	0,14	0,46
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-0,5	2,69	11,30	6063	175	0,12	0,42
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-1	2,44	14,03	6590	159	0,17	0,43
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-3	2,32	13,30	6462	151	0,18	0,40
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-4	2,22	15,99	6911	144	0,14	0,44
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-6	1,91	17,62	7149	124	0,12	0,42

Для Pd(II)-Cu(II)-композицій встановлено, що зі збільшенням часу контакту значення параметрів a_m і $S_{пит}$ убувають; по відношенню до кожного носія параметри C (Q_1) убувають, а термодинамічна активність води при двох значеннях величини адсорбції зростає.

Термохімічні властивості. Результати дослідження термохімічних властивостей зразків 1Н-Бент(Д)-τ та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі в інтервалі від 25 до 1000 ºС узагальнені в табл. 4.12. Модифікування П-Бент(Д)

1М HNO_3 навіть впродовж 30 хв. призводить до зменшення T_{M_1} на 30 ºС, T_{M_2} – на 20 ºС, що не суперечить даним [41].

Таблиця 4.12

Результати термогравіметричного аналізу зразків 1Н-Бент(Д)-τ та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Зразок	Ефект, T_M, °С	Втрата маси, % в інтервалі			Заг. втрата. маси, %	$m_{пит}$, ммоль/г	C_{OH}, ммоль/г
		25-110°С	25-300°С	400-800°С			
П-Бент(Д)	150 580	4,8	11,0	4,0	15,2	3,4	4,4
1Н-Бент(Д)-0,5	120 560	4,2	10,2	3,2	14,0	3,3	4,5
1Н-Бент(Д)-1	120 570	4,2	10,8	4,6	16,0	3,6	5,1
1Н-Бент(Д)-3	120 570	2,6	7,2	3,6	12,0	2,5	4,0
1Н-Бент(Д)-4	110 550	2,6	6,6	5,0	16,0	2,2	5,5
1Н-Бент(Д)-6	120 560	4,0	10,0	5,0	15,2	3,3	5,5
Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д)	140 570	4,2	10,8	5,2	14,0	3,6	5,7
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-0,5	120 550	3,8	8,4	4,2	13,2	2,5	4,6
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-1	120 560	4,6	9,6	4,7	14,8	2,7	5,2
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-3	120 560	2,6	7,2	4,4	12,0	2,5	4,8
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-4	110 550	4,8	9,6	5,2	14,8	2,3	5,7
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-6	120 570	4,0	8,0	5,2	12,8	2,2	5,7

Зі збільшенням часу контакту кислоти з бентонітом температури першого та другого ендоефектів майже не змінюються, крім зразка 1Н-Бент(Д)-4; для нього також характерно найменший залишковий питомий вміст води (2,2 ммоль/г). Для Pd(II)-Cu(II)-композицій характерно зниження T_{M_1} і T_{M_2} відносно П-Бент(Д), але тривалість обробки кислотою, очевидно, через низький вміст паладію(II) та купруму(II) майже не впливає на ці показники. В каталітичних композиціях по

відношенню до носія залишковий питомий вміст зменшується, що обов'язково треба враховувати при визначенні активності композицій в досліджуваних реакціях. Зі збільшенням часу контакту зразка з кислотою вміст поверхневих груп відносно зразка П-Бент(Д) зростає, виняток – 1Н-Бент(Д)-3. Для Pd(II)-Cu(II)-композицій вміст ОН-груп також зростає.

Протолітичні властивості. Як правило, кислотно-модифіковані зразки бентоніту характеризуються підвищенням кислотності поверхні за рахунок зростання кількості бренстедівських кислотних центрів [6, 42, 43]. Дані термогравіметричних досліджень (табл. 4.12) також вказують на зростання вмісту ОН-груп зі збільшенням часу обробки зразка кислотою. Вкажемо на особливості взаємодії кислотно-модифікованих зразків бентоніту з молекулами води в концентрованих водних суспензіях (рис. 4.13, табл. 4.13). На відміну від П-Бент(Д) для зразків 1Н-Бент(Д)-τ значення $pH_{ст} < 7$; для зразка 1Н-Бент(Д)-0,5 значення pH у стаціонарному режимі – мінімальне (4,91), а для інших зразків зі зростанням тривалості кислотної обробки бентоніту зростає до 5,62.

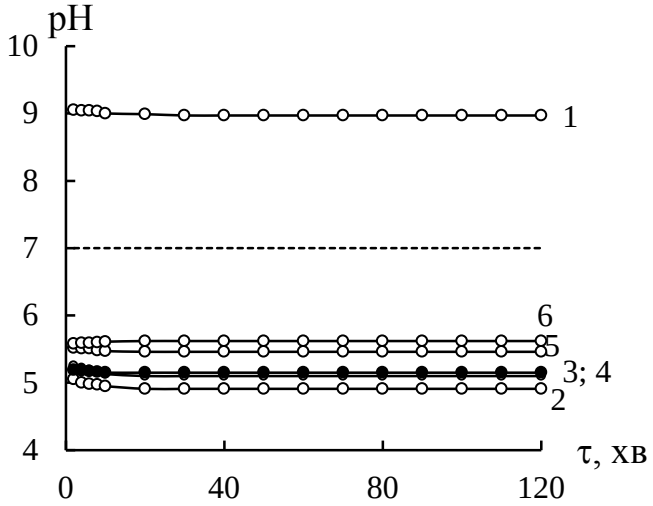


Рис. 4.13. Залежність величини pH водної суспензії кислотно-модифікованих зразків 1Н-Бент(Д)-τ від часу (τ):
1 – П-Бент(Д);
2 – 1Н-Бент(Д)-0,5;
3 – 1Н-Бент(Д)-1;
4 – 1Н-Бент(Д)-3;
5 – 1Н-Бент(Д)-4;
6 – 1Н-Бент(Д)-6

Очевидно можна стверджувати, що для кислотно-модифікованих форм 1Н-Бент(Д)-τ у воді встановлюються такі рівноваги:

$$TOH + H_2O \leftrightarrow TO^- + H_3O^+, \quad (4.1)$$

$$TO^- + HOH \leftrightarrow TOH + OH^-, \quad (4.2)$$

$$TOH + HOH \leftrightarrow TOH_2^+ + OH^-. \quad (4.3)$$

Таблиця 4.13

Характеристики кислотності поверхні зразків природного та модифікованих форм бентонітів

Зразок	pH_0	$pH_{ст}$	ΔpH_c
П-Бент(Д)	9,02	8,97	-0,05
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

За рахунок дисоціації структурної групи ТОН (4.1) вивільняються іони H_3O^+ (середовище кисле), а TO^-- групи взаємодіють з молекулами води (4.2) по кислотному механізму, що веде до підвищення pH суспензії. Більш того, pH суспензії може підвищуватися і за рахунок реакції (4.3).

4.2.2. Кінетика окиснення СО в присутності комплексів Pd(II) і Cu(II), закріплених на кислотно-модифікованих формах бентоніту 1Н-Бент(Д)-τ

Кінетика окиснення монооксиду вуглецю киснем повітря в присутності композицій K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/П-Бент(Д) (крива 1) і K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/ 1Н-Бент(Д)-τ (τ = 0,5, 1, 3, 4, 6) *(криві 2-6)* представлена залежностями $C^{к}_{CO}$ – τ *(рис. 4.14 а)* та W – τ *(рис. 4.14 б)*. Видно, що композиції на основі кислотно-модифікованих форм бентоніту забезпечують істинно-каталітичне окиснення СО киснем з коефіцієнтом n >1 (табл. 4.14).

Максимальний каталітичний ефект (рис. 4.15) спостерігається у випадку 1Н-Бент(Д)-0,5, який характеризується мінімальним значенням $pH_{ст}$. Для цього випадку ступінь перетворення СО становить 78 % (табл. 4.14). Слід зазначити, що зі збільшенням часу контакту бентоніту з 1М HNO_3 активність каталізаторів змінюється у ряді: П-Бент(Д) << 1Н-Бент(Д)-0,5 > 1Н-Бент(Д)-1 > 1Н-Бент(Д)-3 ≈ 1Н-Бент(Д)-4 ≈ 1Н-Бент(Д)-6.

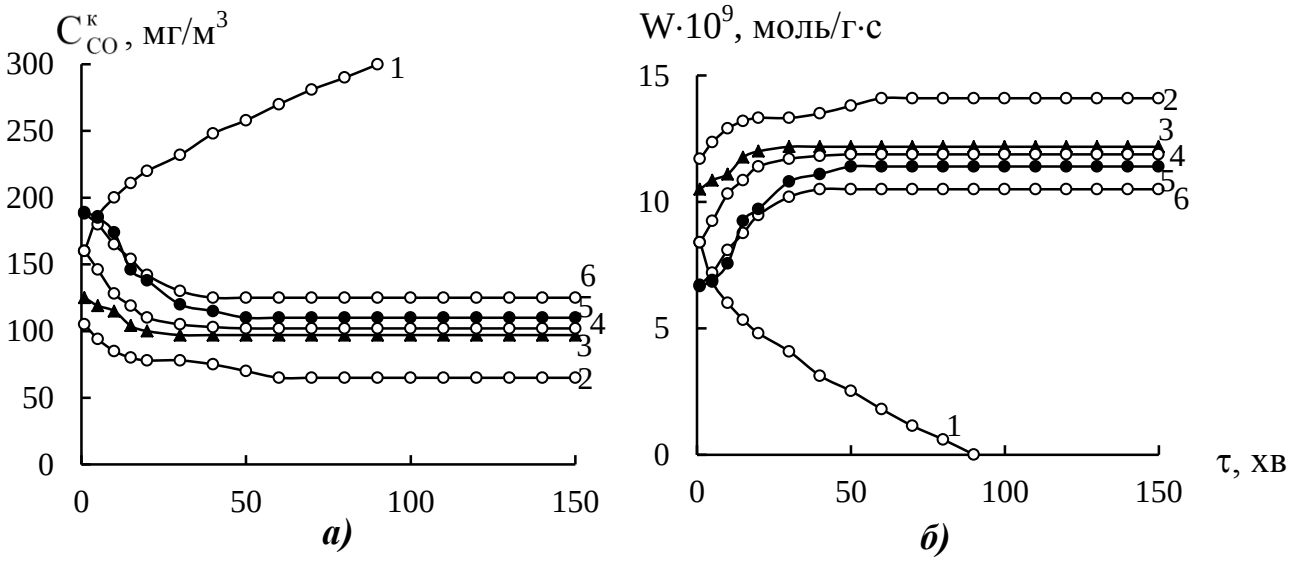


Рис. 4.14. Зміна $C^{к}_{CO}$ (*рис. 4.14 а*) та швидкості реакції (*рис.4.14 б*) у часі у ході окиснення СО киснем в присутності композицій K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/ 1Н-Бент(Д)-τ: 1 – П-Бент(Д); 2 – 1Н-Бент(Д)-0,5; 3 – 1Н-Бент(Д)-1; 4 – 1Н-Бент(Д)-3; 5 – 1Н-Бент(Д)-4; 6 – 1Н-Бент(Д)-6
$C_{Pd(II)} = 2{,}72\cdot10^{-5}$, $C_{Cu(II)} = 2{,}9\cdot10^{-5}$; $C_{KBr} = 1{,}02\cdot10^{-4}$ моль/г; $C^{п}_{CO} = 300$ мг/м^3).

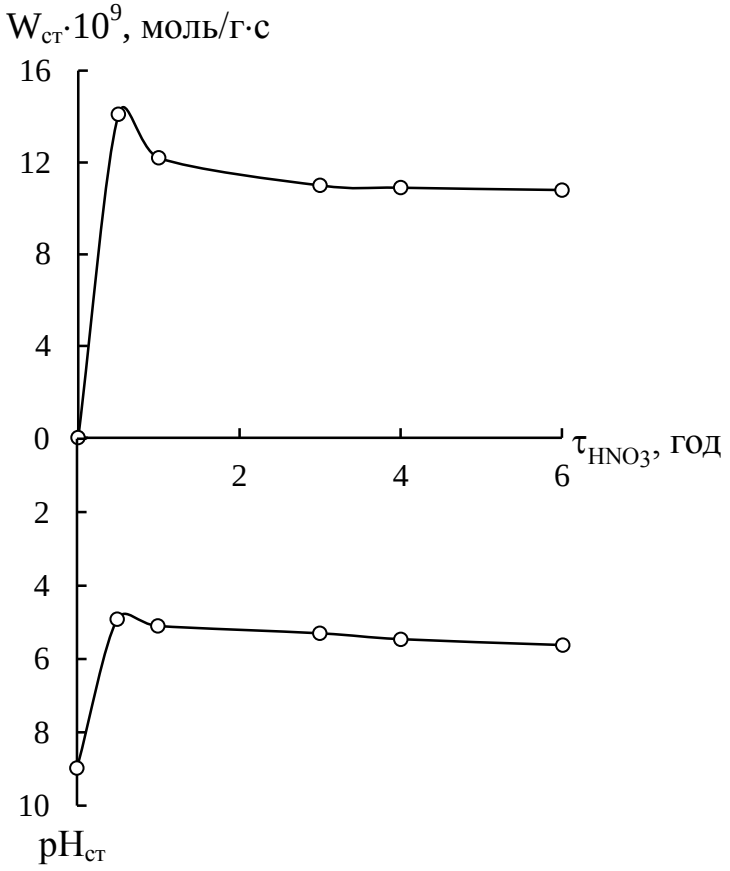


Рис. 4.15. Залежність $W_{ст}$ і $pH_{ст}$ від часу кислотної обробки зразків бентоніту 1М HNO_3
(Умови рис. 4.14)

Таблиця 4.14

Кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення CO в присутності каталізаторів K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/1H-Бент(Д)-τ ($C_{Pd(II)}$= 2,72·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$ = 2,9·10^{-5}; C_{KBr} = 1,02·10^{-4} моль/г; $C^{п}_{CO}$ = 300 мг/м^3)

Носій	W·10^9, моль/(г·с)		$C^{к}_{CO}$, мг/м^3	k_I, с$^{-1}$	$\eta_{ст}$, %	$Q_{досл}$·10^4, моль CO	n
	$W_п$	$W_{ст}$					
П-Бент(Д)	6,8	-	300	-	-	1,3	0,5
1H-Бент(Д)-0,5	12,4	14,1	65	2,4	78	11,9	4,4
1H-Бент(Д)-1	10,8	12,2	97	1,8	68	10,4	3,8
1H-Бент(Д)-3	9,2	11,9	102	1,7	66	10,1	3,7
1H-Бент(Д)-4	6,9	10,9	110	1,6	63	9,5	3,5
1H-Бент(Д)-6	4,2	10,5	125	1,5	58	8,8	3,2

4.3. Кислотно-термальний спосіб за умови варіювання концентрації нітратної кислоти (X̄H-Бент(Д)-1)

4.3.1. Фізико-хімічні і структурні характеристики зразків X̄H-Бент(Д)-1 та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Фазовий склад. В області 2θ від 0 до 40 ºС наведені дифрактограми зразків, модифікованих в 0,25; 0,5; 1; 3; 6М HNO_3 впродовж 1 години, а також купрум-паладієвих композицій на їх основі (рис. 4.16). Результати аналізу повного рентгенівського спектра для досліджуваних зразків узагальнено у табл. 4.15. Встановлено, що на дифрактограмі вже після модифікування носія в 0,5М нітратній кислоті відбиття фази кальциту зникає, що вказує на зміну фазового складу отриманих зразків бентоніту у порівнянні з природним.

За літературними даними найбільш чутливим до дії різних факторів, у тому числі дії іонів водню та металів, є перший рефлекс (001) фази Монт [11, 15, 17, 21 – 26, 214 – 217]. У разі обробки зразків бентоніту 3М H_2SO_4 впродовж 10 годин при 65 ºС базальна відстань (d_{001}) зростає з 12,98 Å до 15,11 Å [214].

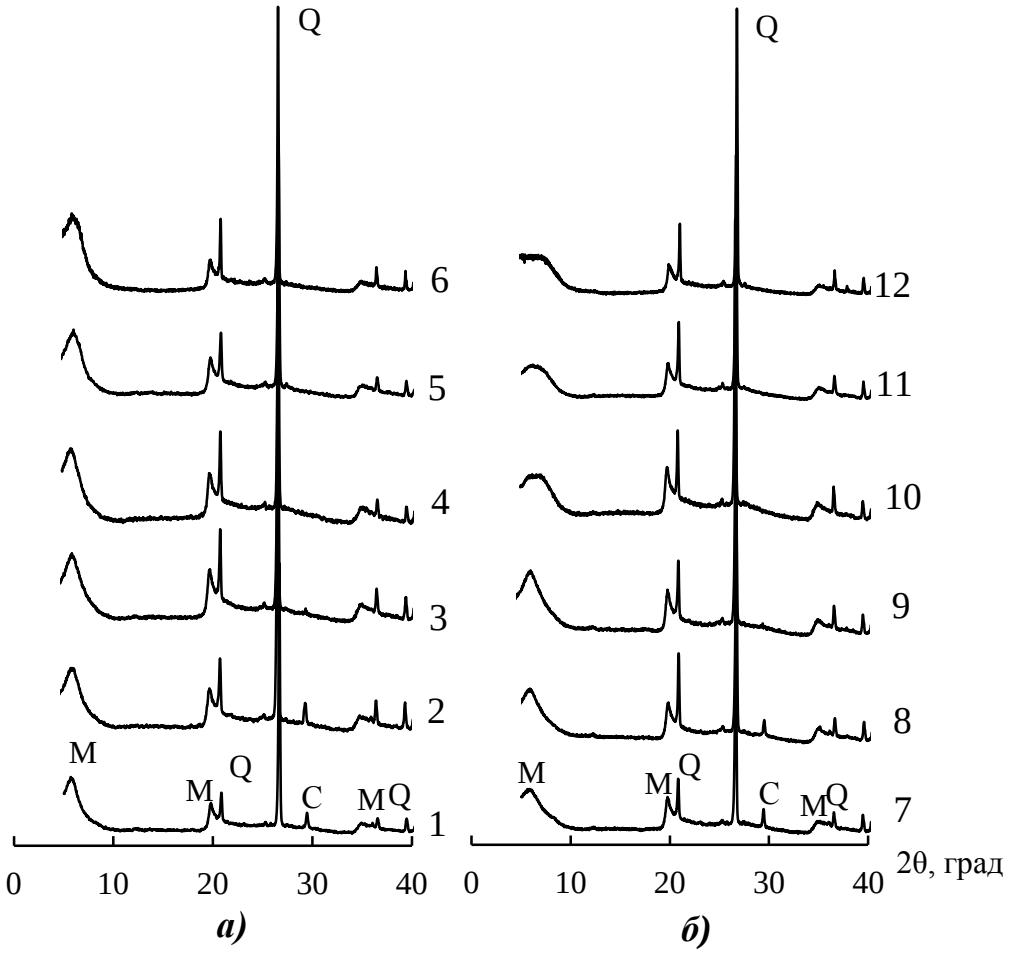


Рис. 4.16. Дифрактограми зразків П-Бент(Д) *(1)*, 0,25Н-Бент(Д)-1 *(2)*, 0,5Н-Бент(Д)-1 *(3)*, 1Н-Бент(Д)-1 *(4)*, 3Н-Бент(Д)-1 *(5)*, 6Н-Бент(Д)-1 *(6) (рис. 4.16 а)* та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі *(рис. 4.16 б)*: 7 – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д); 8 – Pd(II)-Cu(II)/ 0,25Н-Бент(Д)-1; 9 – Pd(II)-Cu(II)/0,5Н-Бент(Д)-1; 10 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-1; 11 – Pd(II)-Cu(II)/3Н-Бент(Д)-1; 12 – Pd(II)-Cu(II)/6Н-Бент(Д)-1

Якщо взяти 1М HCl (80 ºС, 4 години контакту), то d_{001} змінюється з 13,8 до 14,7 Å [215]. Незначну та нерегулярну зміну параметра d_{001} спостерігали автори [216] для зразків бентоніту, оброблених нітратною кислотою (C_{HNO_3} від 0,125 до 3,0 моль/л) впродовж 7 діб при кімнатній температурі. Таким чином, під час кислотної обробки в зразках бентоніту спостерігається міжпакетне розширення, яке залежить від природи кислоти, температури та тривалості реакції. У разі закріплення на поверхні бентоніту іонів металів [21 – 26, 215, 217], наночастинок відновлених та оксидних форм металів [11, 15, 17] спостерігається як розширення, так і стискування кристалічної гратки. Наведемо деякі приклади. Так, для зразка Cu^{2+}/Монт(К10) базальна відстань зростає всього на 0,14 Å (з 9,55 Å до 9,69 Å) [21]; для зразка Fe^{3+}/Монт(К10) – Δd = 0,16 Å [26].

Таблиця 4.15

Вплив C_{HNO_3} на рентгеноспектральні характеристики зразків $\overline{X}$Н-Бент(Д)-1 та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Фаза	2θ, град	d, Å, експ.	2θ, град	d, Å, експ.	d, Å, довід.
Монт	**П-Бент(Д)**		**Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д)**		
	5,739	15,387	6,156	14,345	*15,540*
	19,743	4,493	19,766	4,487	*4,490*
	61,710	1,501	61,731	1,501	*1,500*
α-SiO_2	20,801	4,266	20,854	4,256	*4,250*
	26,640	3,343	26,640	3,343	*3,350*
	50,080	1,819	50,130	1,818	*1,820*
Кальцит	29,405	3,035	29,441	3,031	*3,035*
	48,523	1,874	48,555	1,873	*1,875*
Монт	**0,25Н-Бент(Д)-1**		**Pd(II)-Cu(II)/0,25Н-Бент(Д)-1**		
	5,855	15,082	5,951	14,839	*15,540*
	19,790	4,482	19,780	4,484	*4,490*
	61,610	1,504	61,682	1,502	*1,500*
α-SiO_2	20,837	4,259	20,846	4,257	*4,250*
	26,640	3,343	26,640	3,343	*3,350*
	50,124	1,818	50,119	1,818	*1,820*
Кальцит	29,420	3,033	29,434	3,032	*3,035*
	-	-	-	-	*1,875*
Монт	**0,5Н-Бент(Д)-1**		**Pd(II)-Cu(II)/0,5Н-Бент(Д)-1**		
	5,957	14,824	6,094	14,491	*15,540*
	19,783	4,484	19,770	4,487	*1,490*
	61,647	1,503	61,713	1,501	*1,500*
α-SiO_2	20,843	4,258	20,848	4,257	*4,250*
	26,640	3,343	27,000	3,343	*3,350*
	50,120	1,818	50,126	1,818	*1,820*
Кальцит	Не виявлена		Не виявлена		*3,035*
					1,875
Монт	**1Н-Бент(Д)-1**		**Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-1**		
	6,001	14,715	6,974	12,664	*15,540*
	19,749	4,491	19,784	4,483	*4,490*
	61,777	1,500	61,760	1,500	*1,500*
α-SiO_2	20,857	4,255	20,850	4,257	*4,250*
	26,640	3,343	26,640	3,343	*3,350*
	50,122	1,818	50,139	1,817	*1,820*
Кальцит	Не виявлена		Не виявлена		*3,035*
					1,875

Продовження табл. 4.15					
Монт	**3Н-Бент(Д)-1**		**Pd(II)-Cu(II)/3Н-Бент(Д)-1**		
	6,057	14,579	6,657	13,267	*15,540*
	19,801	4,480	19,784	4,483	*4,490*
	61,664	1,502	61,702	1,502	*1,500*
α-SiO_2	20,856	4,259	20,857	4,255	*4,250*
	26,640	3,343	26,640	3,343	*3,350*
	50,120	1,818	50,136	1,818	*1,820*
Кальцит	Не виявлена		Не виявлена		*3,035*
					1,875
Монт	**6Н-Бент(Д)-1**		**Pd(II)-Cu(II)/6Н-Бент(Д)-1**		
	6,107	14,460	7,091	12,456	*15,540*
	19,818	4,476	19,798	4,481	*1,490*
	61,777	1,500	61,838	1,499	*1,500*
α-SiO_2	20,860	4,255	20,856	4,255	*4,250*
	26,640	3,343	26,640	3,343	*3,350*
	50,121	1,818	50,129	1,818	*1,820*
Кальцит	Не виявлена		Не виявлена		*3,035*
					1,875

Значне розширення кристалічної гратки (Δd = 3,1 Å) спостерігали автори [23] для зразка Fe^{3+}/Монт (родовище в Індії). Базальна відстань d_{001} суттєво зростає в зразках M^0/Монт (Δd = 3,4 Å), M^0 = Pd, Fe, Cu, Ag [11] та Cu^0/Монт (Δd = 2,0 Å) [15]. Автори [20], навпаки, спостерігали стискування кристалічної гратки в зразку Cu^{2+}/Бент – об'єм елементарної комірки монтморилоніту убував з 454,085 $Å^3$ до 453,952 $Å^3$. За результатами нашого аналізу (розділ 1.1.5) базальна відстань d_{001} в бентонітах суттєво залежить від кількості шарів міжпакетних молекул води. Саме втрата води гідратованим зразком Cu^{2+}/Бент (d_{001} =19,5 Å) в умовах вакуумної сушки та при 150 ºС веде до зменшення базальної відстані до 12,5 Å і 9,7 Å, відповідно [217]. Втрата води під час формування композиції Fe_3O_4/Al-Бент викликає зменшення d_{001} від 17,1 Å до 14,5 Å.

Наші дослідження також показали, що тільки перший рефлекс (001) фази Монт зазнає змін як при кислотній обробці носія, так і при нанесенні Pd(II) і Cu(II) (рис. 4.17). Положення базального рефлексу (001) фази Монт після кислотної обробки зразка зсувається в область більших значень 2θ. Про

збереження структури зразків свідчить рефлекс (060), який залишається незмінним після кислотної обробки бентоніту.

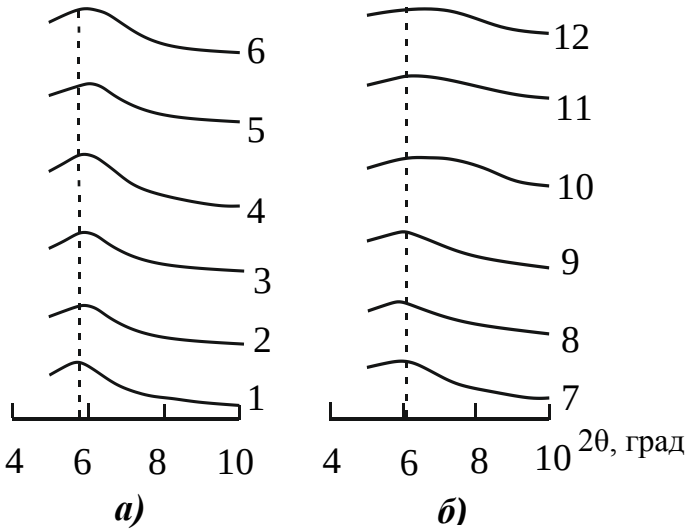


Рис. 4.17. Фрагмент дифрактограм зразків П-Бент(Д) *(1)*, 0,25Н-Бент(Д)-1 *(2)*, 0,5Н-Бент(Д)-1 *(3)*, 1Н-Бент(Д)-1 *(4)*, 3Н-Бент(Д)-1 *(5)*, 6Н-Бент(Д)-1 *(6)* *(рис. 4.17 а)* та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі *(рис. 4.17 б)*:
7 – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д);
8 – Pd(II)-Cu(II)/0,25Н-Бент(Д)-1;
9 – Pd(II)-Cu(II)/0,5Н-Бент(Д)-1;
10 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-1;
11 – Pd(II)-Cu(II)/3Н-Бент(Д)-1;
12 – Pd(II)-Cu(II)/6Н-Бент(Д)-1

З даних табл. 4.16 видно, що для всіх зразків відбувається стискування кристалічної гратки ($\Delta d < 0$) по відношенню до природного зразка. Найбільше стискування алюмосилікатних шарів визначено в зразку 6Н-Бент(Д)-1 ($\Delta d = 4{,}86$ Å).

Таблиця 4.16

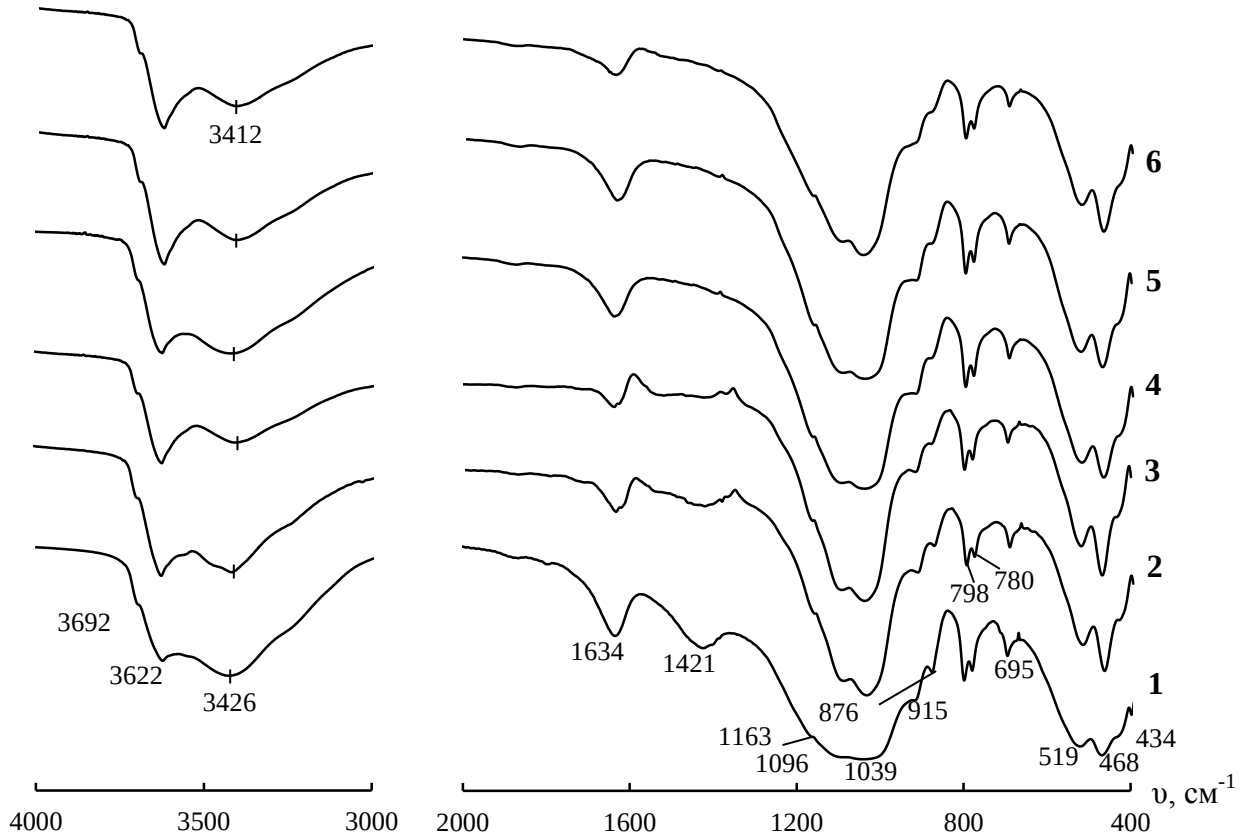
Рентгеноспектральні характеристики зразків
$\overline{X}$Н-Бент(Д)-1 та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Зразок	**2θ, град**	**d, Å**	**Δd, Å**	**D, нм**
П-Бент(Д)	5,739	15,387	5,79	14
0,25Н-Бент(Д)-1	5,855	15,082	5,48	56
0,5Н-Бент(Д)-1	5,957	14,824	5,22	33
1Н-Бент(Д)-1	6,001	14,715	5,12	49
3Н-Бент(Д)-1	6,057	14,579	4,98	39
6Н-Бент(Д)-1	6,107	14,460	4,86	39
Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д)	6,156	14,345	4,75	30
Pd(II)-Cu(II)/0,25Н-Бент(Д)-1	5,951	14,839	5,24	43
Pd(II)-Cu(II)/0,5Н-Бент(Д)-1	6,094	14,491	4,89	49
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-1	6,974	12,664	3,06	56
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Бент(Д)-1	6,657	13,267	3,67	36
Pd(II)-Cu(II)/6Н-Бент(Д)-1	7,091	12,456	2,86	20

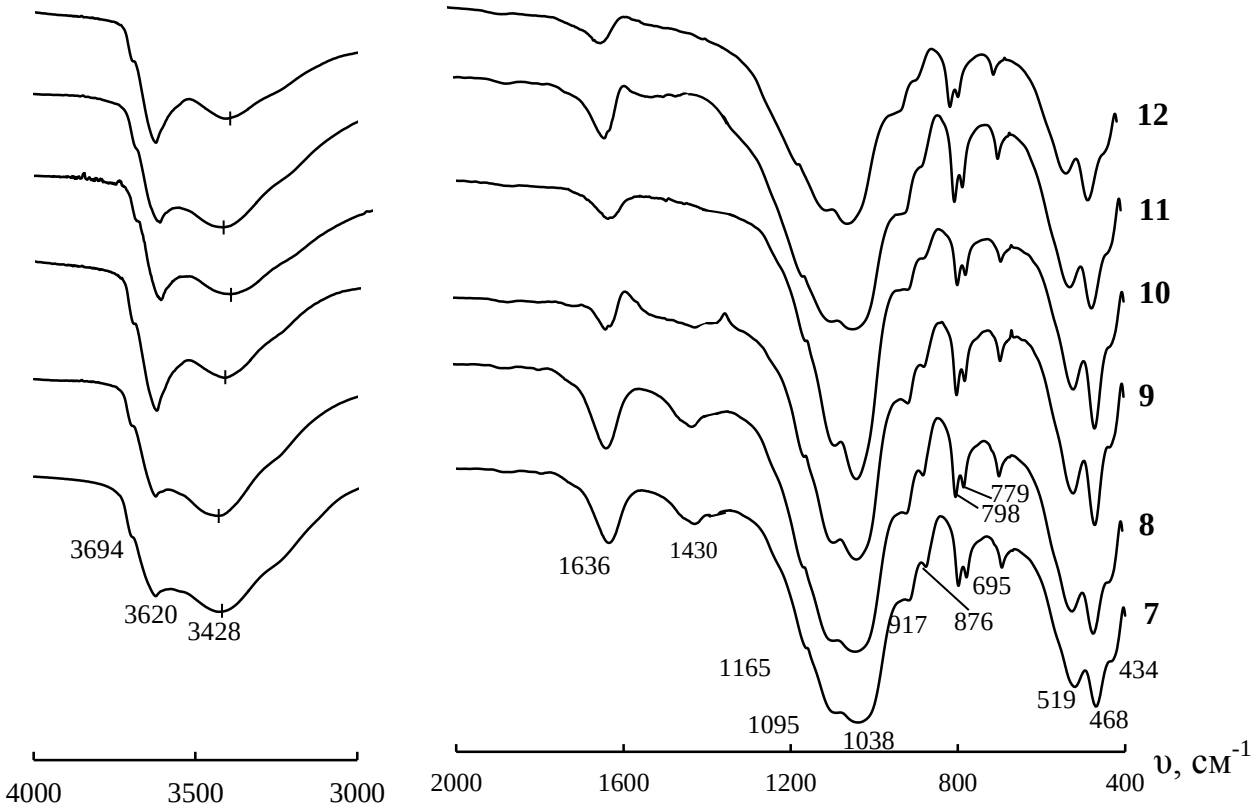
Зміна параметра Δd в зразках Pd(II)-Cu(II)/$\overline{X}$H-Бент(Д)-1 по відношенню до кожного носія відбувається нерегулярно та вказує на стискування кристалічної гратки. Такий характер зміни Δd для Pd(II)-Cu(II)-композиції пояснюється наступним чином. Під час імпрегнування носія сполуки Pd(II) та Cu(II) можуть закріпитися на зовнішній поверхні та потрапити в міжшаровий простір, тобто відбувається стискування та розширення алюмосилікатних шарів. Внесок цих двох процесів впливає як на значення, так і на знак параметра Δd. Крім того, треба враховувати наявність та вміст води між алюмосилікатними пакетами. За результатами термогравіметричних досліджень (див. далі табл. 4.19) зразок Pd(II)-Cu(II)/6H-Бент(Д)-1, для якого Δd = 2,86 Å, має найменший залишковий питомий вміст води ($m_{пит}$ = 1,4 ммоль/г; табл. 4.19).

У порівнянні з природним зразком бентоніту розмір кристалітів зразків $\overline{X}$H-Бент(Д)-1 та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі збільшується. Для вихідних носіїв розмір кристалітів знаходиться в межах 14 – 56 нм, що корелює з літературними даними [218]. Розмір кристалітів зразків Pd(II)-Cu(II)/$\overline{X}$H-Бент(Д)-1 знаходиться в межах 20 – 56 нм. Найбільшу аморфізацію зазнає зразок Pd(II)-Cu(II)/6H-Бент(Д)-1, на що вказує також суттєве зниження відносної інтенсивності рефлексу (001) (табл. 4.15).

ІЧ-спектральне дослідження. На рис. 4.18 наведені ІЧ-спектри зразків природного і кислотно-модифікованих форм бентоніту $\overline{X}$H-Бент(Д)-1 ($\overline{X}$ – 0,25; 0,5; 1; 3; 6) та Pd(II)-Cu(II)-композицій, які відображають характерні для основної фази монтморилоніту смуги в області валентних і деформаційних коливань структурних груп, а також смуги домішок – кальциту та α-кварцу. Звертаємо увагу, на те що смуга деформаційних коливань групи CO_3^{2-} зникає в ІЧ-спектрі зразка 1H-Бент(Д)-1. Закріплення сполук Pd(II) і Cu(II) викликає високочастотний зсув цієї смуги на 9 $см^{-1}$, що вказує на взаємодію іонів металів з карбонатною групою. Спостерігаються також зміни в положенні та інтенсивності смуги ОН-групи в асоційованих молекулах води як для носіїв, так і для композицій.



а)



б)

Рис. 4.18. ІЧ-спектри зразків П-Бент(Д) *(1)*, 0,25Н-Бент(Д)-1 *(2)*, 0,5Н-Бент(Д)-1 *(3)*, 1Н-Бент(Д)-1 *(4)*, 3Н-Бент(Д)-1 *(5)*, 6Н-Бент(Д)-1 *(6) (рис. 4.18 а)* та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі *(рис. 4.18 б)*: 7 – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д); 8 – Pd(II)-Cu(II)/ 0,25Н-Бент(Д)-1; 9 – Pd(II)-Cu(II)/0,5Н-Бент(Д)-1; 10 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-1; 11 – Pd(II)-Cu(II)/3Н-Бент(Д)-1;12 – Pd(II)-Cu(II)/6Н-Бент(Д)-1

По відношенню до зразка П-Бент(Д) зі зростанням концентрації нітратної кислоти ν_{OH} зазнає низькочастотний зсув майже на 20 $см^{-1}$ (*рис. 4.18 а*). В Pd(II)-Cu(II)-композиціях по відношенню до кожного носія ця смуга зазнає навпаки високочастотний зсув (*рис 4.18 б*). Чутливими до нітратної кислоти є структурні групи Al-Al-OH, Al-Fe^{3+}-OH, Si-O-Al та Si-O-Mg. Частоти деформаційних коливань OH-груп, в чутливих до нітратної кислоти структурних фрагментах Al-Al-OH та Al-Fe^{3+}-OH, зсуваються в високочастотну область майже на 8 $см^{-1}$ та виявляються у вигляді вигину на низькочастотній компоненті смуги Si-O-Si. В ІЧ-спектрах зразків Pd(II)-Cu(II)-композицій ці смуги майже не змінюють своє положення.

Ми додатково проаналізували співвідношення інтенсивностей I_1, I_2, I_3, I_4 (див. стор. 122), які мають тенденцію убувати (табл. 4.17) по відношенню до П-Бент(Д), але нерегулярна зміна цих параметрів за умови збільшення C_{HNO_3} вказує на складні процеси взаємодії бентоніту з нітратною кислотою в концентрованих суспензіях.

Таблиця 4.17

Співвідношення інтенсивностей смуг в ІЧ-спектрах зразків $\overline{X}$Н-Бент(Д)-1 та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Зразок	I_1	I_2	I_3	I_4
П-Бент(Д)	0,92	0,81	0,72	0,97
0,25Н-Бент(Д)-1	1,04	0,45	0,34	0,87
0,5Н-Бент(Д)-1	1,57	0,47	0,35	0,87
1Н-Бент(Д)-1	1,00	0,63	0,50	0,94
3Н-Бент(Д)-1	1,04	0,54	0,42	0,89
6Н-Бент(Д)-1	1,79	0,48	0,34	0,86
Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д)	0,81	0,54	0,41	0,92
Pd(II)-Cu(II)/0,25Н-Бент(Д)-1	0,71	0,38	0,21	0,87
Pd(II)-Cu(II)/0,5Н-Бент(Д)-1	0,42	0,51	0,40	0,89
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-1	1,21	0,29	0,18	0,82
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Бент(Д)-1	0,97	0,58	0,41	0,92
Pd(II)-Cu(II)/6Н-Бент(Д)-1	1,01	0,48	0,36	0,88

Адсорбція парів води. На рис. 4.19 представлені ізотерми адсорбції-десорбції парів води зразками $\overline{X}$Н-Бент(Д)-1 та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі, профілі яких схожі з тими, що наведені на рис. 4.4 та рис. 4.11.

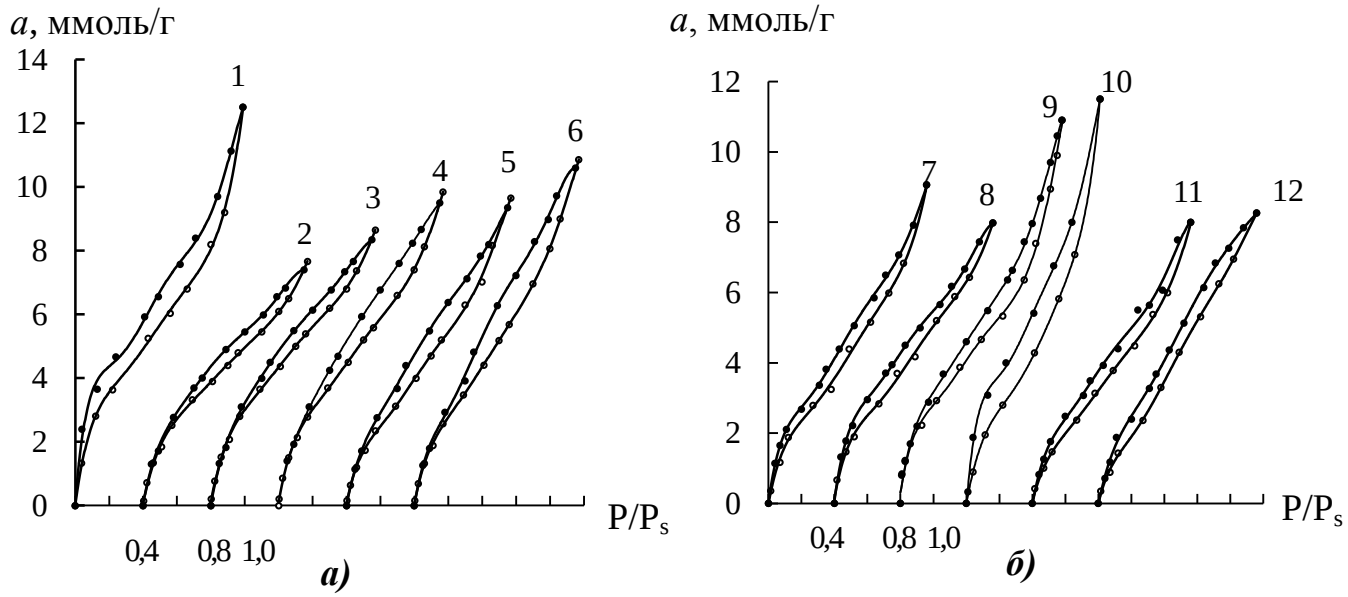


Рис. 4.19. Ізотерми адсорбції-десорбції парів води зразками П-Бент(Д) *(1)*, 0,25Н-Бент(Д)-1 *(2)*, 0,5Н-Бент(Д)-1 *(3)*, 1Н-Бент(Д)-1 *(4)*, 3Н-Бент(Д)-1 *(5)*, 6Н-Бент(Д)-1 *(6) (рис. 4.19 а)* та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі *(рис. 4.19 б)*: 7 – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д); 8 – Pd(II)-Cu(II)/0,25Н-Бент(Д)-1; 9 – Pd(II)-Cu(II)/ 0,5Н-Бент(Д)-1; 10 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-1; 11 – Pd(II)-Cu(II)/3Н-Бент(Д)-1;12 – Pd(II)-Cu(II)/6Н-Бент(Д)-1

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

Отримані ізотерми проаналізовані за допомогою рівняння БЕТ (3.3), яке з коефіцієнтом кореляції R^2 = 0,98-0,99 залежно від зразка виконується аж до $P/P_s \approx$ 0,4-0,6 (як приклад, рис. 4.20). Теплоту адсорбції Q_1 в першому шарі і питому поверхню розраховували за рівняннями (3.4) і (3.5), відповідно.

На підставі результатів дослідження адсорбції-десорбції парів води (табл. 4.18) встановлено, що у разі модифікування носія ємність моношару (a_m), питома площа поверхні ($S_{пит}$), параметр С і теплота адсорбції Q_1 зменшуються відносно природного зразка, однак, із зростанням концентрації кислоти значення перелічених величин збільшуються у ряді 0,25Н-Бент(Д)-1 > 0,5Н-Бент(Д)-1 > 1Н-Бент(Д)-1 > 3Н-Бент(Д)-1 > 6Н-Бент(Д)-1. При закріпленні сполук Pd(II) і Cu(II) на відповідні носії параметри a_m, $S_{пит}$ та Q_1 убувають.

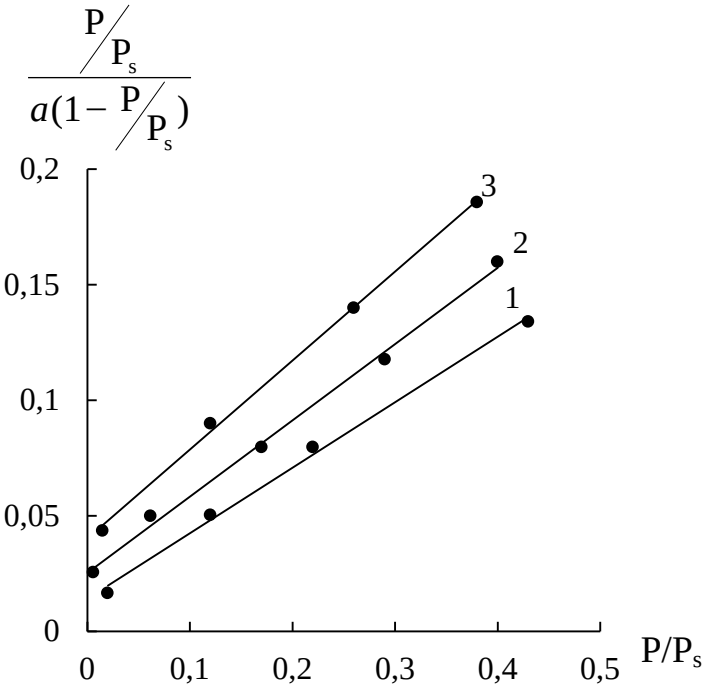


Рис. 4.20 Початкові ділянки ізотерм сорбції парів води зразками природного і хімічно-модифікованого Бент(Д) в координатах лінійного рівняння БЕТ:
1 – П-Бент(Д);
2 – 6Н-Бент(Д)-1;
3 – Pd(II)-Cu(II)/6Н-Бент(Д)-1

Таблиця 4.18

Структурно-адсорбційні характеристики зразків $\overline{X}$Н-Бент(Д)-1 та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Зразок	Константи рівняння БЕТ		Q_1, Дж/моль	$S_{пит}$, $м^2/г$	a_{H_2O}	
	a_m, ммоль/г	C			a = 2,0 ммоль/г	a = 4,0 ммоль/г
П-Бент(Д)	3,11	32,78	8610	202	0,06	0,26
0,25Н-Бент(Д)-1	2,20	13,89	6251	143	0,11	0,43
0,5Н-Бент(Д)-1	2,32	14,63	6489	151	0,09	0,35
1Н-Бент(Д)-1	2,43	15,06	6765	158	0,10	0,24
3Н-Бент(Д)-1	2,51	15,69	6865	163	0,13	0,41
6Н-Бент(Д)-1	2,78	15,80	6883	181	0,12	0,36
Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д)	2,34	13,09	6423	152	0,14	0,46
Pd(II)-Cu(II)/0,25Н-Бент(Д)-1	2,05	13,25	6205	133	0,12	0,38
Pd(II)-Cu(II)/0,5Н-Бент(Д)-1	2,21	13,23	6395	144	0,13	0,42
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-1	2,44	14,03	6590	159	0,17	0,43
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Бент(Д)-1	2,31	11,95	6201	150	0,20	0,53
Pd(II)-Cu(II)/6Н-Бент(Д)-1	2,29	9,03	5516	149	0,21	0,46

Встановлено, що при одній і тій же величині сорбції модифікування бентоніту кислотою та сполуками Pd(II) і Cu(II) призводить до збільшення термодинамічної активності адсорбованої води відносно природного зразка, що впливатиме на процеси поверхневого комплексоутворення.

Ізотерми адсорбції парів води можна непрямо використовувати для оцінки гідрофільності зразків – важливого показника щодо прийняття рішення про використання сорбентів та каталізаторів для очищення вологого повітря. Чим менша гідрофільність зразків, тим менше величина сорбції по воді. Із рис. 4.19 видно, що зразки $\overline{X}$Н-Бент(Д)-1 та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі по відношенню до П-Бент(Д) зі збільшенням $\overline{X}$ стають менш гідрофільні. Зниження гідрофільності зразків, за висновками роботи [218], також вказує на зменшення вмісту Al, Fe за рахунок взаємодії зразків з кислотою.

Термохімічні властивості. Дериватограми зразків $\overline{X}$Н-Бент(Д)-1 та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі в інтервалі від 25 до 1000 ºС подібні, представленим на рис. 3.9. Результати аналізу всіх дериватограм узагальнені в табл. 4.19. Можна відзначити, що збільшення концентрації нітратної кислоти та закріплення сполук Pd(II) і Cu(II) на відповідних носіях не впливають на механізм дегідратації поверхні – зберігаються типові для бентонітів ендоефекти: перший (T_{M_1}) низькотемпературний характеризує втрату фізично-зв'язаної та міжшарової води, другий (T_{M_2}) в області високих температур – втрату води за рахунок поверхневих ОН-груп, а у разі каталітичних композицій також і за рахунок реакцій комплексоутворення (3.7) – (3.9). З даних табл. 4.19 зроблені наступні висновки: по відношенню до зразка П-Бент(Д) кислотно-модифіковані форми бентоніту та Pd(II)-Cu(II)-композиції на їх основі мають менші значення T_{M_1} і T_{M_2}, що корелює з даними та результатами авторів [41]. Із збільшення концентрації нітратної кислоти для зразків $\overline{X}$Н-Бент(Д)-1 значення T_{M_1} убуває на 50 ºС, а значення T_{M_2} – на 40 ºС. Найбільші зміни встановлено для зразків 6Н-Бент(Д)-1 та Pd(II)-Cu(II)/6Н-Бент(Д)-1. Низьке значення T_{M_1} = 100 ºС для останнього зразка обумовлює низький питомий залишок води ($m_{пит}$ = 1,4 ммоль/г) після сушіння

каталізатора при 110 ºС. Цим пояснюється значне (Δd = 2,86 Å) стискування кристалічної ґратки фази Монт (табл. 4.16).

Таблиця 4.19

Результати термогравіметричного аналізу зразків $\overline{X}$Н-Бент(Д)-1 та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Зразок	Ефект, T_M, °С	Втрата маси, % в інтервалі			Заг. втрата маси, %	$m_{пит}$, ммоль/г	C_{OH}, ммоль/г
		25-110°С	25-300°С	400-800°С			
П-Бент(Д)	150 580	4,8	11,0	4,0	15,2	3,4	4,4
0,25Н-Бент(Д)-1	120 570	4,8	10,0	4,8	15,2	2,8	5,3
0,5Н-Бент(Д)-1	120 570	4,6	11,4	4,0	16,0	3,7	4,4
1Н-Бент(Д)-1	120 570	4,2	10,8	4,6	16,0	3,6	5,1
3Н-Бент(Д)-1	110 560	5,0	11,2	4,6	16,4	3,4	5,1
6Н-Бент(Д)-1	100 560	6,0	10,8	3,4	14,8	2,6	3,7
Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д)	140 570	4,2	10,8	5,2	14,0	3,6	5,7
Pd(II)-Cu(II)/0,25Н-Бент(Д)-1	120 570	4,8	10,4	5,6	16,4	3,1	6,2
Pd(II)-Cu(II)/0,5Н-Бент(Д)-1	120 570	3,6	10,4	6,0	16,8	3,7	6,6
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-1	120 560	4,6	9,6	4,7	14,8	2,7	5,2
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Бент(Д)-1	110 560	4,6	9,8	4,8	15,2	2,8	5,3
Pd(II)-Cu(II)/6Н-Бент(Д)-1	100 540	3,4	6,0	6,4	12,8	1,4	7,1

Протолітичні властивості. Встановлено, що pH суспензій зразків $\overline{X}$H-Бент(Д)-1 суттєво залежить від концентрації нітратної кислоти, якою обробляли зразки бентоніту (рис. 4.21). Видно (табл. 4.21), що значення pH суспензій в стаціонарному режимі знижується майже на чотири одиниці pH, тоді як суспензійні ефекти незначні та у всіх випадках $\Delta pH_c < 0$.

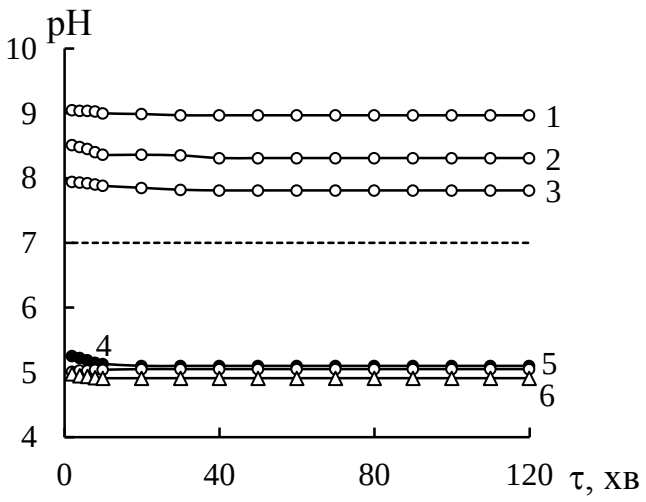


Рис. 4.21. Залежність величини pH водної суспензії кислотно-модифікованих зразків $\overline{X}$H-Бент(Д)-1 від часу (τ):
1 – П-Бент(Д);
2 – 0,25H-Бент(Д)-1;
3 – 0,5H-Бент(Д)-1;
4 – 1H-Бент(Д)-1;
5 – 3H-Бент(Д)-1;
6 – 6H-Бент(Д)-1

Таблиця 4.21

Характеристики кислотності поверхні зразків $\overline{X}$H-Бент(Д)-1

Зразок	pH_0	$pH_{ст}$	ΔpH_c
П-Бент(Д)	9,02	8,97	-0,05
0,25H-Бент(Д)-1	8,51	8,31	-0,20
0,5H-Бент(Д)-1	7,94	7,81	-0,13
1H-Бент(Д)-1	5,18	5,10	-0,08
3H-Бент(Д)-1	5,10	5,05	-0,05
6H-Бент(Д)-1	5,06	4,91	-0,15

Таким чином, внаслідок кислотної активації бентоніти переходять у H-форму з утворенням OH-груп (Si-OH, Al-OH, Al-OH-Si), кислотність яких за даними [218] залежить від багатьох чинників. Взагалі для бренстедівських кислотних центрів середньої сили $pK_a = 5,2$, а сильної сили – значення pK_a складає 2,5. Виходячи із значень $pH_{ст}$, можна вважати, що в зразках $\overline{X}$H-Бент(Д)-1 ($\overline{X}$ =1, 3, 6) переважають бренстедівські кислотні центри середньої сили.

4.3.2. Кінетика окиснення СО в присутності комплексів Pd(II) і Cu(II), закріплених на кислотно-модифікованих формах бентоніту $\overline{X}$Н-Бент(Д)-1

Кінетика реакції окиснення СО киснем у присутності композицій K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/$\overline{X}$Н-Бент(Д)-1 ($\overline{X}$ = 0,25; 0,5; 1,0; 3,0; 6,0 М HNO_3) суттєво залежить від кислотно-модифікованої форми бентоніту (рис. 4.22). Комплекси Pd(II) і Cu(II), закріплені на П-Бент(Д), не виявляють каталітичні властивості, але вже після обробки бентоніту 0,25 М HNO_3 композиція Pd(II)-Cu(II)/0,25Н-Бент(Д)-1 окиснює монооксид вуглецю у стаціонарному режимі (*криві 2*), а ступінь перетворення СО складає 53 % (табл. 4.27). По мірі збільшення концентрації нітратної кислоти, якою модифікували зразки бентоніту, зростають усі кінетичні та стехіометричні параметри реакції (табл.4.20). На рис. 4.23 зіставлені залежності $W_{ст} = f(C_{HNO_3})$ і pH = $f(C_{HNO_3})$. Видно, що чим менше pH суспензії, тим більше $W_{ст}$ (активність композиції).

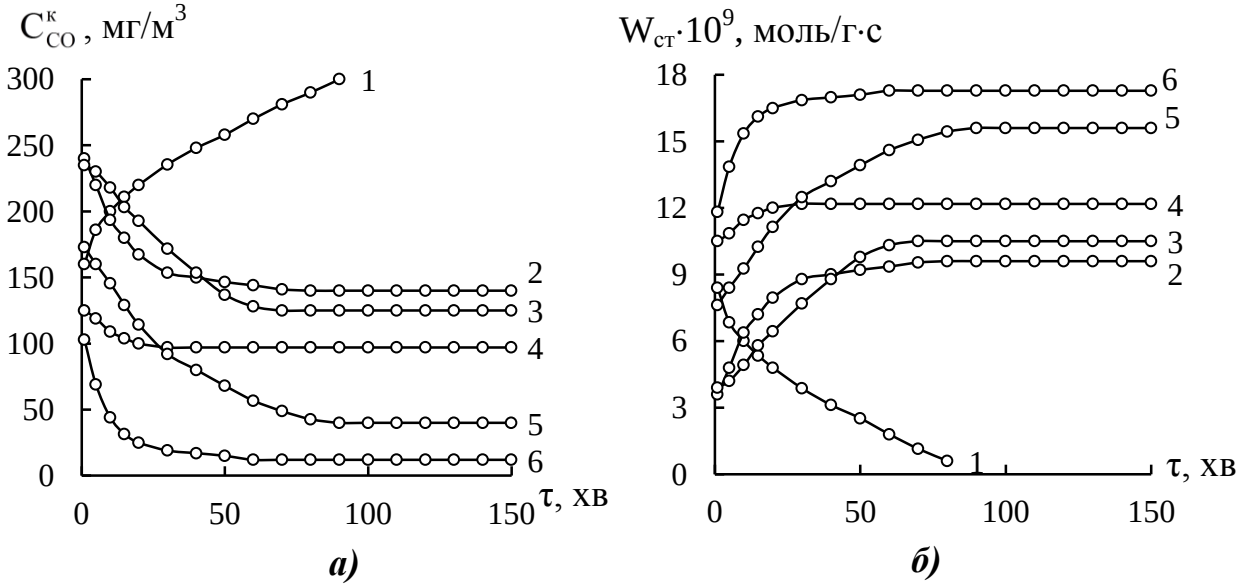


Рис.4.22. Зміна $C^{к}_{CO}$ (*рис. 4.22 а*) та швидкості реакції (*рис. 4.22 б*) у часі у ході окиснення СО киснем в присутності композицій K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/$\overline{X}$Н-Бент(Д)-1: 1 – П-Бент(Д); 2 – 0,25Н-Бент(Д)-1; 3 – 0,5Н-Бент(Д)-1; 4 – 1Н-Бент(Д)-1; 5 – 3Н-Бент(Д)-1; 6 – 6Н-Бент(Д)-1
($C_{Pd(II)} = 2{,}72\cdot10^{-5}$, $C_{Cu(II)} = 2{,}9\cdot10^{-5}$; $C_{KBr} = 1{,}02\cdot10^{-4}$ моль/г; $C^{п}_{CO} = 300$ мг/м^3)

Таблиця 4.20

Кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення монооксиду вуглецю в присутності каталізаторів K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/$\overline{X}$H-Бент(Д)-1 ($C_{Pd(II)}$= 2,72·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$ = 2,9·10^{-5}; C_{KBr} =1,02·10^{-4} моль/г; $C^{п}_{CO}$ = 300 мг/м^3)

Носій	W·10^9, моль/(г·с)		$C^{к}_{CO}$, мг/м^3	k_I, с$^{-1}$	$\eta_{ст}$, %	$Q_{досл}$·10^4, моль CO	n
	$W_п$	$W_{ст}$					
П-Бент(Д)	6,8	-	300	-	-	1,3	0,5
0,25H-Бент(Д)-1	4,8	9,6	140	1,2	53	7,9	2,9
0,5H-Бент(Д)-1	4,2	10,5	125	1,4	58	8,2	3,0
1H-Бент(Д)-1	10,8	12,2	97	1,8	68	10,4	3,8
3H-Бент(Д)-1	9,6	15,6	40	3,2	87	12,3	4,5
6H-Бент(Д)-1	13,8	17,3	12	5,0	96	14,6	5,4

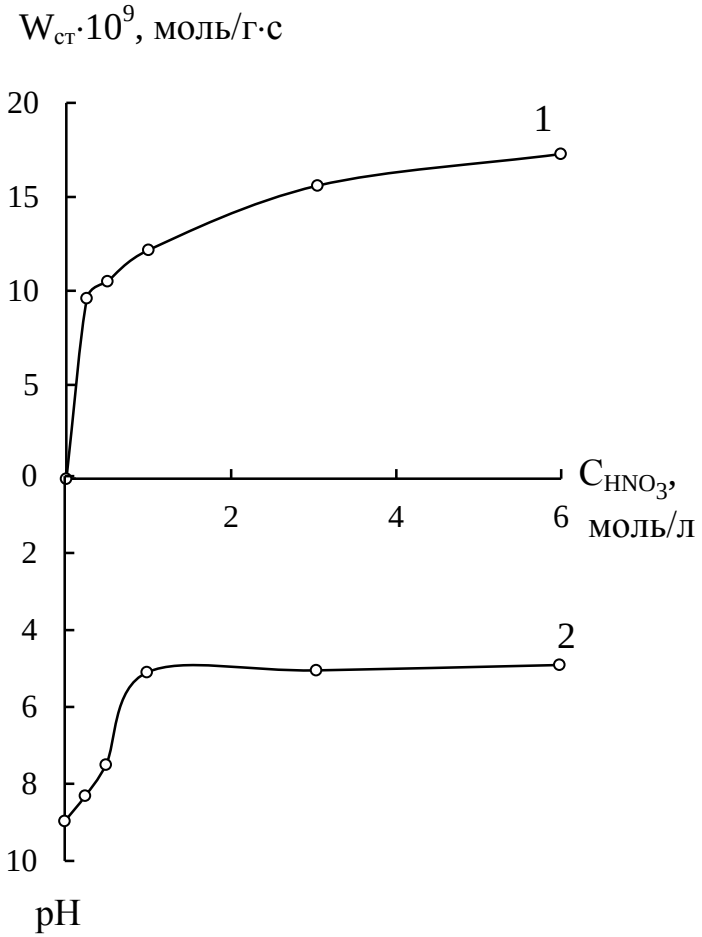


Рис. 4.23. Залежність $W_{ст}$ (*1*) і $pH_{ст.}$ (*2*) від концентрації нітратної кислоти, що використовували для модифікування бентоніту (Умови рис. 4.22)

Звертаємо увагу на те, що тільки зразок K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/6H-Бент(Д)-1 при заданих співвідношеннях компонентів композиції забезпечує високу ступінь окиснення CO (96 %), за якою $C^{к}_{CO} < ГПК_{CO}$.

4.4. Спосіб інтеркаляції полігідроксокатіону алюмінію (Al_{13}) (пілар-глини)

4.4.1. Фізико-хімічні і структурні характеристики Al-пілар (Al-PILC) бентоніту та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Фазовий склад. Дифрактограми зразків П-Бент(Д), Al-PILC та Pd(II)-Cu(II)/ Al-PILC представлені на рис. 4.24, а результати рентгенофазового аналізу – в табл. 4.21. Встановлено, що після інтеркаляції поліфазність зразків бентоніту зберігається, однак відбуваються деякі зміни: зникає фаза кальциту; положення рефлексу (001) зсувається в область менших значень 2θ (рис. 4.24 б, табл. 4.22); нормована інтенсивність I_N рефлексу (001) для пілара Al-PILC та Pd(II)-Cu(II)-композиції зменшується.

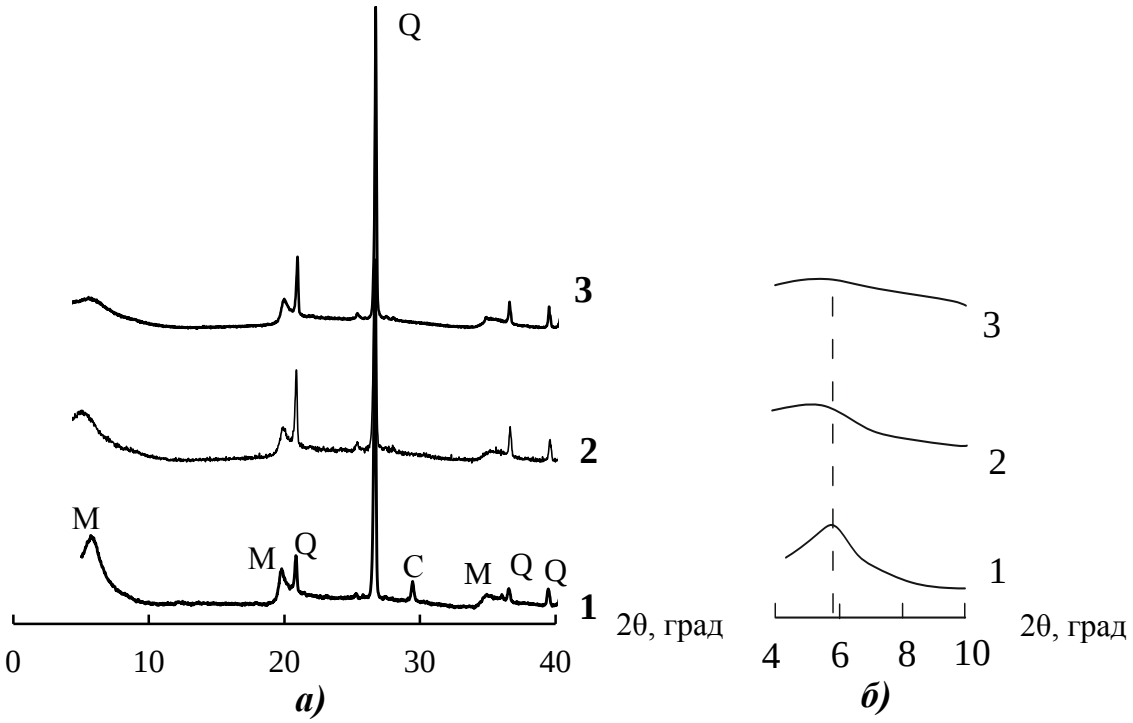


Рис. 4.24. Дифрактограми *(рис. 4.24 а)* та фрагмент дифрактограм *(рис. 4.24 б)* зразків: 1 – П-Бент(Д); 2 – Al-PILC; 3 – Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC

З урахуванням значень d_{001} та товщини алюмосилікатного пакету (9,6 Å) знайшли значення $\Delta d = d_{001} - 9{,}6$ Å, яке характеризує міжшарову відстань. За нашими даними (табл. 4.22) значення Δd найбільше у разі Al-PILC і знижується на 1,563 Å для композиції Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC. Отримані результати знаходяться у відповідності з літературними даними [83 – 87].

Таблиця 4.21

Рентгеноспектральні характеристики зразків П-Бент(Д), Al-PILC та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Фаза	2θ, град	d, Å, експ.	2θ, град	d, Å, експ.	2θ, град	d, Å, експ.	d, Å, довід.
Монт	**П-Бент(Д)**		**Al-PILC**		**Pd(II)-Cu(II)/ Al-PILC**		
	5,739	15,387	5,088	17,354	5,592	15,791	*15,540*
	19,743	4,493	19,908	4,456	19,886	4,461	*4,490*
	61,710	1,501	61,642	1,503	61,688	1,502	*1,500*
α-SiO_2	20,801	4,266	20,860	4,255	20,857	4,255	*4,250*
	26,640	3,343	26,640	3,343	26,652	3,342	*3,350*
	50,080	1,819	50,174	1,817	50,148	1,817	*1,820*
Кальцит	29,405	3,035	Не виявлена		Не виявлена		*3,035*
	48,523	1,874					*1,875*

Таблиця 4.22

Вплив інтеркаляції полігідроксокатіону алюмінію (Al_{13}) на рентгеноспектральні характеристики зразків

Зразок	2θ, град	d, Å	Δd , Å	D, нм
П-Бент(Д)	5,739	15,387	5,79	14
Al-PILC	5,088	17,354	7,75	18
Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC	5,592	15,791	6,19	19

Наведемо деякі висновки. Інтеркаляція Al_{13}-катіону в усіх випадках викликає розширення алюмосилікатних шарів, але величина Δd залежить від походження бентоніту та умов інтеркаляції. Наприклад, для Al-PILC синтезованих із бентоніту родовищ Іспанії Δd кладає 9,4 Å [219], 8,8 Å [88]; родовищ Турції – 7,99 Å [220], 8,9 Å [221]. Встановлено, що в результаті

інтеркаляції положення рефлексу (060) залишається незмінним (табл. 4.21), що свідчить про збереження кристалічної структури алюмосилікатних пакетів. Після нанесення сполук паладію(II) та купруму(II) на зразок Al-PILC відбувається стискування міжпакетного простору, що корелює з результатами [81, 221]. Однак, у разі Cu/Al-PILC з 0,8 мас. % Cu спостерігається розширення між шарами [222]. Розмір кристалітів для зразків пілар-глин і Pd(II)-Cu(II)-композицій зростає по відношенню до П-Бент(Д).

ІЧ-спетральне дослідження. На рис. 4.25 представлені ІЧ-спектри зразків П-Бент(Д), Al-PILC та Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC. У табл. 4.23 узагальнені результати ідентифікації ІЧ-спектрів усіх зразків. В ІЧ-спектрах зразку Al-PILC відбуваються наступні зміни: смуга при 3692 $см^{-1}$, віднесена до валентних коливань структурної групи M-OH, зникає; смуги валентних та деформаційних коливань OH-груп у структурному фрагменті Al-Al-OH зсунуті у високочастотну область на 15 $см^{-1}$ та 11 $см^{-1}$ для Al-PILC і Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC, відповідно; смуга валентних коливань OH-групи в молекулах води зсувається у високочастотну область на 10 $см^{-1}$ і 13 $см^{-1}$; в області валентних коливань Si-O-Si з'являється чітка

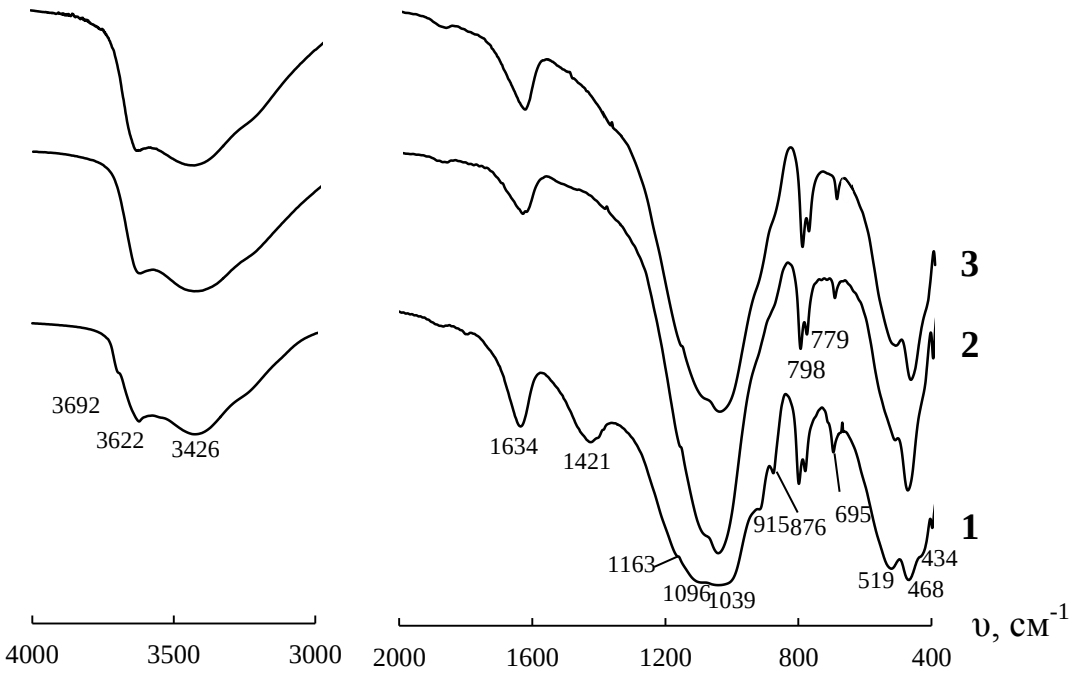


Рис. 4.25. ІЧ-спектри зразків: 1 – П-Бент(Д); 2 – Al-PILC; 3 – Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC.

смуга при 1047 $см^{-1}$, яка у порівнянні з П-Бент(Д) зсунута у високочастотну область на 8 $см^{-1}$; смуга деформаційних коливань в структурному фрагменті Si-O-Si зсувається на 6 $см^{-1}$. Всі ці зміни підтверджують, що процес інтеркаляції відбувся успішно, а отримані дані корелюють з літературними [88, 90]. Крім того, треба зазначити, що пілар-глина має більш упорядковану структуру, про що свідчить профіль смуги Si-O-Si.

Таблиця 4.23

Хвильові числа (ν, $см^{-1}$) максимумів поглинання в ІЧ-спектрах повітряно-сухих зразків П-Бент(Д), Al-PILC та Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC

Структурна група	П-Бент(Д)		Al-PILC		Pd(II)-Cu(II)/ Al-PILC	
	ν	δ	ν	δ	ν	δ
M-OH	3692 пл	-	-	-	-	-
Al-Al-OH	3622	915 виг	3637	926 виг	3639	928 виг
$Al-Fe^{3+}-OH$	-	876	-	880 виг	-	881 виг
H_2O	3426	1634	3436	1638пл; 1627пл	3439	1639; 1628 пл
Si-O-Si (тетраедр)	1163 пл; 1096 пл; 1039	468	1157 пл; 1093пл; 1047	474	1159 пл; 1092 пл; 1047	475
Si-O-Al	-	519	-	512	-	512
Si-O-Mg	-	434 пл	-	434 пл	-	435 пл
$\alpha-SiO_2$ (α-кварц)	-	799; 779; 695	-	798; 779; 694	-	799; 778; 695
CO_3^{2-}	-	1421	Не виявлена		Не виявлена	

Адсорбція парів води. Ізотерми адсорбції-десорбції парів води (рис. 4.26) вказують на 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. Отримані ізотерми проаналізовані за допомогою лінійного рівняння БЕТ (3.3) і рис. 4.27 демонструє його виконання з коефіцієнтом кореляції R^2 = 0,98-0,99.

Теплоту адсорбції Q_1 в першому шарі і питому поверхню розраховували за рівняннями (3.4) і (3.5), відповідно (табл. 4.24).

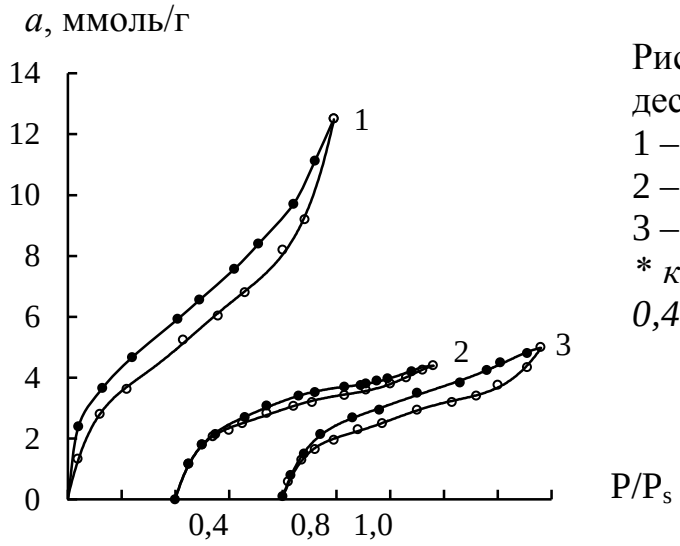


Рис. 4.26. Ізотерми адсорбції-десорбції парів води зразками:
1 – П-Бент(Д);
2 – Al-PILC;
3 – Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC
** кожна наступна крива зсунута на 0,4 P/P_s*

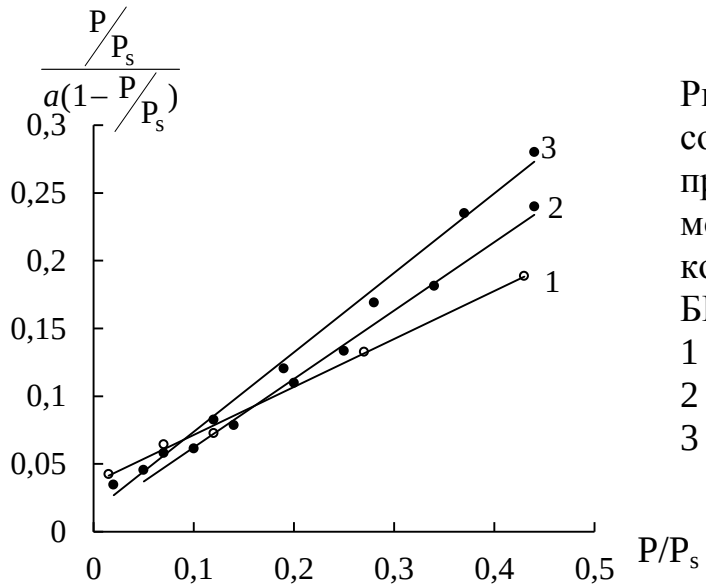


Рис. 4.27. Початкові ділянки ізотерм сорбції парів води зразками природного і хімічно-модифікованого Бент(Д) в координатах лінійного рівняння БЕТ:
1 – П-Бент(Д);
2 – Al-PILC;
3 – Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC

Таблиця 4.24

Структурно-адсорбційні характеристики та термодинамічна активність зразків Al-PILC

Зразок	a_m, ммоль/г	C	Q_1, Дж/моль	$S_{пит}$, $м^2/г$	a_{H_2O}	
					a = 2,0 ммоль/г	a = 4,0 ммоль/г
П-Бент(Д)	3,11	32,78	8610	202	0,06	0,26
Al-PILC	2,03	31,16	8542	132	0,13	0,86
Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC	1,71	33,12	8691	111	0,19	0,86

Видно, що в результаті інтеркаляції параметри a_m і $S_{пит}$ зменшуються. Параметри C (Q_1), які характеризують спорідненість молекул води до поверхні,

змінюються мало, хоча по відношенню до П-Бент(Д) термодинамічна активність води для двох зразків підвищується. Особливо суттєво зростає a_{H_2O} за умови, що величина адсорбції дорівнює 4,0 ммоль/г.

Термохімічні властивості. Дослідження термохімічних властивостей зразків (рис. 4.28, табл. 4.25) показало, що у разі інтеркальованих зразків Al-PILC та Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC спостерігається лише один ендоефект; значення T_{M_1} для зразка Al-PILC таке ж саме як для зразка природного бентоніту; закріплення сполук Pd(II) і Cu(II) приводить до зниження T_{M_1} на 50 ºС відносно носія. Відсутність другого ендоефекту, який обумовлений дегідроксилюванням поверхні, вказує на те, що всі поверхневі групи бентоніту були задіяні в процесі інтеркаляції Al_{13}.

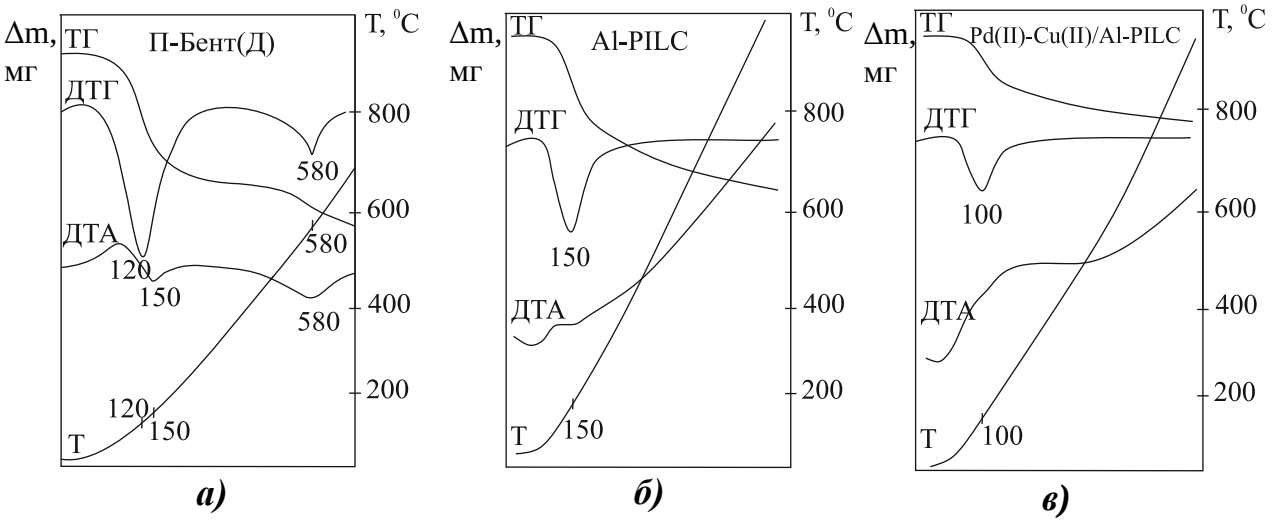


Рис. 4.28. Дериватограми зразків П-Бент(Д) *(рис. 4.29 а)*, Al-PILC *(рис. 4.28 б)* та Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC *(рис. 4.28 в)*.

Таблиця 4.25

Результати термогравіметричного аналізу зразків П-Бент(Д), Al-PILC та Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC

Зразок	Ефект, T_M, °C	Втрата маси, % в інтервалі			Заг. втрата. маси, %	$m_{пит}$, ммоль/г
		25-110°C	25-300°C	400-800°C		
П-Бент(Д)	150 580	4,8	11,0	4,0	15,2	3,4
Al-PILC	150	2,2	9,2	3,6	13,6	2,8
Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC	100	2,2	4,8	6,6	12,0	1,4

Протолітичні властивості. Залежності зміни pH суспензії у часі (рис. 4.29) для зразків П-Бент(Д) та Al-PILC демонструють значні відмінності. Для зразка Al-PILC $\Delta pH_c > 0$, а $pH_{ст} < 7$ (табл. 4.26), що вказує на перевагу бренстедівських центрів [88] та перебіг протолітичних реакцій реакції (4.1) – (4.3).

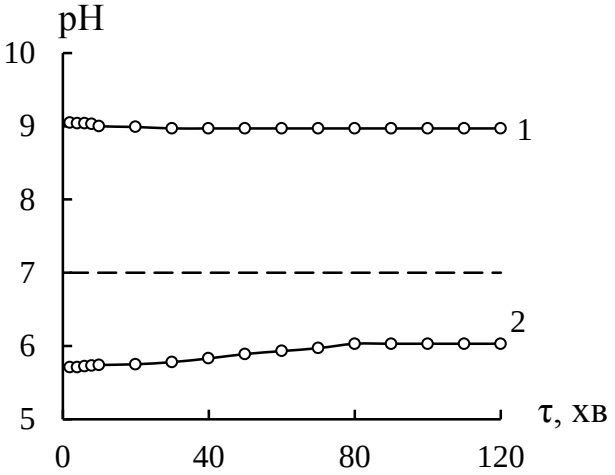


Рис. 4.29. Залежність величини pH водної суспензії зразків від часу (τ):
1 – П-Бент(Д);
2 – Al-PILC

Таблиця 4.26

Характеристики кислотності поверхні зразків П-Бент(Д) та Al-PILC

Зразок	pH_0	$pH_{ст}$	ΔpH_c
П-Бент(Д)	9,02	8,97	-0,05
Al-PILC	5,71	6,03	0,32

4.4.2. Тестування композицій Pd(II)-Cu(II)/$\overline{S}$ ($\overline{S}$ = П-Бент(Д), 6Н-Бент(Д)-1, Al-PILC) в реакції окиснення СО киснем

У зв'язку з тим, що синтез Al-PILC є досить тривалим (8 діб), то для досліджень було отримано 5 г каталізатора K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/Al-PILC, а для тестування в реакції окиснення СО взято всього 1 г. Для того, щоб зробити коректний висновок про властивості такої композиції для порівняння відібрали неактивну в реакції композицію K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/П-Бент(Д) та активну композицію K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/6Н-Бент(Д)-1 (рис. 4.22). Маси цих композицій також складали по 1 г. Умови тестування вказаних трьох зразків такі самі, як у разі рис. 3.11, рис. 4.7, рис. 4.14 та рис. 4.22. Треба зауважити, що за умови $m_к = 1$ г та макрокінетичних параметрів – внутрішній діаметр реактора ($d_p = 2{,}25 \cdot 10^2$ м), ефективний час контакту ГПС з каталізатором ($\tau' = 0{,}095$ с) не забезпечуються

критерії перебігу реакції в кінетичній області. В зв'язку з цим до уваги приймаються тільки результати тестування зразків, а кінетичні дослідження потребують інших умов і не були метою цієї роботи.

На рис 4.30 представлені результати зміни концентрації CO за часом в реакції окиснення монооксиду вуглецю киснем повітря в присутності композицій Pd(II)-Cu(II)/$\overline{S}$, де $\overline{S}$ = П-Бент(Д) *(крива 1)*, 6Н-Бент(Д)-1 *(крива 2)*, Al-PILC *(крива 3).*

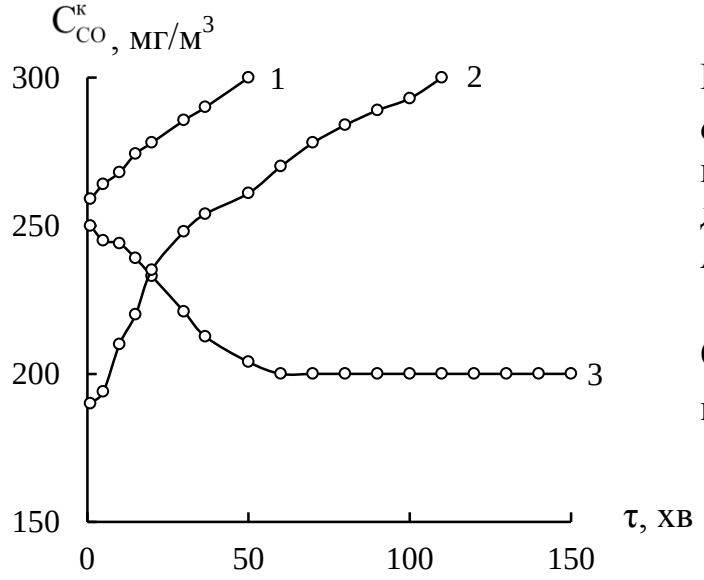


Рис.4.30. Зміна $C^{к}_{CO}$ у часі у ході окиснення CO киснем в присутності композицій K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/$\overline{S}$, де $\overline{S}$ = П-Бент(Д) *(1)*, 6Н-Бент(Д)-1 *(2)*, Al-PILC *(3)*.
($C_{Pd(II)}$ = 2,72·10^{-5}, $C_{Cu(II)}$ = 2,9·10^{-5}; C_{KBr} = 1,02·10^{-4} моль/г; $C^{п}_{CO}$= 300 мг/м^3; t = 20 °C; U = 4,2 см/с, $m_к$=1 г)

Видно, що модифікація природного бентоніту шляхом інтеркаляції Al_{13} сприяє формуванню купрум-паладієвої композиції з високою каталітичною активністю – в стаціонарному режимі ступінь перетворення CO складає 33%, в той час, коли дві інші композиції за умов їх тестування не виявили каталітичної активності – стаціонарний режим відсутній , через 50 та 100 хв. $C^{к}_{CO}$= $C^{п}_{CO}$.

4.5. Висновки до розділу

1. Розроблені фізичні та хімічні методи цілеспрямованого регулювання фізико-хімічних та структурних характеристик бентоніту Дашуковського родовища (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 1 М HNO_3 (1Н-Бент(Д)-τ) та концентрації HNO_3 від 0,25 до 6

моль/л при τ = 1 год. ($\overline{X}$Н-Бент(Д)-1), а також інтеркаляція полігідроксокатіону алюмінію (Al_{13}).

2. Для всіх модифікованих зразків (М-Бент(Д)) встановлено закономірності зміни фазового складу та рентгеноспектральних характеристик базової фази монтморилоніту. Після кислотної обробки в зразках 1Н-Бент(Д)-0,5 і 0,5Н-Бент(Д)-τ та в наступних за ними фаза кальциту відсутня. Відбувається гомогенізація модифікованих зразків за фазовим складом. Найбільш чутливим до будь-якої дії на бентоніт є перше відбиття (001), яке характеризує базальну відстань в структурі монтморилоніту. Встановлено, що величина $\Delta d = d_{001} - 9{,}6$, Å, 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)/$\overline{S}$ є зменшення величини Δd відносно П-Бент(Д), що свідчить про стискування алюмосилікатних пакетів. 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 Å). У разі інтеркаляції катіону Al_{13} величина Δd як для пілар-глини PILC, так і композиції Pd(II)-Cu(II)/PILC, суттєво зростає по відношенню до П-Бент(Д), що вказує на міжшарове розширення.

3. ІЧ-спектральні дослідження підтверджують гомогенізацію зразків за фазовим складом після кислотної обробки та інтеркаляції катіону Al_{13}. Кількість та положення смуг, що характеризують структурні групи Al-Al-OH, Al-Fe^{3+}-OH, Si-O-Si та Si-O-Al фази Монт не змінюються, але інтенсивність цих структурних груп, крім Si-O-Si, убуває у разі кислотної обробки, що свідчить про втрату катіонів Al^{3+} та Fe^{3+}. У разі інтеркаляції Al_{13} згадані смуги зазнають високочастотний зсув. Закріплення купрум-паладієвого комплексу відбувається не тільки на структурних групах фази Монт, але й на поверхні α-кварцу, аморфного SiO_2 та кальциту у разі його присутності, що викликає нерегулярну зміну інтенсивностей зазначених вище смуг структурних груп монтморилоніту.

4. Встановлено, що незалежно від способу модифікування зразків П-Бент(Д), крім інтеркаляції Al_{13}, ізотерми адсорбції-десорбції парів води

відповідними носіями та Pd(II)-Cu(II)-композиціями на їх основі мають профілі схожі з вихідними зразками, а початкові ділянки ізотерм описуються рівнянням БЕТ у лінійній формі. У всіх випадках розраховані параметри рівняння a_m і $C(Q_1)$, а також $S_{пит}$. В результаті кислотної обробки вказані параметри зменшуються по відношенню до П-Бент(Д), але у разі зразків $\overline{X}$Н-Бент(Д)-1 із збільшенням концентрації HNO_3 адсорбційні параметри зростають. Для композиції Pd(II)-Cu(II)/$\overline{S}$ значення a_m і $S_{пит}$ убувають 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.

5. Встановлено, що способи модифікування бентоніту, крім інтеркаляції Al_{13}, та закріплення сполук Pd(II) і Cu(II) не впливають на механізм втрати води – зберігаються типові для бентонітів два ендоефекти, які характеризують втрату фізично-адсорбованої та міжшарової води, а також – за рахунок поверхневих ОН-груп. Для каталітичних композицій Pd(II)-Cu(II)/$\overline{S}$ розраховано питомий вміст води ($m_{пит}$), що залишається після сушіння їх при 110 ºС. Величина $m_{пит}$ залежить від значення температури першого ендоефекту: чим більша T_{M_1}, тим більший залишковий питомий вміст води в каталітичній композиції.

6. Вимірювання pH суспензій модифікованих зразків бентоніту показало, що у всіх випадах протолітична взаємодія молекул води відбувається як на Льюїсовських кислотних і основних центрах, так і на Бренстедівських кислотних центрах. Механізм протолізу та значення pH суспензії в стаціонарних умовах залежать від природи бентоніту та умов його модифікування. Так, для зразків $\overline{X}$Н-Бент(Д)-1 pH 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 $pH_{ст}$ (6,03), яке близьке до $pH_{ст}$ зразка 1Н-Бент(Д)-6.

7. Доведено, що зміна фізико-хімічних і структурних характеристик модифікованих зразків бентоніту (Д) та композицій Pd(II)-Cu(II)/$\overline{S}$ веде до

варіювання їх каталітичної активності в реакції окиснення монооксиду вуглецю киснем. Якщо за міру активності композицій взяти ступінь перетворення CO в стаціонарному режимі, то отримаємо наступні ряди в порівнянні з П-Бент(Д): I серія: П-Бент(Д) ≈ 300-Бент(Д) << H_2O-Бент(Д); II серія: : П-Бент(Д) << 1Н-Бент(Д)-0,5 > 1Н-Бент(Д)-1 > 1Н-Бент(Д)-3 ≈ 1Н-Бент(Д)-4 ≈ 1Н-Бент(Д)-6; III серія: 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. Встановлено, що тільки композиція Pd(II)-Cu(II)/6Н-Бент(Д)-1 при заданих співвідношеннях компонентів забезпечує високу ступінь перетворення CO (96 %), за якою $C^{к}_{CO}$ < $ГПК_{CO}$(20 мг/м^3).

8. Порівняння активності композиції Pd(II)-Cu(II)/6Н-Бент(Д)-1 з активністю зразка Pd(II)-Cu(II)/PILC показало, що за умови маси зразків $m_к$ = 1 г каталітичні властивості виявила тільки композиція на основі пілар-глини.

РОЗДІЛ 5
ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ КАТАЛІТИЧНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ СПОЛУК Pd(II), Cu(II), ПРИРОДНОГО ТА МОДИФІКОВАНИХ ФОРМ БЕНТОНІТУ

5.1. Закономірності низькотемпературного окиснення монооксиду карбону киснем в присутності комплексів паладію(II) і купруму(II), закріплених на кислотно-модифікованих формах бентоніту

Попередні дослідження (розділи 3 і 4) показали, що найбільшу активність в реакції окиснення CO виявили Pd(II)-Cu(II)-композиції, до яких входять кислотно-модифіковані форми бентоніту. Тому наступні експериментальні серії по встановленню впливу $C^{п}_{CO}$, $C_{Pd(II)}$, $C_{Cu(II)}$ та C_{Br^-} на кінетичні та стехіометричні параметри реакції вивчали з використанням модифікованого бентоніту $\overline{X}$Н-Бент(Д)-1.

Вплив початкової концентрації монооксиду карбону. В присутності композиції K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/6Н-Бент(Д)-1 дослідили вплив початкової концентрації монооксиду карбону ($C^{п}_{CO}$) на кінетику окиснення CO. Зміна $C^{к}_{CO}$ *(рис. 5.1 а)* та швидкості реакції *(рис. 5.1 б)* у часі відбувається типово: спочатку $C^{к}_{CO}$ убуває (W зростає), а потім встановлюється стаціонарний режим. Із убуванням $C^{п}_{CO}$ від 300 до 50 мг/м^3 (або 15,0 – 2,5 ГПК) час досягнення сталої концентрації CO скорочується, а при $C^{п}_{CO}$ = 50 мг/м^3 з першої хвилини досліду $C^{к}_{CO}$< ГПК$_{CO}$. Встановлено, що для найбільш активної композиції при варіюванні $C^{п}_{CO}$ ступінь перетворення CO висока та майже стала 94 – 96 % (табл. 5.1), що відповідає умові $C^{к}_{CO}$< ГПК$_{CO}$. Розрахунки показали, що початкова ($W_п$) та стаціонарна ($W_{ст}$) швидкості реакції зростають пропорційно $C^{п}_{CO}$.

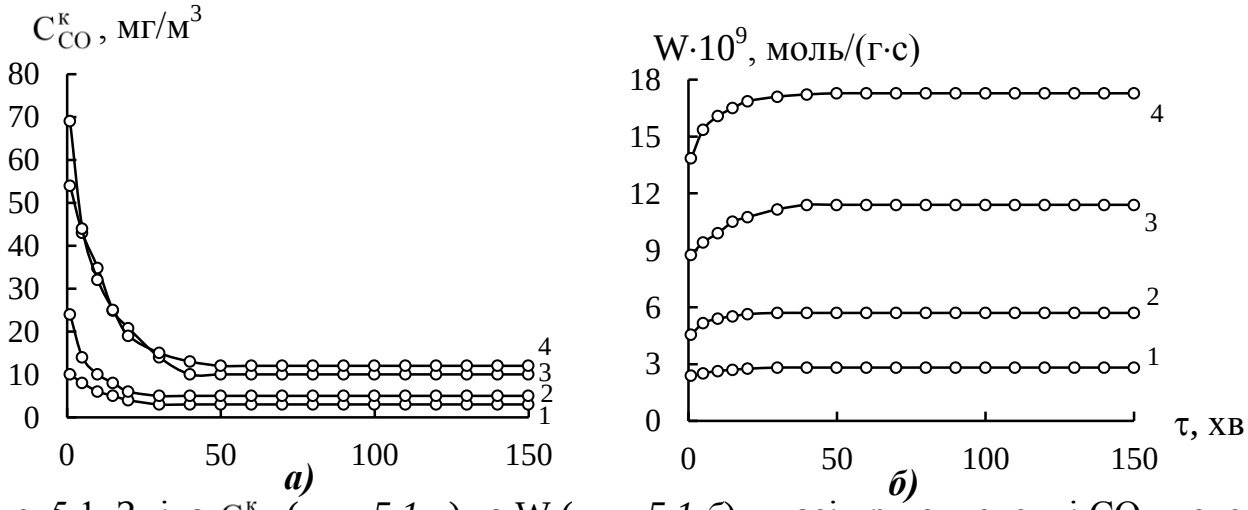


Рис. 5.1. Зміна $C^к_{CO}$ (*рис. 5.1 а*) та W (*рис. 5.1 б*) у часі при окисненні CO киснем в присутності композиції K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/6H-Бент(Д)-1 при різних $C^п_{CO}$ (мг/м^3) в ГПС: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 300 ($C_{Pd(II)} = 2{,}72\cdot10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 2{,}9\cdot10^{-5}$; $C_{KBr} = 1{,}02\cdot10^{-4}$ моль/г; U = 4,2 см/с; $m_к$ = 10 г).

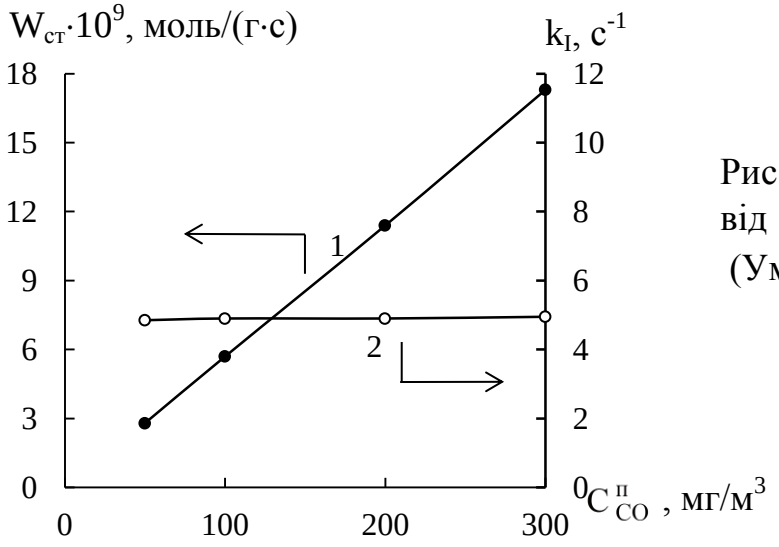


Рис. 5.2. Залежність $W_{ст}$ *(1)* і k_I *(2)* від $C^п_{CO}$ в ГПС.
(Умови рис. 5.1)

Таблиця 5.1

Вплив $C^п_{CO}$ на кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення монооксиду карбону киснем в присутності композиції K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/6H-Бент(Д)-1
($C_{Pd(II)} = 2{,}72\cdot10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 2{,}9\cdot10^{-5}$; $C_{KBr} = 1{,}02\cdot10^{-4}$ моль/г; U = 4,2 см/с; $m_к$ = 10 г)

$C^п_{CO}$, мг/м^3	$C^п_{CO}\cdot10^6$, моль/л	W·10^9, моль/(г·с)		$C^к_{CO}$, мг/м^3	k_I, с$^{-1}$	$\eta_{ст}$, %	$Q_{досл}\cdot10^4$, моль CO	n
		$W_п$	$W_{ст}$					
50	1,8	2,5	2,8	3	4,7	94	2,0	0,8
100	3,6	5,2	5,7	5	4,9	95	4,9	1,8
200	7,1	9,4	14,4	10	4,9	95	9,7	3,5
300	10,7	13,9	17,3	12	5,3	96	14,6	5,3

Таким чином, встановлено перший порядок реакції по концентрації CO (рис. 5.2), тому обгрунтованим є використання формули (2.2, розділ 2.9.1) для розрахунку константи k_I – константа швидкості першого порядку по концентрації CO для стаціонарного режиму реакції, що відбувається в проточному за газом реакторі. Як видно (табл. 5.1) константа k_I є сталою величиною, що підтверджує перший порядок реакції в області $C^{п}_{CO}$ від 50 до 300 мг/м^3 (або $1,8\cdot10^{-6}$ – $10,7\cdot10^{-6}$ моль/л).

Отриманий результат та численні літературні дані [33, 121, 130, 142] знаходяться у відповідності та свідчать про виконання першого порядку реакції навіть за умови $C^{п}_{CO}$ >> 300 мг/м^3.

Вплив концентрації Pd(II). Відомо, що помітна швидкість каталітичного окиснення CO киснем спостерігається тільки за умови спільної присутності Pd(II) та Cu(II) і залежить від природи лігандів в їх координаційної сфері [33, 130 – 137]. Як приклад, показана зміна $C^{к}_{CO}$ *(рис. 5.3 а)* та W *(рис. 5.3 б)* у часі при варіюванні вмісту Pd(II) в межах від $0,30\cdot10^{-5}$ до $2,72\cdot10^{-5}$ моль/г у складі композиції K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/3H-Бент(Д)-1. Видно, що за відсутності паладію(II) монооксид карбону не окиснюється киснем $C^{к}_{CO} = C^{п}_{CO}$ (*крива 1*). Звертаємо увагу на те, що навіть при мінімальному вмісті паладію(II) (*крива 2*) у складі каталізатора процес відбувається у стаціонарному режимі окиснення CO, число каталітичних циклів становить 13,1 (табл. 5.2). На рис. 5.4 представлені залежності $W_{ст} = f(C_{Pd(II)})$ та $k_I = f(C_{Pd(II)})$, що наглядно демонструють близький до першого порядок реакції по концентрації паладію(II) при $C_{Pd(II)} \leq 1,36\cdot10^{-5}$ моль/г. Таким чином, зі збільшенням $C_{Pd(II)}$ швидкість реакції, константа швидкості, ступінь перетворення і кількість окисненого CO збільшуються, але при $C_{Pd(II)} > 1,36\cdot10^{-5}$ моль/г зростання вказаних параметрів не є пропорційним, що вказує на реакції поверхневого комплексоутворення [30, 33, 75, 76, 121, 127]. Оптимальна масова частка паладію(II) в складі композиції становить 0,14 – 0,28 мас. %.

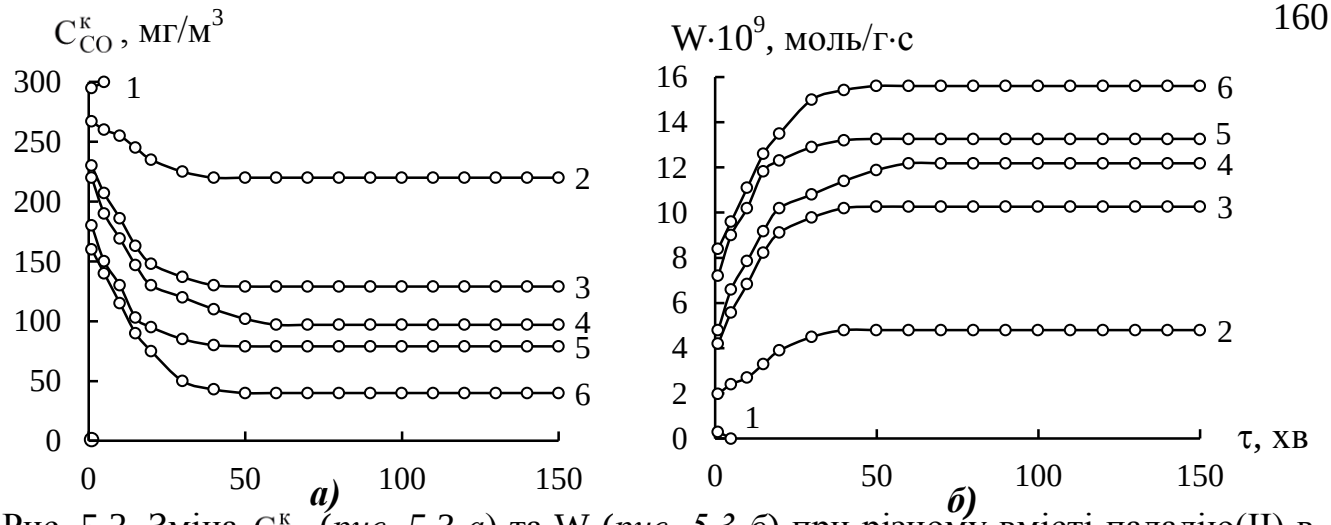


Рис. 5.3. Зміна $C^{к}_{CO}$ (*рис. 5.3 а*) та W (*рис. 5.3 б*) при різному вмісті паладію(II) в зразках K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/3Н-Бент(Д)-1
$C_{Pd(II)}\cdot10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,30; 3 – 0,68; 4 – 1,02; 5 – 1,36; 6 – 2,72
($C_{Cu(II)}$ = 2,9·10^{-5}; C_{KBr} = 1,02·10^{-4} моль/г; $C^{п}_{CO}$ = 300 мг/м^3; U = 4,2 см/с)

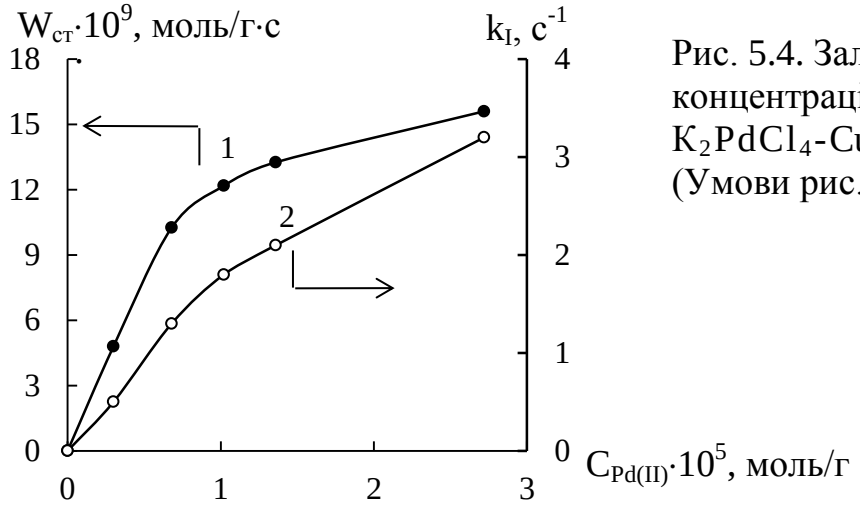


Рис. 5.4. Залежність $W_{ст}$ *(1)* і k_I *(2)* від концентрації паладію(II) у зразках K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/3Н-Бент(Д)-1 (Умови рис. 5.3)

Таблиця 5.2

Вплив концентрації паладію(II) у складі композиції K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/3Н-Бент(Д)-1 на кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення CO
($C_{Cu(II)}$ = 2,9·10^{-5}, C_{KBr} = 1,02·10^{-4} моль/г; $C^{п}_{CO}$ = 300 мг/м^3; U = 4,2 см/с)

$C_{Pd(II)}$		W·10^9, моль/(г·с)		$C^{к}_{CO}$, мг/м^3	k_I, с$^{-1}$	$\eta_{ст}$, %	$Q_{досл}\cdot10^4$, моль CO	n
·10^5, моль/г	мас.%	$W_п$	$W_{ст}$					
0	0	-	-	300	-	-	-	-
0,30	0,03	2,4	4,8	220	0,5	27	3,9	13,1
0,60	0,07	5,6	10,2	129	1,3	57	8,5	14,2
1,02	0,11	6,3	12,2	97	1,8	68	10,0	9,8
1,36	0,14	9,0	13,3	79	2,1	74	11,1	8,2
2,72	0,28	9,6	15,6	40	3,2	87	11,2	4,1

Вплив концентрації Cu(II). Відомо, що купрум(II) виконує роль співкаталізатора в складних системах, що містять Pd(II) і застосовуються не тільки для окиснення монооксиду карбону киснем [33, 121, 132 – 134, 141], але й при відновленні NO, NO_3^- [75, 94] та в Вакер-процесах [33, 135]. У цій серії дослідів вивчався вплив вмісту $Cu(NO_3)_2$ у складі композиції K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/3H-Бент(Д)-1 на кінетику окиснення монооксиду карбону киснем повітря. Вибір нітрату купруму(II) обумовлено тим, що паладій(II) з галогенід-іонами (Cl^-, Br^-, I^-) та SO_4^{2-}, Ac^--іонами утворює набагато міцніші комплексні сполуки, ніж Cu(II) (розділ 1.2.2, табл. 1.6) [33, 114, 117, 119]; нітрат-іони також впливають на склад координаційної сфери паладію(II), але в меншій мірі, ніж перелічені іони [121]. Вміст нітрату купруму(II) у складі каталізатора варіювали від $0{,}29\cdot10^{-5}$ до $2{,}90\cdot10^{-5}$ моль/г за умови сталого вмісту паладію(II) та бромід-іонів ($C_{Pd(II)} = 1{,}02\cdot10^{-5}$; $C_{KBr} = 1{,}02\cdot10^{-4}$ моль/г). Видно, що монооксид карбону не окиснюється киснем через відсутність купруму(II) (рис. 5.5, *крива 1*). При збільшенні концентрації купруму(II) від $0{,}29\cdot10^{-5}$ до $2{,}90\cdot10^{-5}$ моль/г у всіх випадках встановлюється стаціонарний режим, кінцева концентрація CO у стаціонарному режимі зменшується від 240 до 97 мг/м^3, швидкість реакції зростає (табл. 5.3). На рис. 5.6 представлені залежності $W_{ст} = f(C_{Cu(II)})$ та $k_I = f(C_{Cu(II)})$, які демонструють близький до першого порядок реакції відносно купруму(II) в області $C_{Cu(II)} \leq 1{,}17\cdot10^{-5}$ моль/л. З подальшим збільшенням $C_{Cu(II)}$ пропорційна залежність порушується, що свідчить про комплексоутворення між компонентами каталітичної композиції.

Вплив концентрації бромід-іонів. Оскільки окиснення CO киснем в присутності Pd(II) і Cu(II) відбувається за злитим механізмом [33, 114], то дієвим способом зміни активності таких композицій є варіювання природи та числа лігандів в координаційній сфері Pd(II) і Cu(II). Відповідно до кореляційного рівняння (1.23) (розділ 1.2.2.2) вплив лігандів на процеси відновлення комплексних сполук визначається співвідношенням констант стійкості лігандів з окисненою та відновленою формами іона металу α_x/α_x' та редокс-потенціалом ліганду (φ_x).

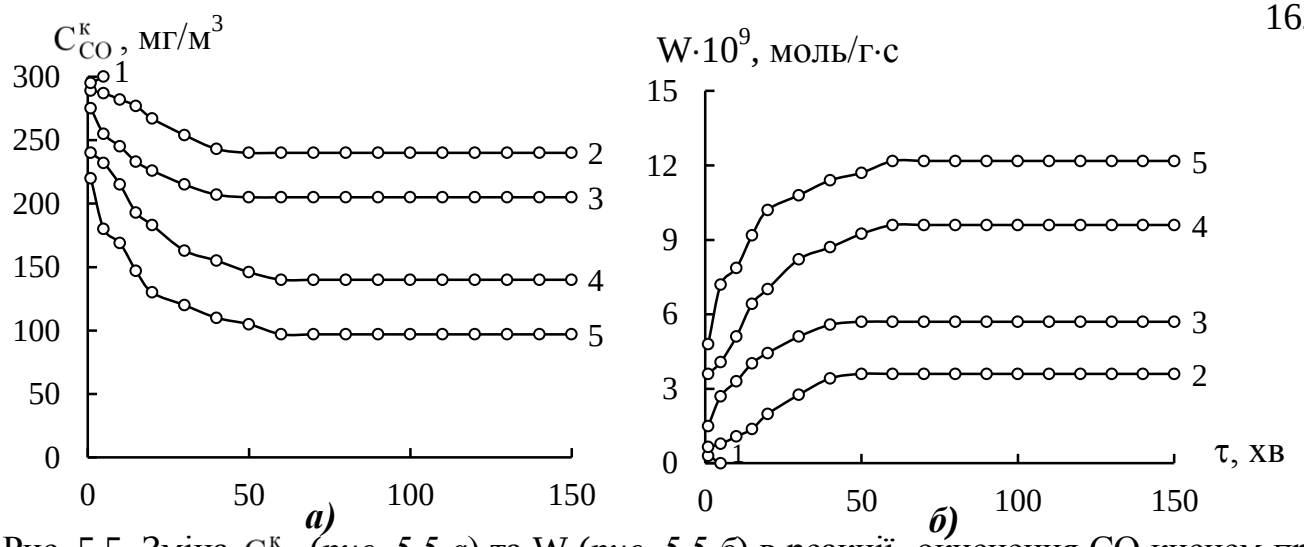


Рис. 5.5. Зміна $C^{к}_{CO}$ (*рис. 5.5 а*) та W (*рис. 5.5 б*) в реакції окиснення СО киснем при різному вмісті нітрату купруму(II) в зразках K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/3Н-Бент(Д)-1
$C_{Cu(II)}\cdot10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,29; 3 – 0,59; 4 – 1,17; 5 – 2,90
($C_{Pd(II)}$= 1,02·10^{-5}; C_{KBr} = 1,02·10^{-4} моль/г; $C^{п}_{CO}$= 300 мг/м^3; U = 4,2 см/с)

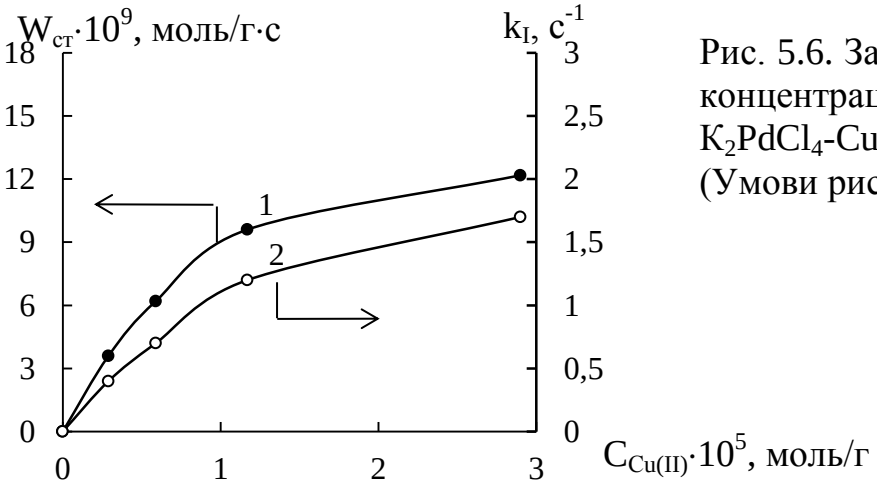


Рис. 5.6. Залежність $W_{ст}$ *(1)* і k_I *(2)* від концентрації купруму(II) в зразках K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/3Н-Бент(Д)-1 (Умови рис. 5.5)

Таблиця 5.3

Вплив концентрації купруму(II) у складі композиції K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/3Н-Бент(Д)-1 на кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення СО
($C_{Pd(II)}$ = 1,02·10^{-5}; C_{KBr} = 1,02·10^{-4} моль/г; $C^{п}_{CO}$ = 300 мг/м^3; U = 4,2 см/с)

$C_{Cu(II)}$		W·10^9, моль/(г·с)		$C^{к}_{CO}$, мг/м^3	k_I, с$^{-1}$	$\eta_{ст}$, %	$Q_{досл}\cdot10^4$, моль СО	n
·10^5, моль/г	мас. %	$W_п$	$W_{ст}$					
0	0	-	-	300	-	-	-	-
0,29	0,02	0,8	3,6	240	0,4	20	2,8	2,7
0,59	0,04	2,7	5,7	205	0,6	32	4,7	4,6
1,17	0,07	4,1	9,6	140	1,2	53	7,7	7,5
2,9	0,11	5,6	12,2	97	1,7	68	10,0	9,8

Для реакцій рідиннофазного відновлення Pd(II) монооксидом карбону було доведено, що максимальна константа швидкості спостерігається для бромідних комплексів Pd(II) [114]. Цей висновок також підтверджено дослідженнями реакції окиснення CO киснем у присутності закріплених на різних носіях купрум-паладієвих комплексів [27, 33, 100, 121, 130, 137, 141].

У складі композиції K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/3H-Бент(Д)-1 вміст KBr варіювали від $0{,}1\cdot10^{-4}$ до $2{,}0\cdot10^{-4}$ моль/г. Кінетичні дослідження (рис. 5.7) показали, що за відсутності бромід-іонів монооксид карбону також окиснюється киснем у стаціонарному режимі, тобто хлоридні комплекси Pd(II) виявляють каталітичні властивості, але бромід-іони прискорюють процес і максимум каталітичної активності спостерігається при $C_{Br^-} = 1{,}0\cdot10^{-4}$ моль/г (табл. 5.4, рис. 5.8). Така залежність вказує на те, що із декількох комплексів каталітичну активність виявляють комплексні сполуки тільки певного складу. Як уже наголошували, Pd(II) має більшу спорідненість до Cl^-, Br^--іонів, тому перевагу віддаємо впливу бромід-іонів на склад комплексів паладію(II). Далі у розділі 5.2 розглянемо рівноваги поверхневого комплексоутворення.

5.2. Фізико-хімічна модель впливу носія (природні та модифіковані форми бентоніту) на активність закріплених купрум-паладієвих комплексів в реакції окиснення монооксиду карбону киснем

5.2.1. Кінетичний метод оцінювання міцності зв’язків Pd(II) і Cu(II) з поверхнею носія

Результати досліджень, які викладені нами в попередніх розділах, показали, що під час термічної та хімічної активації бентоніту змінюються фізико-хімічні та структурні характеристики носіїв, що впливає на активність Pd(II)-Cu(II)-композицій в реакції окиснення CO киснем повітря (рис. 3.11, рис.4.7, рис. 4.14, рис. 4.22).

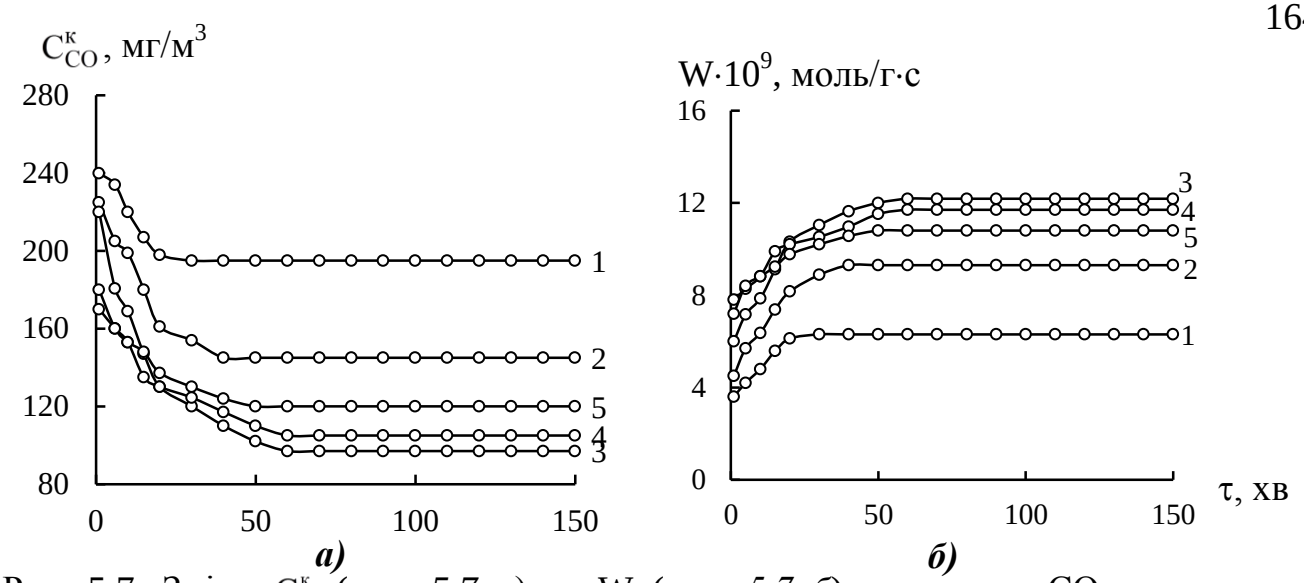


Рис. 5.7. Зміна $C^{к}_{CO}$ (*рис. 5.7 а*) та W (*рис. 5.7 б*) окиснення CO киснем при різному вмісті броміду калію у складі композиції K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/3H-Бент(Д)-1

$C_{KBr}\cdot10^4$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 1,0; 4 – 1,5; 5 – 2,0

($C_{Pd(II)}$ = 1,02·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$ = 2,9·10^{-5} моль/г; $C^{п}_{CO}$ = 300 мг/м^3; U = 4,2 см/с)

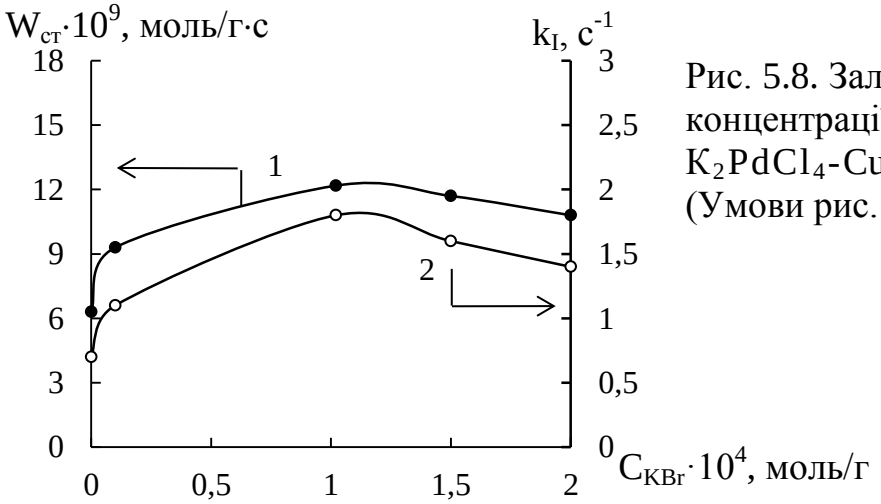


Рис. 5.8. Залежність $W_{ст}$ *(1)* і k_I *(2)* від концентрації бромід-іонів у зразках K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/3H-Бент(Д)-1 (Умови рис. 5.7)

Таблиця 5.4

Вплив концентрації бромід-іонів у складі композиції K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/3H-Бент(Д)-1 на кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення CO киснем

($C_{Pd(II)}$ = 1,02·10^{-5}, $C_{Cu(II)}$ = 2,9·10^{-5}, моль/г; $C^{п}_{CO}$ = 300 мг/м^3; U = 4,2 см/с)

C_{KBr}		W·10^9, моль/(г·с)		$C^{к}_{CO}$, мг/м^3	k_I, с$^{-1}$	$\eta_{ст}$, %	$Q_{досл}\cdot10^4$, моль CO	n
·10^4, моль/г	мас. %	$W_п$	$W_{ст}$					
0	0	4,0	6,3	195	0,7	35	5,3	5,2
0,1	0,08	5,7	9,3	145	1,1	52	7,7	7,6
1,0	0,11	7,2	12,2	97	1,8	68	10,0	9,8
1,5	1,17	8,4	11,7	105	1,6	65	9,7	9,5
2,0	1,55	8,4	10,8	120	1,4	60	9,1	8,9

Одним із чинників регулювання активності таких композицій є співвідношення слабких, середньої сили та міцних зв'язків іонів металів з адсорбційними центрами поверхні, через різноманіття та неоднорідність яких паладій(II) та купрум(II) мають різні ізотерми адсорбції та спорідненість до поверхні бентонітів різного походження (рис. 3.7). Оскільки адсорбція паладію(II) різними природними матеріалами суттєво залежить від pH середовища, наявності галогенід-іонів, то дослідження процесів десорбції з використанням аналітичних методів [127] майже не виконувалися. Для оцінки десорбції паладію(II) і купруму(II) із композицій Pd(II)-Cu(II)/$\overline{S}$ запропоновано використовувати кінетичний метод, суть якого є зіставлення результатів по окисненню CO киснем в присутності контрольного та модельних зразків з даними по впливу $C_{Pd(II)}$ і $C_{Cu(II)}$ на кінетичні параметри реакції.

Слід наголосити, що і) слабкі зв'язки іонів металів руйнуються під час десорбції водою кімнатної температури, зв'язки середньої сили – нітратною кислотою (кімнатна температура), міцні зв'язки – десорбцією кип'ячою HNO_3 , але в деяких випадках навіть за останніх умов іони металів повністю не десорбуються [127]; іі) окиснення CO в стаціонарному режимі здійснюється тільки за умови сумісної присутності Pd(II) і Cu(II) в зразках каталітичних композицій та їх певному співвідношенні (рис. 5.3, рис. 5.4,. рис. 5.5, рис. 5.6).

Результати дослідження впливу десорбції Pd(II) *(рис. 5.9 а)* і Cu(II) *(рис. 5.9 б)* на кінетику окиснення монооксиду карбону киснем свідчать про наступне. Десорбція Pd(II) водою веде до зниження активності композиції по відношенню до контрольного зразка K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/1H-Бент(Д)-1: в стаціонарному режимі підвищується $C^{к}_{CO}$, знижуються $W_{ст}$ та $\eta_{ст}$. Після десорбції Pd(II) кип'ячою HNO_3 зразок виявляє каталітичні властивості (стаціонарний режим зберігається; n > 1), ступінь окиснення CO знизилась до 24 % (табл. 5.5); повного видалення Pd(II) не спостерігається (*рис. 5.9 а, крива 3*). Десорбція Cu(II) водою відбувається частково, тому спостерігається зниження $\eta_{ст}$ = 29 % (табл. 5.5). Як показує *рис. 5.9 б* купрум(II), на відміну від Pd(II) майже повністю

десорбується кип'ячою HNO_3 (*крива 3*): стаціонарний режим відсутній, через 20 хв. концентрація CO на виході з реактору досягає початкову (300 мг/м^3).

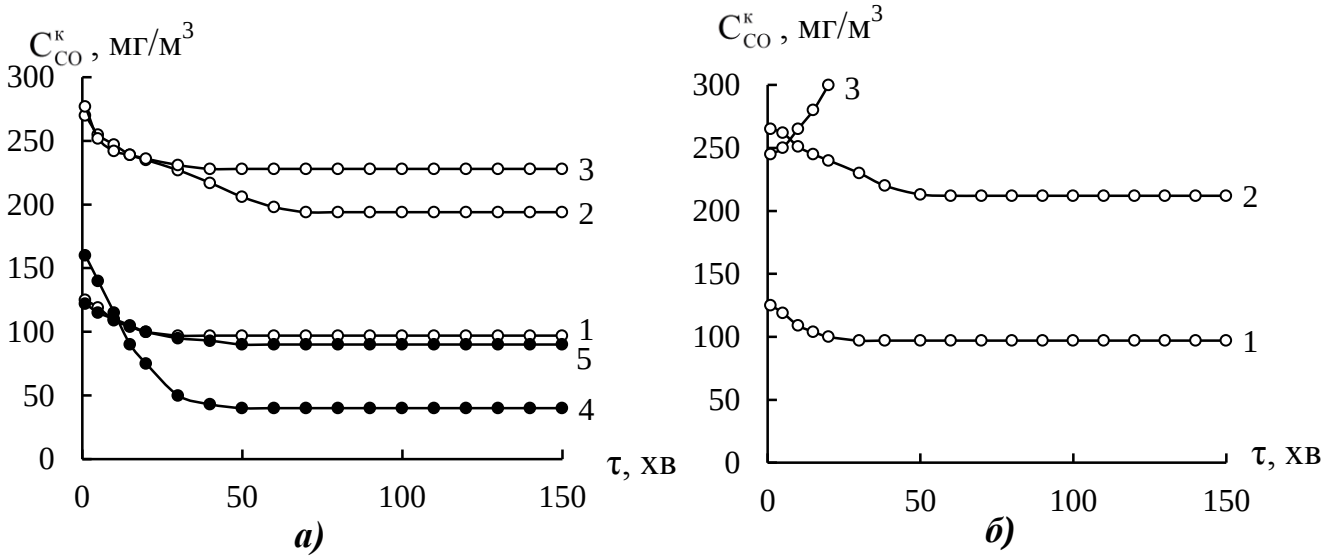


Рис. 5.9. Зміна активності зразка K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/**1Н-Бент(Д)-1** при окисненні CO киснем в залежності від умов десорбції Pd(II) *(рис. 5.9 а)* і Cu(II) *(рис. 5.9 б)*: 1 – контрольний зразок; 2 – десорбція водою при 293К; 3 – десорбція HNO_3 при 373К протягом 30 хв; 4 – контрольний зразок K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/**3Н-Бент(Д)-1**; 5 – десорбція Pd(II) водою при 293К

Таблиця 5.5

Результати тестування контрольних та модельних зразків K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/$\overline{S}$ ($\overline{S}$ – 1Н-Бент(Д)-1; 3Н-Бент(Д)-1) в реакції окиснення монооксиду карбону киснем ($C_{Pd(II)}$ = 2,72·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$ = 2,9·10^{-5}; C_{KBr} = 1,02·10^{-4} моль/г)

Умови десорбції	$W_{ст}\cdot10^9$, моль/г·с	k_I, с$^{-1}$	$C^к_{CO}$, мг/м^3	$\eta_{ст}$, %
Контрольний зразок K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/**1Н-Бент(Д)-1**				
-	10,8	1,8	97	68
Десорбція Pd(II)				
H_2O (20 °C)	6,36	0,7	194	35
HNO_3(1:1) (100 °C)	4,32	0,5	228	24
Десорбція Cu(II)				
H_2O (20 °C)	5,28	0,6	212	29
HNO_3(1:1) (100 °C)	-	-	300	-
Контрольний зразок K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/**3Н-Бент(Д)-1**				
-	15,6	3,2	40	87
Десорбція Pd(II)				
H_2O (20 °C)	12,6	1,9	93	69

По відношенню до контрольного зразка частка слабких зв’язків паладію(II) з поверхнею носія складає 52 % і більша, ніж 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 кип’ячою HNO_3, мало активна в реакції окиснення CO киснем. Отримані результати знаходяться у відповідності з даними [127] для зразків на основі бентоніту Горбського родовища.

У наступній експериментальній серії ми оцінили частку слабко зв’язаного з поверхнею носія паладію(II) в контрольному зразку K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/ 3Н-Бент(Д)-1 (*рис. 5.9 а,* табл. 5.5). Контрольні зразки відрізняються формою кислотно-модифікованого бентоніту і як видно *(криві 1 і 4)* вони мають різну каталітичну активність. Після десорбції Pd(II) водою ступінь окиснення CO знижується і з урахуванням концентрації CO частка слабко зв’язаного з поверхнею паладію(II) ($\chi_{Pd(II)}$) становить 81%. Якщо скористатися залежністю $k_I = f(C_{Pd(II)})$ (рис. 5.4), то $\chi_{Pd(II)}$ = 70 %. Така розбіжність пояснюється тим, що функція $k_I = f(C_{Pd(II)})$ не є строго прямо пропорційною.

Таким чином, з підвищенням концентрації нітратної кислоти, яку використовували для модифікування бентоніту, зростає частка паладію(II), слабко зв’язаного з поверхнею носія.

5.2.2. Схема поверхневого купрум-паладієвого комплексу

Схема купрум-паладієвого комплексу на кислотно-модифікованій поверхні бентоніту побудована з урахуванням наших узагальнень про механізми утворення моно- та біметальних комплексів (розділ 1.2.2.1), попередніх результатів про конкурентну адсорбцію Pd(II) і Cu(II) бентонітами (розділ 3.1.3.1), а також результатів оцінки частки слабких і міцних зв'язків цих іонів з поверхнею носія 1Н-Бент(Д)-1 та 3Н-Бент(Д)-1 (рис. 5.9, табл. 5.5). Оскільки Cu(II) має більшу спорідненість до бентоніту, то реакції (1.21) і (1.22) відтворюють формування поверхневих біметальних комплексів $[\equiv TO\text{-}Cu(H_2O)_{x-1}PdL_j]^{3-j}$ (A) та

$[\equiv TO]_2\text{-}Cu(H_2O)_{x-1}PdL_{2j}]^{2-j}$ (Б), в яких комплексний фрагмент PdL_j через молекули води слабко зв'язаний з поверхневим купрумом(II). Саме такі комплекси характеризується найбільшою активністю в реакції окиснення CO. Але через те, що частка паладію(II) повністю не десорбувалася з поверхні носія 1Н-Бент(Д)-1, не виключається і така реакція

$$\equiv TOH + L\text{-}PdL_3 \leftrightarrow \equiv TOH\text{-}PdL_3 + L^-, \qquad (5.1)$$

($L = Cl^-, Br^-$), коли поверхнева OH-група входить в координаційну сферу паладію(II) [33]. Як правило, це досить стійкі до дії кислот комплекси та за нашими результатами *(рис. 5.9 а)* вони мало активні в реакції окиснення монооксиду карбону.

Після сушіння при 110 ºС Pd(II)-Cu(II)/$\overline{S}$-композицій питомий залишковий вміст води (табл. 3.7, табл. 4.5, табл. 4.12, табл. 4.19) близький або перевищує ємність моношару (табл. 3.6, табл. 4.4, табл. 4.11, табл. 4.18). Згідно з уявленнями [33] такі системи можна розглядати, як концентровані розчини. Для комплексного фрагменту PdL_j, слабко зв'язаного через молекулу води з поверхневим Cu(II), характерні рівноваги, які подібні в розчинах [33, 120, 121]. Такий підхід дає можливість застосовувати узагальнюючий термодинамічний параметр (УТП) $\lg a_{H_2O}/a_{H_3O^+}\cdot a_{L^-}$, який характеризує вплив активностей води (a_{H_2O}), іонів водню ($a_{H_3O^+}$) та лігандів (a_{L^-}) на положення рівноваги поверхневого комплексоутворення. Активність води при значені $m_{пит}$ визначали за ізотермами адсорбції парів води; активність іонів водню – за результатами вимірювання pH суспензії відповідних зразків (табл. 3.8, табл. 4.6, табл. 4.13, табл. 4.21); активність лігандів (a_{Br^-}) розраховували за умови, що коефіцієнт активності f = 0,7 [33, 121]. У табл. 5.6 узагальнені результати, які відображають вплив фізико-хімічних та структурних характеристик Pd(II)-Cu(II)-композицій на константу швидкості (k_I) окиснення CO у стаціонарному режимі. Графіки залежностей $k_I = f\,(\lg a_{H_2O}/a_{H_3O^+}\cdot a_{Br^-})$ для різних серій експерименту представлені на рис. 5.10. Розглянемо наступні серії: I серія – вплив природних бентонітів на k_I *(точки 1, 2, 3);* II серія – вплив термічної та гідротермальної активації Бент(Д) на k_I *(точки 1, 4,* 5); III серія – вплив часу

контакту кип'ячої 1М HNO_3 зі зразком Бент(Д) на k_I *(точки 1, 6-10)*; IV серія – вплив концентрації HNO_3 при кислотно-термальній активації Бент(Д) на k_I *(точки 1, 11-15);* V серія – вплив C_{Br^-} на k_I (композиція K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/3H-Бент(Д)-1) *(крива 1*6); VI серія – вплив C_{Br^-} на k_I (композиція K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/1H-БТ(1)*-6) *(крива 17)* [121]; точка 18 для композиції на основі Al-PILC.

Розглянемо вплив узагальнюючого термодинамічного параметру (УТП) для композицій K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/$\overline{S}$ на k_I. Далі в кожній серії ми вказуємо тільки носії $\overline{S}$. Для природних бентонітів (серія I) з трьох родовищ України узагальнюючий параметр $\lg a_{H_2O}/a_{H_3O^+}\cdot a_{Br^-}$ зростає з 3,84 до 8,53 у такому порядку П-Бент(Г) < П-Бент(К) < П-Бент(Д). У разі П-Бент(Д) купрум-паладієві комплекси не виявляють каталітичну активність в реакції окиснення монооксиду карбону.

Серія II відображає зміну УТП та його вплив на k_I для зразків П-Бент(Д), 300-Бент(Д) та H_2O-Бент(Д). Видно, що при значеннях УТП від 7,65 до 8,53 тільки носій H_2O-Бент(Д) має належні фізико-хімічні характеристики для формування активних в реакції окиснення CO купрум-паладієвих комплексів.

В серії III використовуються кислотно-модифіковані форми бентоніту за умови варіювання часу контакту від 0,5 до 6 годин з кип'ячою 1М HNO_3 (1H-Бент(Д)-τ). Pd(II)-Cu(II)-композиції показали складну залежність $W_{ст}$ від часу контакту (рис. 4.15): максимальному значенню $W_{ст}$ відповідає мінімальне значення pH суспензії. Розрахунки показали, що для зразків 1H-Бент(Д)-τ узагальнюючий параметр змінюється дуже різко від 8,53 до 4,01. Максимальне значення k_I досягнуто при мінімальному для даної серії значенні УТП = 4,01.

В серії IV досліджувалося співвідношення між УТП та k_I для зразків Pd(II)-Cu(II)-композицій з використанням носіїв $\overline{X}$H-Бент(Д)-1 ($\overline{X}$ = 0,25; 0,5; 1,0; 3,0; 6,0). Видно, що для цієї серії зі збільшення $\overline{X}$ параметр $\lg a_{H_2O}/a_{H_3O^+}\cdot a_{Br^-}$ убуває від 8,53 для П-Бент(Д) до 3,57 для зразка 6H-Бент(Д)-1. Найбільшу активність в цій серії виявляють купрум-паладієві комплекси закріплені на носії 6H-Бент(Д)-1.

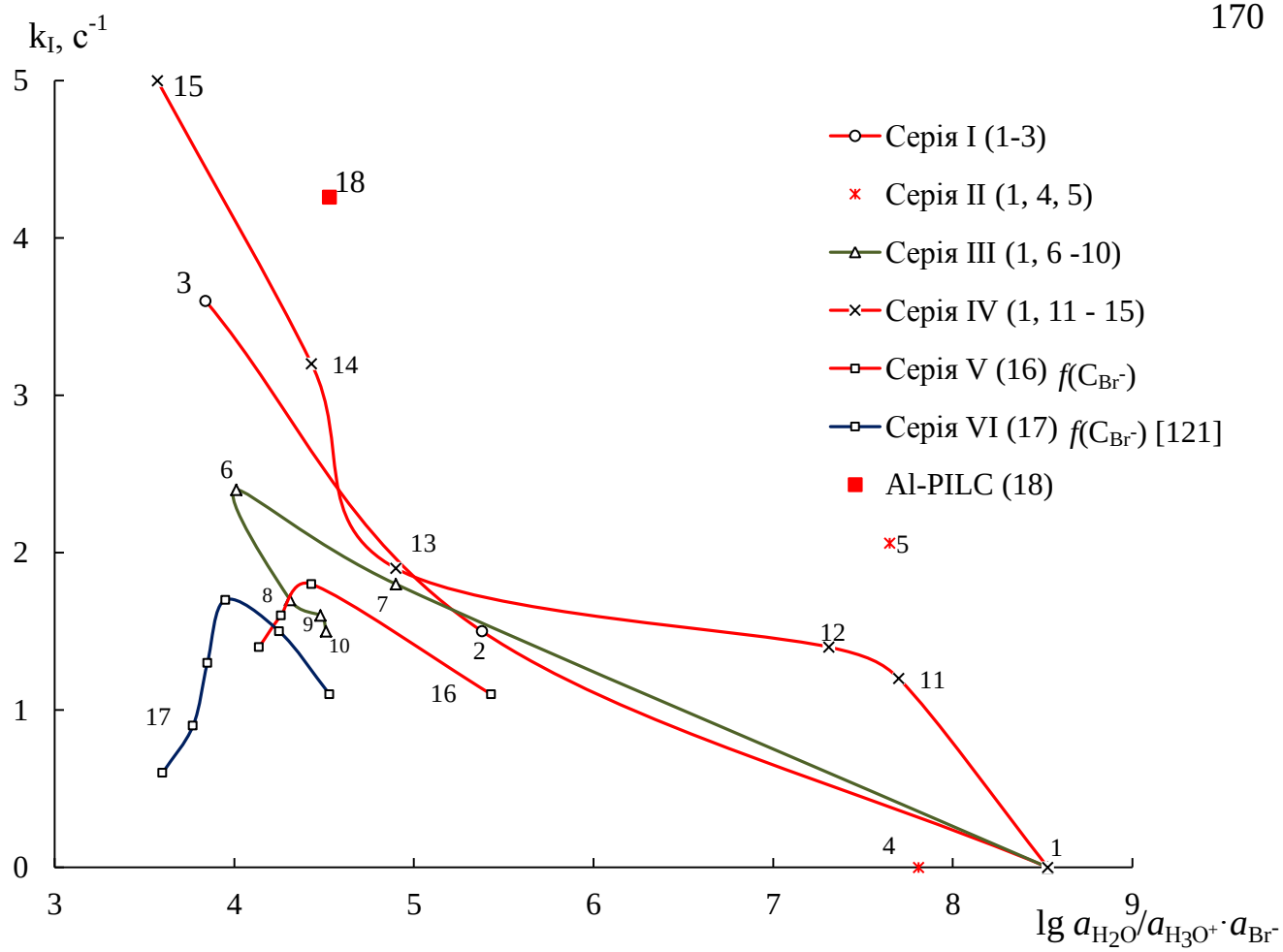


Рис. 5.10. Вплив співвідношення $\lg a_{H_2O}/a_{H_3O^+}\cdot a_{Br^-}$ на константу окиснення CO киснем у стаціонарному режимі (k_I) в присутності композицій K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr)/$\overline{S}$, $\overline{S}$: 1 – П-Бент(Д); 2 – П-Бент(К); 3 – П-Бент(Г) *(I серія)* ; 4 – 300-Бент(Д); 5 – H_2O-Бент(Д) *(II серія)*; 6 – 1Н-Бент(Д)-0,5; 7 – 1Н-Бент(Д)-1; 8 – 1Н-Бент(Д)-3; 9 – 1Н-Бент(Д)-4; 10 – 1Н-Бент(Д)-6 *(III серія)*; 11 – 0,25Н-Бент(Д)-1; 12 – 0,5Н-Бент(Д)-1; 13 – 1Н-Бент(Д)-1; 14 – 3Н-Бент(Д)-1; 15 – 6Н-Бент(Д)-1 *(IV серія)* **($C_{Pd(II)}$ = 2,72·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$= 2,90·10^{-5}; C_{Br^-} = 1,02·10^{-4} моль/г; $m_к$ = 10 г)** 16 – Pd(II)-Cu(II)/3Н-Бент(Д)-1 *(V серія)* **($C_{Pd(II)}$ = 1,02·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$= 2,90·10^{-5} моль/г)** 17 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-БТ(1)*-6 *(VI серія)* **($C_{Pd(II)}$ = 1,36·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$= 2,90·10^{-5} моль/г; $m_к$ = 10 г)** [121]; 18 – композиція на основі Al-PILC **($C_{Pd(II)}$ = 2,72·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$= 2,90·10^{-5}; C_{Br^-} = 1,02·10^{-4} моль/г; $m_к$ = 1 г)**

Звертаємо увагу на те, що композиції Pd(II)-Cu(II)/H_2O-Бент(Д) (серія II) і Pd(II)-Cu(II)/0,25Н-Бент(Д)-1 (серія IV) характеризується майже однаковими значеннями УТП, а саме 7,65 та 7,69, відповідно, але перший зразок (*точка 5*) більш активний, ніж другий зразок (*точка 11*). Такий ефект можна пояснити більшим значенням $S_{пит}$ (180 м^2/г) і меншим значенням кристалітів (D = 26 нм) для зразка серії II, *точка 5*.

Таблиця 5.6

Дані для розрахунку термодинамічних констант стійкості та кінетичних констант комплексів паладію(II) в присутності композицій K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr)/$\overline{S}$

№ серії	Зразок	$k_{ст}$, c^{-1}	$m_{пит} \cdot 10^3$, моль/г	pH	a_{H_2O}	a_{Br^-}	$\lg a_{H_2O}/a_{H_3O^+} \cdot a_{Br^-}$	$S_{пит}$, $м^2/г$	D, нм
	1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*
Серія I	**K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/П-Бент ($C_{Pd(II)}$ = 2,72·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$= 2,90·10^{-5}; C_{Br^-} = 1,02·10^{-4} моль/г; $m_к$ = 10г)**								
1	П-Бент(Д)	-	3,6	8,97	0,40	1,10	8,53	152	30
2	П-Бент(К)	1,5	2,7	6,21	0,19	1,47	5,38	111	19
3	П-Бент(Г)	3,6	2,0	4,88	0,18	1,98	3,84	120	27
Серія II	**K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/М-Бент(Д) ($C_{Pd(II)}$ = 2,72·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$= 2,90·10^{-5}; C_{Br^-} = 1,02·10^{-4} моль/г; $m_к$ = 10г)**								
4	300-Бент(Д)	-	2,3	8,57	0,30	1,70	7,82	160	49
5	H_2O-Бент(Д)	2,06	3,2	8,63	0,13	1,23	7,65	180	26
Серія III	**K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/1Н-Бент(Д)-τ ($C_{Pd(II)}$ = 2,72·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$= 2,90·10^{-5}; C_{Br^-} = 1,02·10^{-4} моль/г; $m_к$ = 10г)**								
1	П-Бент(Д)	-	3,6	8,97	0,40	1,10	8,53	152	30
6	1Н-Бент(Д)-0,5	2,4	2,5	4,91	0,20	1,59	4,01	175	56
7	1Н-Бент(Д)-1	1,8	2,7	5,10	0,24	1,47	4,80	159	56
8	1Н-Бент(Д)-3	1,7	2,5	5,15	0,23	1,59	4,31	151	43
9	1Н-Бент(Д)-4	1,6	2,3	5,46	0,19	1,72	4,50	144	52
10	1Н-Бент(Д)-6	1,5	2,2	5,62	0,14	1,80	4,51	124	30
Серія IV	**K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/$\overline{X}$Н-Бент(Д)-1 ($C_{Pd(II)}$ = 2,72·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$= 2,90·10^{-5}; C_{Br^-} = 1,02·10^{-4} моль/г; $m_к$ = 10г)**								
1	П-Бент	-	3,6	8,97	0,40	1,10	8,53	152	30
11	0,25Н-Бент(Д)-1	1,2	3,1	8,31	0,31	1,28	7,69	133	43
12	0,5Н-Бент(Д)-1	1,4	3,7	7,81	0,34	1,07	7,31	144	49
13	1Н-Бент(Д)-1	1,8	2,7	5,10	0,24	1,47	4,80	159	56
14	3Н-Бент(Д)-1	3,2	2,8	5,05	0,34	1,42	4,43	150	36
15	6Н-Бент(Д)-1	5,0	1,4	4,91	0,13	2,83	3,57	149	20

									Продовження табл. 5.6
Серія V	**K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/3H-Бент(Д)-1 ($C_{Pd(II)}$ = 1,02·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$= 2,90·10^{-5} моль/г; $m_к$ = 10г)**								
	1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*
Точка 16	**C_{KBr} ·10^4,моль/г**								
	0,1	1,1	2,8	5,05	0,34	0,14	5,43	150	36
	1,0	1,8	2,8	5,05	0,34	1,42	4,43	150	36
	1,5	1,6	2,8	5,05	0,34	2,10	4,26	150	36
	2,0	1,4	2,8	5,05	0,34	2,78	4,14	150	36
Точка 18	**K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/Al-PILC ($C_{Pd(II)}$ = 2,72·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$= 2,90·10^{-5}; C_{Br^-} = 1,02·10^{-4} моль/г; $m_к$ = 1г)**								
	Al-PILC	4,3	2,0	6,03	0,13	1,95	4,53	111	19

Другий приклад, композиції Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Г) і Pd(II)-Cu(II)/ 6Н-Бент(Д)-1 також характеризуються близькими значеннями узагальнюючого параметру, а саме 3,84 і 3,57, відповідно. Але перший зразок (*точка 3*) менш активний, ніж другий зразок (*точка 15*), що також пояснюється більшим значенням $S_{пит}$ (149 $м^2/г$) і меншим розміром кристалітів (D = 20 нм) для другого зразка.

Серія V відображає зміну параметра $\lg a_{H_2O}/a_{H_3O^+}\cdot a_{Br^-}$, при варіюванні активності Br^--іонів у складі композиції Pd(II)-Cu(II)/3Н-Бент(Д)-1 та вплив його на константу швидкості реакції в стаціонарному режимі. Видно, що ця функція проходить через максимум при УТП = 4,43. Звертаємо увагу на те, що ця серія отримана при меншому вмісту паладію(II) ($C_{Pd(II)}$ = $1{,}02\cdot10^{-5}$ моль/г), тому значення k_I – нижчі, ніж в серіях I – IV.

Правильність запропонованої фізико-хімічної моделі та узгодження наших результатів з отриманими раніше для інших носіїв, а саме базальтового туфа (1Н-БТ(1)*-6), демонструє серія VI [121].

Виходячи з отриманих та літературних [33, 120, 121] даних, можна зробити висновок, що в області значень величин $\lg a_{H_2O}/a_{H_3O^+}\cdot a_{Br^-}$, від 7,65 до 3,57 встановлюються наступні рівноваги:

$$Pd(OH)_4^{2-} + H_3O^+ + Br^- \overset{\gamma_4}{\rightleftharpoons} Pd(OH)_3Br^{2-} + 2H_2O, \quad (5.2)$$

$$Pd(OH)_3Br^{2-} + H_3O^+ + Br^- \overset{\gamma_3}{\rightleftharpoons} Pd(OH)_2Br_2^{2-} + 2H_2O, \quad (5.3)$$

$$Pd(OH)_2Br_2^{2-} + H_3O^+ + Br^- \overset{\gamma_2}{\rightleftharpoons} Pd(OH)Br_3^{2-} + 2H_2O, \quad (5.4)$$

$$Pd(OH)Br_3^{2-} + H_3O^+ + Br^- \overset{\gamma_1}{\rightleftharpoons} PdBr_4^{2-} + 2H_2O. \quad (5.5)$$

Показано (рис. 5.10), що найбільша активність каталітичних композицій виявляється в області $\lg a_{H_2O}/a_{H_3O^+}\cdot a_{Br^-}$ від 3,60 до 5,40, яка відповідає встановленню рівноваг (5.4) і (5.5) та найбільшу активність виявляє комплекс складу $Pd(OH)Br_3^{2-}$. Графічним методом [33, 121] за результатами серії 16 (вплив C_{Br^-} на k_I) розрахували константи рівноваг (5.4) і (5.5) та отримали такі значення $\gamma_2 = 5{,}2\cdot10^5$, $\gamma_1 = 0{,}1\cdot10^5$, які узгоджуються з літературними [33, 121].

5.3. Закономірності низькотемпературного розкладання озону в присутності комплексів паладію(II) і купруму(II), закріплених на природному бентоніті

Озон, на відміну від монооксиду карбону, сильний окисник (розділ 1.2.1, табл. 1.5), тому для нього характерні реакції з будь-яким відновником [29, 34, 145, 151, 152, 161, 164]. Паладій(II) у розчині [145, 169, 170] та закріплений на носіях [153, 154], а також композиції Cu(II)/$\overline{S}$ ($\overline{S}$ – Кл, SiO_2, ВВМ) [161, 164] значно відрізняються за активністю в реакції розкладання озону (розділ 1.2.3.2). Галогенід-іони, як в розчинах [223], так і закріплені на пористих носіях [224], крім фторид-іону, який характеризується високим редокс-потенціалом $\varphi_{F_2/2F}$ = 2,7 В, окиснюються озоном.

У цьому розділі представлені закономірності розкладання озону кожним компонентом композиції K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KHal/П-Бент(Д), де KHal – KCl, KBr, KI, яка в реакції окиснення CO киснем не виявила каталітичних властивостей.

Композиція KHal/П-Бент(Д) (Hal = Cl⁻, Br⁻, I⁻). На рис. 5.11 представлені кінетичні криві зміни кінцевої концентрації озону $C^{к}_{O_3}$ у часі (τ) для природного бентоніту за умови варіювання в системах KCl/П-Бент(Д) *(рис. 5.11 а)*, KBr/П-Бент(Д) *(рис. 5.11 б)*, KI/П-Бент(Д) *(рис. 5.11 в)* вмісту галогенід-іонів від $0{,}1\cdot10^{-4}$ до $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/г. Видно, що сам бентоніт (*крива 1, рис. 5.11 а)* розкладає озон, але його активність невисока: вже на першій хвилині реакції $C^{к}_{O_3} > 0{,}5\,C^{п}_{O_3}$; впродовж 50 хвилин кінцева концентрація озону досягає початкову. Розкладання озону бентонітом пояснюється тим, що до його складу входять Fe_2O_3, Al_2O_3 і SiO_2, причому найбільша активність за даними [225] спостерігається у Fe_2O_3. Характер кінетичних кривих істотно змінюється при нанесенні на природний бентоніт галогенід-іонів. У випадку композиції KCl/П-Бент(Д) *(рис. 5.11 а)* час захисної дії (τ_0) відсутній, а час напівперетворення озону ($\tau_{1/2}$) проходить через максимум при $C_{KCl} = 1{,}0\cdot10^{-4}$ моль/г.

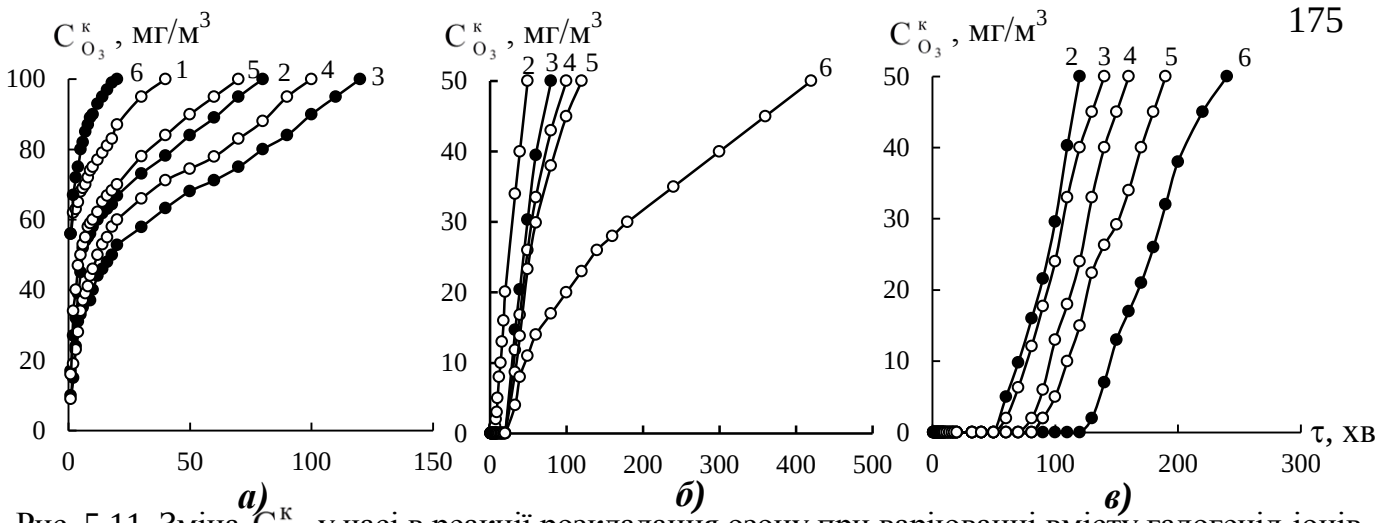


Рис. 5.11. Зміна $C^{к}_{O_3}$ у часі в реакції розкладання озону при варіюванні вмісту галогенід-іонів в системі KHal/П-Бент(Д) (KHal = KCl *(рис. 5.11 а)*; KBr *(рис. 5.11 б)*; KI *(рис. 5.11 в)* $C_{KHal}\cdot10^4$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 1,0; 4 – 1,5; 5 – 2,0; 6 – 3,0 ($C^{п}_{O_3}$ = 100 мг/м^3; U = 4,2 см/с; $m_к$ = 10 г)

Таблиця 5.7

Вплив концентрації галогенід-іонів у складі композиції KHal/П-Бент(Д) (Hal = Cl^-, Br^-, I^-) на кінетичні та стехіометричні параметри реакції розкладання озону ($C^{п}_{O_3}$ = 100 мг/м^3; U = 4,2 см/с; $m_к$ = 10 г)

$C_{KHal}\cdot10^4$, моль/г	τ_0, хв	$\tau_{1/2}$, хв	$k_{1/2}\cdot10^4$, c^{-1}	$Q_{1/2}\cdot10^5$, моль O_3
0	-	-	-	1,0*
KCl/П-Бент(Д)				
0,1	-	6	19,2	3,1*
1,0	-	18	6,4	6,3*
1,5	-	12	9,6	4,8*
2,0	-	5	23,0	2,4*
3,0	-	-	-	0,4*
KBr/П-Бент(Д)				
0,1	5	50	2,3	6,6
1,0	20	80	1,4	10,7
1,5	20	100	1,2	13,4
2,0	20	120	1,0	16,1
3,0	20	420	0,3	54,5
KI/П-Бент(Д)				
0,1	50	120	1,0	20,2
1,0	50	140	0,8	23,1
1,5	70	160	0,7	27,3
2,0	80	190	0,6	32,5
3,0	120	240	0,5	41,0

* - значення Q на кінець реакції

При варіюванні C_{KBr} у складі композиції KBr/П-Бент *(рис. 5.11 б)* кінетичні та стехіометричні параметри розкладання озону змінюються наступним чином: τ_0 зростає, але при $C_{KBr} \geq 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/г залишається сталою величиною; $\tau_{1/2}$ зростає, а $k_{1/2}$ відповідно убуває; із збільшенням C_{KBr} в 30 разів кількість озону, що прореагувала $Q_{1/2}$, збільшується практично в 8,5 рази (табл. 5.7), що вказує на складний перебіг реакції озону з бромід-іоном. При нанесенні на природний бентоніт йодиду калію *(рис. 5.11 в)* кінетичні та стехіометричні параметри реакції значно зростають відносно попередніх композицій.

На рис. 5.12 для порівняння представлені залежності $C^{к}_{O_3}$ у часі при C_{KHal} = $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/г у складі композицій KHal/П-Бент(Д). Встановлено, що активність даних композицій зростає в ряді KCl < KBr < KI, що обумовлено посиленням відновних властивостей галогенід-іонів.

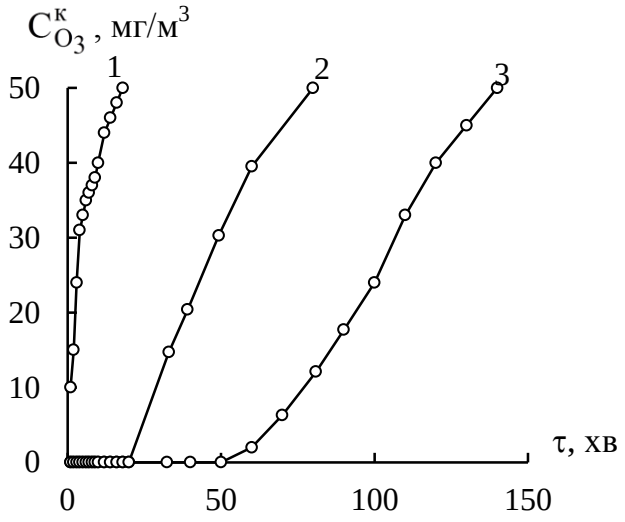


Рис. 5.12. Зміна $C^{к}_{O_3}$ у часі в реакції розкладання озону композиціями KHal/П-Бент(Д) 1 – KCl; 2 – KBr; 3 – KI (C_{KHal} = $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C^{п}_{O_3}$ = 100 мг/м^3; U = 4,2 см/с; $m_к$ = 10 г)

Композиція $Cu(NO_3)_2$-KBr/П-Бент(Д). На рис. 5.13 представлені кінетичні криві зміни $C^{к}_{O_3}$ у часі в реакції розкладання озону при варіюванні у системі $Cu(NO_3)_2$-KBr/П-Бент(Д) концентрації $Cu(NO_3)_2$ від $0{,}29 \cdot 10^{-5}$ до $5{,}90 \cdot 10^{-5}$ моль/г. Кінетичні та розрахункові дані (табл. 5.8) вказують на те, що в присутності бромід-іонів купрум(II) гальмує розкладання озону: параметри τ_0, $\tau_{1/2}$ та $Q_{1/2}$ зменшуються при $C_{Cu(II)} > 0{,}59 \cdot 10^{-5}$ моль/г.

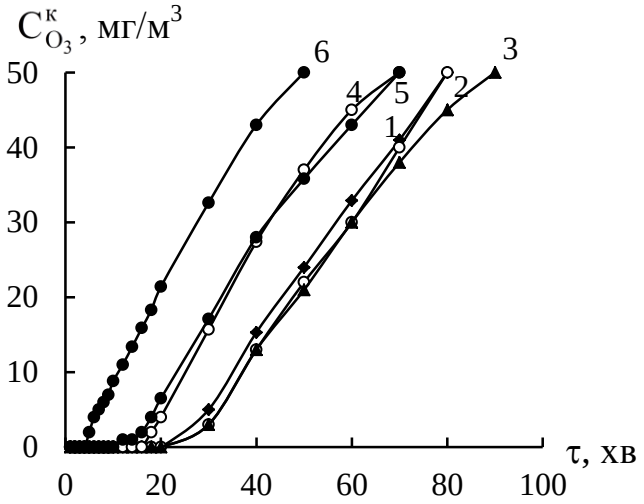


Рис. 5.13. Зміна $C^{к}_{O_3}$ у часі в реакції розкладання озону при варіюванні вмісту нітрату купруму(II) у складі композиції Cu(II)-KBr/П-Бент(Д) $C_{Cu(II)}\cdot10^5$, моль/г : 1 – 0; 2 – 0,29; 3 – 0,59; 4 – 1,17; 5– 2,90; 6 – 5,90 (C_{KBr} = $1{,}0\cdot10^{-4}$ моль/г; $C^{п}_{O_3}$ = 100 мг/м^3; U = 4,2 см/с; $m_к$ = 10 г)

Таблиця 5.8

Вплив концентрації Cu(II) у складі композиції Cu(II)-KBr/П-Бент(Д) на кінетичні та стехіометричні параметри реакції розкладання озону (C_{KBr} = $1{,}0\cdot10^{-4}$ моль/г; $C^{п}_{O_3}$ = 100 мг/м^3; U = 4,2 см/с; $m_к$ = 10 г)

$C_{Cu(II)}\cdot10^5$, моль/г	τ_0, хв	$\tau_{1/2}$, хв	$k_{1/2}\cdot10^4$, с$^{-1}$	$Q_{1/2}\cdot10^5$, моль O_3
0	20	80	1,4	10,7
0,29	20	80	1,4	12,2
0,59	20	90	1,3	13,5
1,17	16	70	1,6	10,0
2,90	10	70	1,6	9,8
5,90	4	50	2,3	6,4

Композиція K_2PdCl_4-KBr/П-Бент(Д). Отримані нами результати (рис. 5.14; табл. 5.9) свідчать про те, що в присутності Br^--іонів зі збільшенням вмісту Pd(II) параметри реакції τ_0, $\tau_{1/2}$ і $Q_{1/2}$ приймають максимальні значення за умови $C_{Pd(II)}$ = $1{,}02\cdot10^{-5}$ моль/г. Далі вони зменшуються, але залишаються вищими, відносно зразка, який містить тільки бромід-іони. Коефіцієнт $n_{Pd(II)} = \frac{Q_{1/2}}{Q_т}$ із зростанням $C_{Pd(II)}$ від $0{,}30\cdot10^{-5}$ до $2{,}72\cdot10^{-5}$ моль/г змінюється з 6 до 0,6.

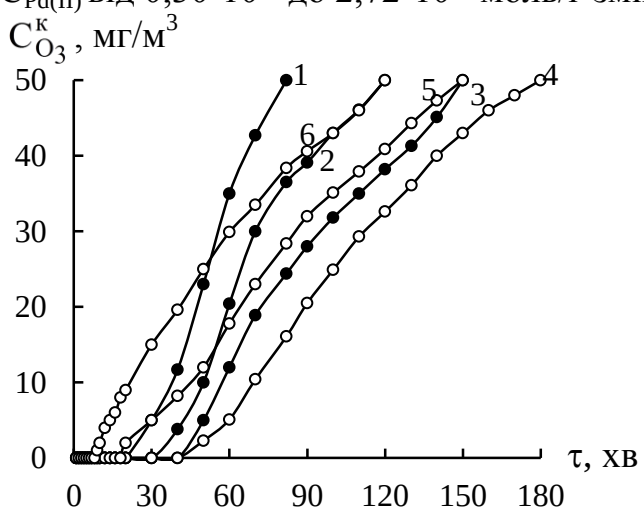


Рис. 5.14. Зміна $C^{к}_{O_3}$ у часі в реакції розкладання озону при варіюванні вмісту паладію(II) у складі композиції Pd(II)-KBr/П-Бент(Д) $C_{Pd(II)}\cdot10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,30; 3 – 0,68; 4 – 1,02; 5 – 1,36; 6 – 2,72 (C_{KBr} = $1{,}0\cdot10^{-4}$ моль/г; $C^{п}_{O_3}$ = 100 мг/м^3; U = 4,2 см/с; $m_к$ = 10 г)

Таблиця 5.9

Вплив концентрації Pd(II) у складі композиції Pd(II)-KBr/П-Бент(Д) на кінетичні та стехіометричні параметри реакції розкладання озону (C_{KBr} =1,0·10^{-4} моль/г; $C^{к}_{O_3}$ = 100 мг/м^3; U = 4,2 см/с; $m_к$ = 10 г)

$C_{Pd(II)}\cdot 10^5$, моль/г	τ_0, хв	$\tau_{1/2}$, хв	$k_{1/2}\cdot 10^4$, с$^{-1}$	$Q_{1/2}\cdot 10^5$, моль O_3
0	20	80	1,4	10,7
0,30	30	120	1,0	18,0
0,68	40	150	0,8	23,1
1,02	40	180	0,6	27,8
1,36	18	130	0,9	22,1
2,72	8	120	1,0	16,6

Композиція K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KHal/П-Бент(Д). Галогенід-іони утворюють більш стійкі комплекси з паладієм(II) (табл. 1.6), а йодид-іони здатні відновлювати Cu(II) до Cu(I) ($\varphi_{I_2/2I^-}$ = 0,54 В), тому важливо порівняти вплив природи галогенід-іону на кінетику розкладання озону в присутності K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KHal/П-Бент(Д)-композиції. Встановлено (рис. 5.15, табл. 5.10), що через перелічені причини найбільшу активність виявляє система, що містить бромід-іони. Аналогічний ефект бромід-іонів виявлено у разі окиснення CO.

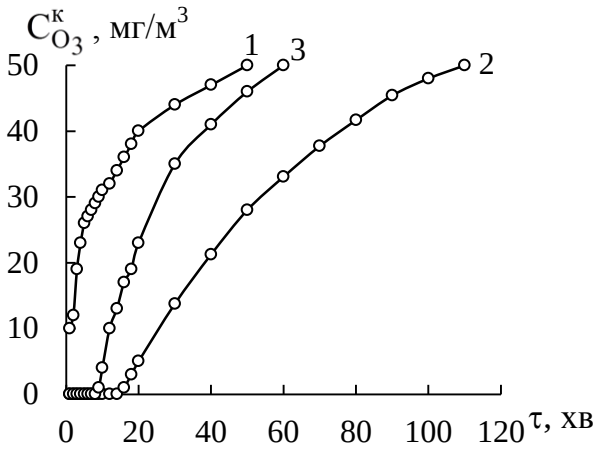


Рис. 5.15. Зміна $C^{к}_{O_3}$ у часі в реакції розкладання озону композиціями Pd(II)-Cu(II)-KHal/П-Бент(Д) KHal/П-Бент(Д):1 – KCl; 2 – KBr; 3 – KI ($C_{Pd(II)}$ = 1,02·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$ = 0,59·10^{-5}; C_{KHal} = 1,0·10^{-4} моль/г; $C^{п}_{O_3}$ = 100 мг/м^3; U = 4,2 см/с; $m_к$ = 10 г)

Таблиця 5.10

Вплив природи лігандів у складі композиції Pd(II)-Cu(II)-KHal/П-Бент(Д) (Hal = Cl^-, Br^-, I^-) на кінетичні і стехіометричні параметри реакції розкладання озону ($C_{Pd(II)}$ = 1,02·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$ = 0,59·10^{-5}; C_{KHal} = 1,0·10^{-4} моль/г)

Композиція	τ_0, хв	$\tau_{1/2}$, хв	$k_{1/2}\cdot 10^4$, с$^{-1}$	$Q_{1/2}\cdot 10^5$, моль O_3
Pd(II)-Cu(II)-KCl/П-Бент(Д)	-	50	2,3	5,4
Pd(II)-Cu(II)-KBr/П-Бент(Д)	14	110	1,0	15,1
Pd(II)-Cu(II)-KI/ П-Бент(Д)	8	60	1,9	7,6

На рис. 5.16 представлені кінетичні криві, отримані при розкладанні озону біметальною композицією Pd(II)-Cu(II)-KBr/П-Бент(Д), при варіюванні паладію(II) від $0{,}30\cdot10^{-5}$ до $2{,}72\cdot10^{-5}$ моль/г за умови $C_{Cu(II)} = 0{,}59\cdot10^{-5}$ моль/г і $C_{KBr} = 1{,}0\cdot10^{-4}$ моль/г.

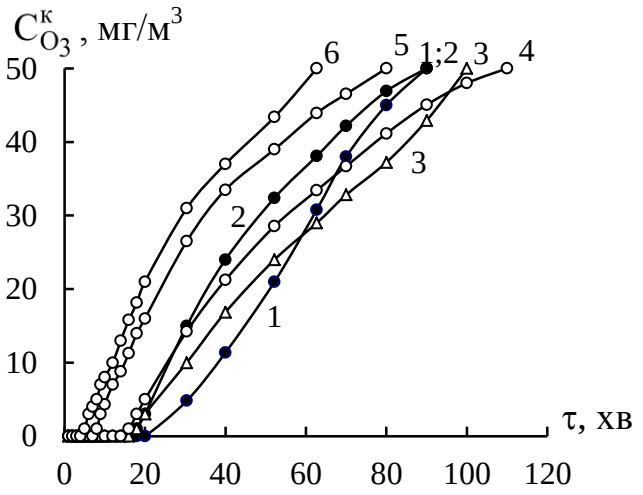


Рис. 5.16. Зміна $C^{к}_{O_3}$ у часі в реакції розкладання озону при варіюванні вмісту паладію(II) у складі композиції Pd(II)-Cu(II)-KBr/П-Бент(Д) $C_{Pd(II)}\cdot10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,30; 3 – 0,68; 4 – 1,02; 5 – 1,36; 6 – 2,72 ($C_{Cu(II)} = 0{,}59\cdot10^{-5}$; $C_{KBr} = 1{,}0\cdot10^{-4}$ моль/г; $C^{п}_{O_3} = 100$ мг/м^3; U = 4,2 см/с; $m_к = 10$ г)

Таблиця 5.11

Вплив концентрації Pd(II) у складі композиції Pd(II)-Cu(II)-KBr/П-Бент(Д) на кінетичні та стехіометричні параметри реакції розкладання озону ($C_{Cu(II)} = 0{,}59\cdot10^{-5}$; $C_{KBr} = 1{,}0\cdot10^{-4}$ моль/г; $C^{к}_{O_3} = 100$ мг/м^3; U = 4,2 см/с; $m_к = 10$ г)

$C_{Pd(II)}\cdot10^5$, моль/г	τ_0, хв	$\tau_{1/2}$, хв	$k_{1/2}\cdot10^4$, с$^{-1}$	$Q_{1/2}\cdot10^5$, моль O_3
0	20	90	1,3	13,5
0,30	16	90	1,2	12,5
0,68	16	100	1,1	14,6
1,02	14	110	1,0	15,1
1,36	7	80	1,4	10,5
2,72	4	60	1,9	7,8

Особливістю каталітичних реакцій розкладання озону є те, що, як правило, вони здійснюються за радикально-ланцюговим механізмом [151, 152, 161, 164]. При цьому найбільш ефективними композиціями є комплексні сполуки d-металів [145]. У разі використання двох металокомплексних сполук можливо прояв синергічної, адитивної або інгібуючої дії. Для реакцій розкладання озону вказані ефекти мало вивчені, хоча відомо, що для деяких металів і оксидів металів такі явища спостерігаються [161]. Аналіз кінетичних даних (рис. 5.16, табл. 5.11) показав, що для біметальної Pd(II)-Cu(II) та монометальної Pd(II)-композицій в

присутності бромід-іонів характер зміни параметрів τ_0, $\tau_{1/2}$, $k_{1/2}$ та $Q_{1/2}$ залежно від вмісту Pd(II) однаковий, але у разі біметальної композиції значення вказаних параметрів менші: гальмуючий ефект Cu(II) виявляється і в присутності паладію(II).

На рис. 5.17 представлені кінетичні криві зміни кінцевої концентрації озону у часі за умови варіювання в системі Pd(II)-Cu(II)-KBr/П-Бент(Д) вмісту нітрату купруму від $0{,}29\cdot10^{-5}$ до $5{,}90\cdot10^{-5}$ моль/г при сталих $C_{Pd(II)} = 1{,}02\cdot10^{-5}$ моль/г і $C_{KBr} = 1{,}0\cdot10^{-4}$ моль/г. Видно, що при введенні в склад композиції іонів купруму(II) зменшуються параметри реакції (τ_0, $\tau_{1/2}$, $Q_{1/2}$) (табл. 5.12), що корелює з попереднім висновком про інгібуючу дію купруму(II).

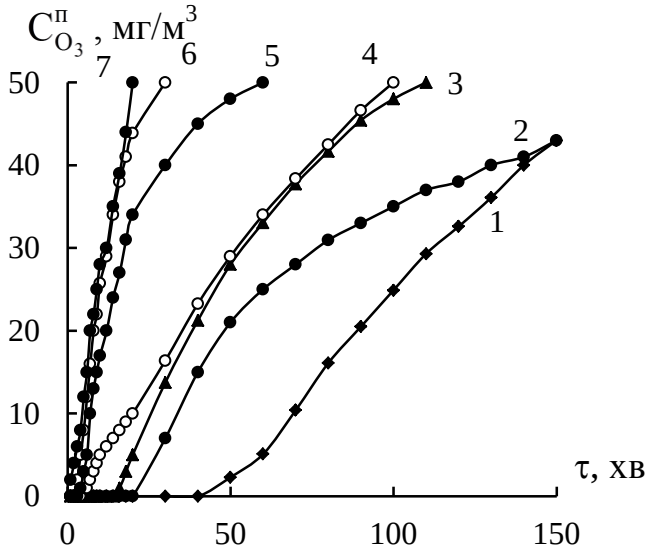


Рис. 5.17. Зміна $C^{к}_{O_3}$ у часі в реакції розкладання озону при варіюванні вмісту купруму(II) у складі композиції Pd(II)-Cu(II)-KBr/П-Бент(Д) $C_{Cu(II)}\cdot10^5$, моль/г : 1 – 0; 2 – 0,29; 3 – 0,59; 4 – 1,17; 5 – 2,00; 6 – 2,90; 7 – 5,90 ($C_{Pd(II)} = 1{,}02\cdot10^{-5}$ моль/г; $C_{KBr} = 1{,}0\cdot10^{-4}$ моль/г; $C^{п}_{O_3}$ = 100 мг/м^3; U = 4,2 см/с; $m_к$ = 10 г)

Таблиця 5.12

Вплив концентрації Cu(II) у складі композиції Pd(II)-Cu(II)-KBr/П-Бент(Д) на кінетичні та стехіометричні параметри реакції розкладання озону ($C_{Pd(II)} = 1{,}02\cdot10^{-5}$; $C_{KBr} = 1{,}0\cdot10^{-4}$ моль/г; $C^{к}_{O_3}$ = 100 мг/м^3; $m_к$ = 10 г)

$C_{Cu(II)}\cdot10^5$, моль/г	τ_0, хв	$\tau_{1/2}$, хв	$k_{1/2}\cdot10^4$, с$^{-1}$	$Q_{1/2}\cdot10^5$, моль O_3
0	40	180	0,6	27,8
0,29	20	180	0,6	25,1
0,59	14	110	1,0	15,1
1,17	4	100	1,2	13,7
2,00	3	60	1,9	7,1
2,90	2	30	3,8	3,4
5,90	-	20	5,7	2,7

На рис. 5.18 представлені кінетичні криві зміни кінцевої концентрації озону у часі за умови варіювання в системі Pd(II)-Cu(II)-KBr/П-Бент(Д) вмісту калію броміду від $0{,}1\cdot10^{-4}$ до $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/г при сталих $C_{Pd(II)} = 1{,}02\cdot10^{-5}$ моль/г і $C_{Cu(II)} = 0{,}59\cdot10^{-5}$ моль/г. Видно, що зі збільшенням концентрації бромід-іонів активність Pd(II)-Cu(II)-KBr/П-Бент(Д) композиції значно зростає, а за умови $C_{KBr} = 3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/г встановлюється стаціонарний режим. Кінетика та параметри реакції τ_0, $\tau_{1/2}$ і $Q_{1/2}$ (табл. 5.13) свідчать про залежність каталітичної активності зразку від співвідношення реагуючих речовин.

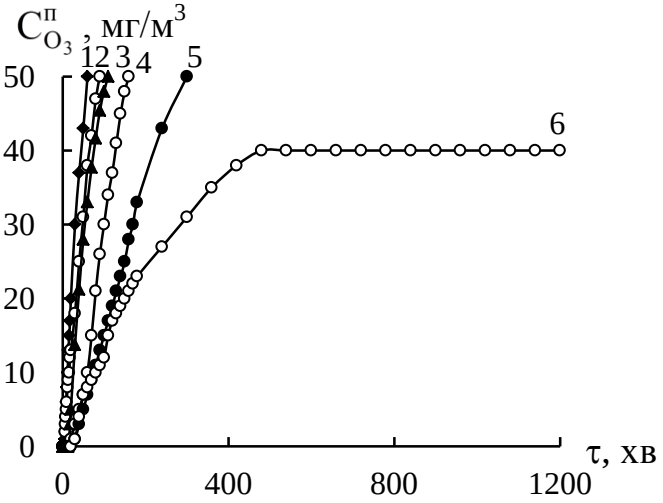


Рис. 5.18. Зміна $C^{к}_{O_3}$ у часі в реакції розкладання озону при варіюванні вмісту KBr у складі композиції Pd(II)-Cu(II)-KBr/П-Бент(Д) $C_{KBr}\cdot10^4$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 1,0; 4 – 1,5; 5 – 2,0; 6 –3,0 ($C_{Pd(II)} = 1{,}02\cdot10^{-5}$ моль/г; $C_{Cu(II)} = 0{,}59\cdot10^{-5}$ моль/г; $C^{к}_{O_3} = 100$ мг/м^3; U = 4,2 см/с; t = 20 ^oC; $m_к = 10$ г)

Таблиця 5.13

Вплив концентрації KBr у складі композиції Pd(II)-Cu(II)-KBr/П-Бент(Д) на кінетичні та стехіометричні параметри реакції розкладання озону ($C_{Pd(II)} = 1{,}02\cdot10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 0{,}59\cdot10^{-5}$ моль/г; $C^{к}_{O_3} = 100$ мг/м^3; $m_к = 10$ г)

$C_{KBr}\cdot10^4$, моль/г	τ_0, хв	$\tau_{1/2}$, хв	$C^{к}_{O_3}$, мг/м^3	$k_{1/2}\cdot10^4$, с$^{-1}$	$Q_{1/2}\cdot10^4$, моль O_3
0	4	60	50	1,9	0,8
0,1	5	90	50	1,3	1,2
1,0	14	110	50	1,0	1,5
1,5	18	160	50	0,7	2,4
2,0	20	300	50	0,4	4,1
3,0	20	-	40	-	17,0*

* - значення Q на кінець реакції

Наступні досліди по варіюванню Pd(II) (рис. 5.19) та Cu(II) (рис. 5.20) (табл. 5.14) за умови $C_{Br^-} = 3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/г (встановлення стаціонарного режиму розкладання озону) підтверджують наявність синергічного ефекту тільки при певному співвідношенні Pd(II) та Cu(II).

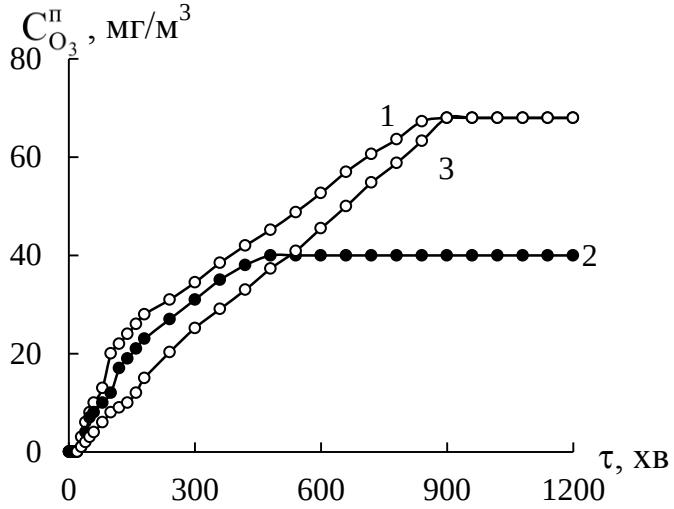


Рис. 5.19. Зміна $C^{к}_{O_3}$ у часі в реакції розкладання озону при варіюванні вмісту паладію(II) у складі композиції Pd(II)-Cu(II)-KBr/П-Бент(Д) $C_{Pd(II)}\cdot10^5$, моль/г: 1 – 0,30; 2 – 1,02; 3 – 2,72 ($C_{Cu(II)}$ = $0{,}59\cdot10^{-5}$ моль/г; C_{KBr} = $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/г; $C^{п}_{O_3}$ = 100 мг/м^3; U = 4,2 см/с; $m_к$ = 10 г)

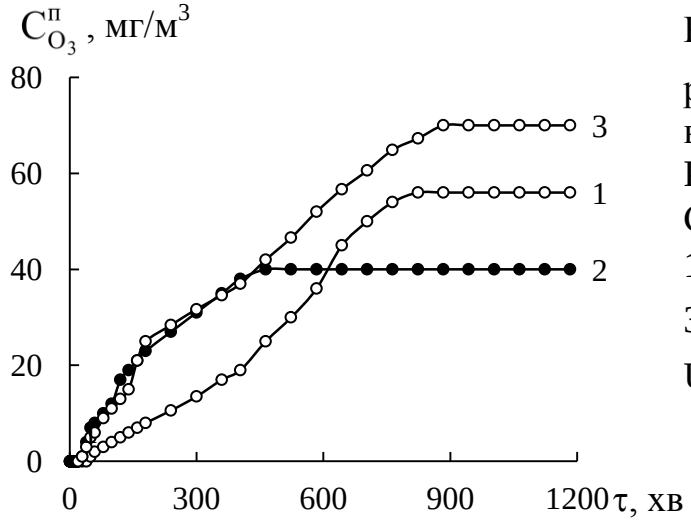


Рис. 5.20. Зміна $C^{к}_{O_3}$ у часі в реакції розкладання озону при варіюванні вмісту купруму(II) у складі композиції Pd(II)-Cu(II)-KBr/П-Бент(Д) $C_{Cu(II)}\cdot10^5$, моль/г : 1 – 0,29; 2 – 0,59; 3 – 1,17 ($C_{Pd(II)}$ = $1{,}02\cdot10^{-5}$ моль/г; C_{KBr} = $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/г; $C^{к}_{O_3}$ = 100 мг/м^3; U = 4,2 см/с; $m_к$ = 10 г)

Таблиця 5.14

Вплив $C_{Pd(II)}$ і $C_{Cu(II)}$ у складі композиції K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/П-Бент(Д) на кінетичні та стехіометричні параметри реакції розкладання озону (C_{KBr} = $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/г; $C^{к}_{O_3}$ = 100 мг/м^3; U = 4,2 см/с; $m_к$ = 10 г)

$C_{M(II)}\cdot10^5$, моль/г	τ_0, хв	$\tau_{1/2}$, хв	$C^{к}_{O_3}$, мг/м^3	η, %	$k_{1/2}\cdot10^4$, с$^{-1}$	$Q_{досл}\cdot10^4$, моль O_3
$C_{M(II)} = C_{Pd(II)}$; $C_{Cu(II)} = 0{,}59\cdot10^5$ моль/г						
0,30	20	540	68	32	0,21	12,0
1,02	20	-	40	60	-	17,0
2,72	20	660	68	32	0,17	13,0
$C_{M(II)} = C_{Cu(II)}$; $C_{Pd(II)} = 1{,}02\cdot10^5$ моль/г						
0,29	20	700	56	44	0,16	15,0
0,59	20	-	40	60	-	17,0
1,17	20	580	70	30	0,19	12,0

Результати попередніх досліджень показали, що кінетика розкладання озону біметальними композиціями залежить від співвідношення Pd(II), Cu(II) та Br^--іонів. Для кожного випадку варіювали початкову концентрацію озону від 100 до 400 мг/м^3 ($2{,}1\cdot10^{-6}$ – $8{,}3\cdot10^{-6}$ моль/л). Рис. 5.21 демонструє кінетику розкладання озону композицією K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/П-Бент(Д) (I), в якій співвідношення компонентів таке саме, як в композиції для окиснення монооксиду карбону. Кінетичні залежності зміни швидкості реакції у часі вказують на те, що розкладання озону відбувається без встановлення стаціонарного перебігу реакції, швидкість реакції зменшується і через деякий час W → 0. Результати аналізу отриманих даних відображені в табл. 5.15.

У разі каталітичних композицій (II) (рис. 5.22) із меншим вмістом Pd(II) і Cu(II) та більшим вмістом KBr отримали аналогічний ефект – стаціонарний режим не встановлюється, але на початку реакції на кінетичних кривих з'являються ділянки, на яких концентрація озону не визначається, а їх тривалість (τ_0) скорочується із зростанням $C^{п}_{O_3}$ (табл. 5.15), через що можливим є розрахунок тільки $W_п$ та $k_{1/2}$ (табл. 5.15). Звертаємо увагу на зростання показника $\tau_{1/2}$ по відношенню до композиції I, тобто розкладання озону композицією II відбувається по декільком маршрутам, що призводить до зростання кількості озону, що прореагувала ($Q_{досл}$).

Профілі кінетичних кривих розкладання озону композицією (III) (рис.5.23) (за вмістом Pd(II) і Cu(II) така, як композиція II, але з більшим вмістом KBr (C_{KBr} = $3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/г) відрізняються від двох попередніх експериментальних серій: через деякий час в реакційній системі спостерігається стаціонарний режим розкладання озону. З даних табл. 5.15, видно, що зі зростанням початкової концентрації озону в ОПС $W_п$ зростає прямо пропорційно, значення константи k_1 для композицій I практично не залежить від $C^{п}_{O_3}$, що підтверджує перший порядок реакції по озону на початковому етапі. Звертає увагу, зменшення часу напівперетворення озону ($\tau_{1/2}$) зі збільшенням концентрації озону та, відповідно, зростання константи швидкості $k_{1/2}$, розрахованої за величиною $\tau_{1/2}$.

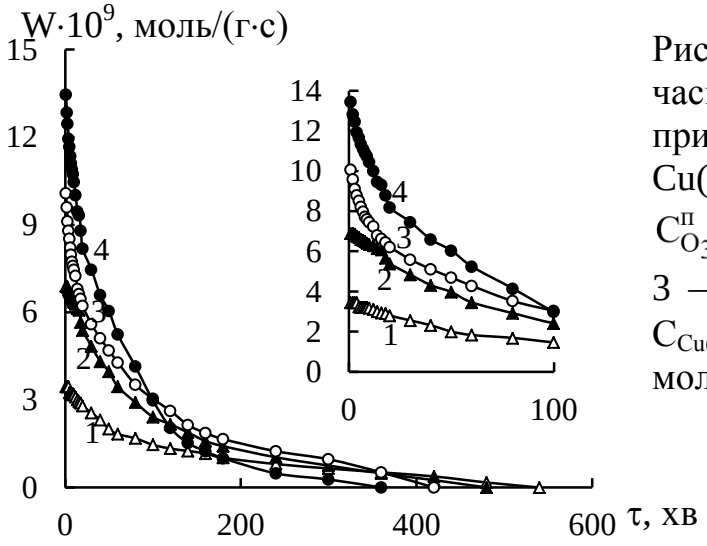


Рис. 5.21. Зміна швидкості реакції у часі при розкладанні озону в присутності композицій K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/П-Бент(Д) при різних $C^{п}_{O_3}$ (мг/м^3) в ОПС: 1 – 100; 2 – 200; 3 – 300; 4 – 400 ($C_{Pd(II)}$ = 2,72·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$ = 2,90·10^{-5}; C_{KBr} = 1,0·10^{-4} моль/г; U = 4,2 см/с; $m_к$ = 10 г).

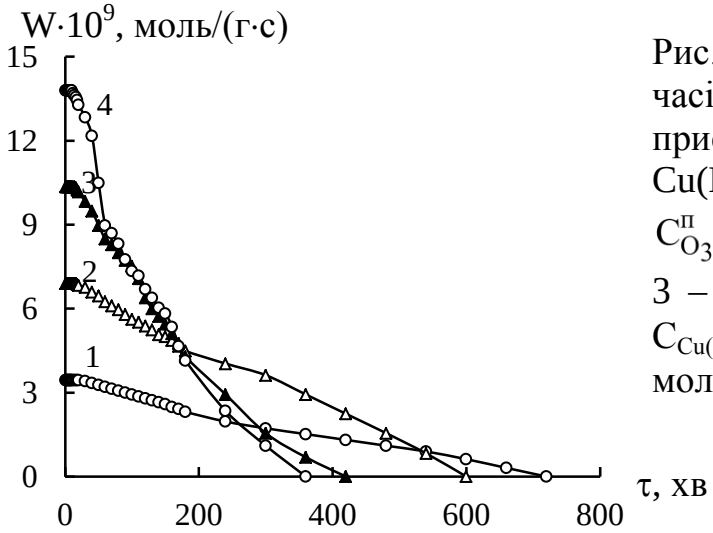


Рис. 5.22. Зміна швидкості реакції у часі при розкладанні озону в присутності композицій K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/П-Бент(Д) при різних $C^{п}_{O_3}$ (мг/м^3) в ОПС: 1 – 100; 2 – 200; 3 – 300; 4 – 400 ($C_{Pd(II)}$ = 1,02·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$ = 0,59·10^{-5}; C_{KBr} = 2,0·10^{-4} моль/г; U = 4,2 см/с; $m_к$ = 10 г).

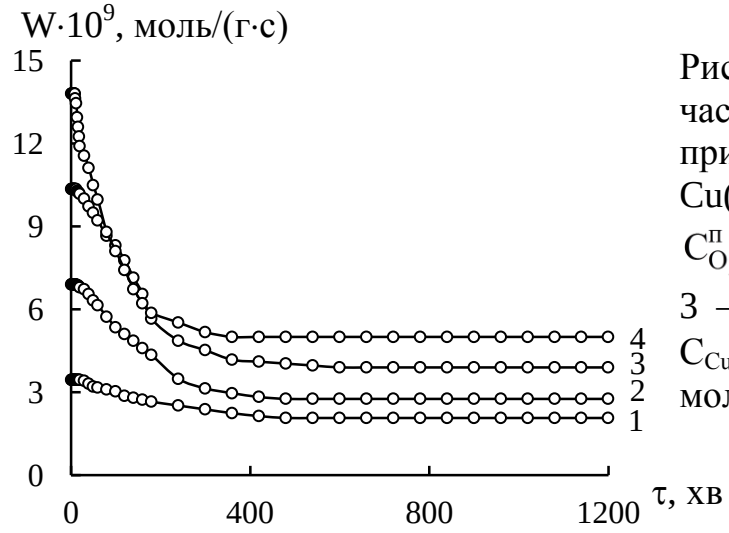


Рис. 5.23. Зміна швидкості реакції у часі при розкладанні озону в присутності композицій K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/П-Бент(Д) при різних $C^{п}_{O_3}$ (мг/м^3) в ОПС: 1 – 100; 2 – 200; 3 – 300; 4 – 400 ($C_{Pd(II)}$ = 1,02·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$ = 0,59·10^{-5}; C_{KBr} = 3,0·10^{-4} моль/г; U = 4,2 см/с; $m_к$ = 10 г).

Таблиця 5.15

Вплив $C^{п}_{O_3}$ на кінетичні та стехіометричні параметри реакції розкладання озону композиціями K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/П-Бент(Д) при різному співвідношенні в них компонентів
(U = 4,2 см/с; $d_з$ = 0,75 мм; $m_к$ = 10 г)

$C^{п}_{O_3}$, мг/м^3	$W_п \cdot 10^9$, моль/(г·с)	$W_{ст} \cdot 10^9$, моль/(г·с)	$k_1 \cdot 10^3$, с$^{-1}$	τ_0, хв	$\tau_{1/2}$, хв	$k_{1/2} \cdot 10^4$, с$^{-1}$	$Q_{досл} \cdot 10^4$, моль O_3
Композиція I K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/П-Бент(Д) **$C_{Pd(II)}$ = 2,72·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$ = 2,90·10^{-5}; C_{KBr} = 1,0·10^{-4} моль/г**							
100	3,5	-	3,2	4	60	1,9	2,5
200	6,9	-	3,3	2	60	1,9	3,8
300	10,1	-	3,3	-	50	2,3	4,4
400	13,5	-	3,4	-	40	2,9	4,1
Композиція II K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/П-Бент(Д) **$C_{Pd(II)}$ = 1,02·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$ = 0,59·10^{-5}; C_{KBr} = 2,0·10^{-4} моль/г**							
100	3,5	-	-	20	300	0,4	6,2
200	6,9	-	-	16	300	0,4	10,9
300	10,4	-	-	14	240	0,5	9,2
400	13,8	-	-	10	120	1,0	9,5
Композиція III K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/П-Бент(Д) **$C_{Pd(II)}$ = 1,02·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$ = 0,59·10^{-5}; C_{KBr} = 3,0·10^{-4} моль/г**							
100	3,5	2,1	-	20	-	-	17,0
200	6,9	2,8	-	14	240	0,5	22,7
300	10,4	3,9	-	12	210	0,6	32,5
400	13,8	5,0	-	9	140	0,8	39,1

Крім того, значення $k_{1/2} < k_1$, що свідчить про перебіг реакції розкладання озону за радикально-ланцюговим механізмом. У разі композиції III зі збільшенням $C^{п}_{O_3}$ пропорційне зростання $W_{ст}$ не спостерігається, що також вказує на радикально-ланцюговий механізм реакції.

Таким чином, на відміну від реакції окиснення монооксиду карбону киснем, в реакції розкладання озону беруть участь усі компоненти, що входять до складу композиції, а саме K_2PdCl_4, $Cu(NO_3)_2$ і KBr. Більш того, носій також безпосередньо розкладає озон і тим самим ініціює цей процес. За умови обраних співвідношень компонентів купрум(II) виявляє гальмуючу дію. Максимальну

активність виявляє біметальна композиція Pd(II)-Cu(II)-KBr/П-Бент(Д) за умови $C_{Pd(II)} = 1{,}02\cdot10^{-5}$, $C_{Cu(II)} = 0{,}59\cdot10^{-4}$ моль/г і $C_{KBr} = 3{,}0\cdot10^{-4}$ моль/г.

5.4. Закономірності низькотемпературного окиснення діоксиду сульфуру в присутності комплексів паладію(II) і купруму(II), закріплених на природному бентоніті

Незважаючи на те, що застосування природних сорбентів [171, 172], у тому числі, природного бентоніту [197, 198], для очистки повітря від діоксиду сульфуру, вважається перспективним, однак, через їх низьку поглинальну здатність, актуальним є питання модифікування природного бентоніту іонами перехідних металів, які при певних умовах здатні виконувати функцію каталізаторів в реакції окиснення SO_2 киснем у присутності парів води:

$$2SO_2 + O_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4 \qquad (5.6)$$

У цьому розділі показана принципова можливість використання Pd(II)-Cu(II)-композицій, закріплених на П-Бент(Д), для окиснення діоксиду сульфуру киснем повітря.

Вибір прекурсорів Cu(II). Виходячи із механізму окиснення SO_2 (розділ 1.2.3.3) [188, 189], треба було очікувати суттєвий вплив природи аніону в складі солі купруму(II) на кінетику реакції (5.6) В якості прекурсорів купруму(II) були обрані $Cu(NO_3)_2$ (входить до каталітичних композицій для окиснення CO та розкладання O_3), $CuSO_4$ та $CuCl_2$. На рис. 5.24 представлені кінетичні залежності зміни $C^{к}_{SO_2}$ у часі в присутності вихідного зразка П-Бент(Д) *(крива 1)* та композицій на основі солей Cu(II) *(криві 2 – 4).* З наведених даних видно, що природний бентоніт безпосередньо поглинає SO_2 і кінетична крива зміни $C^{к}_{SO_2}$ має характерний вигляд: на протязі 10 хв. діоксид сульфуру не визначається, потім через 15 хв. досягає $ГПК_{SO_2}$ (10 мг/м^3), далі тільки через 160 хв. $C^{к}_{SO_2} = C^{п}_{SO_2}$. Закріплення солей купруму(II) впливає на кінетику поглинання SO_2 і тільки в присутності $CuCl_2$ захисні властивості (τ_0, $\tau_{ГПК}$) та адсорбційні параметри процесу

кращі, ніж у носія П-Бент(Д) (табл. 5.16). За умови C_{CuCl_2} = 29,0·10^{-5} моль/г ці параметри значно зростають.

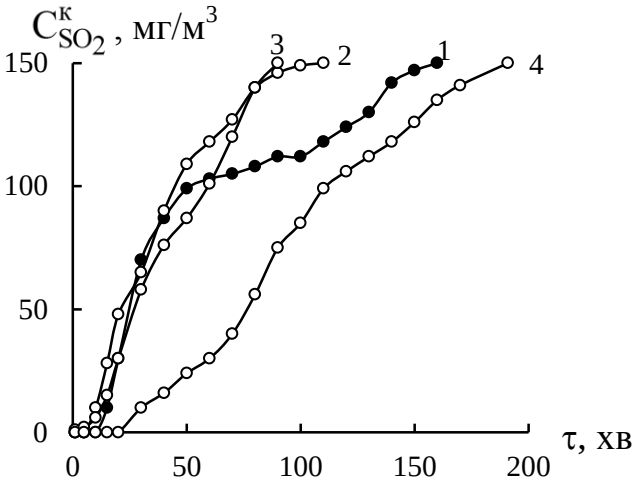


Рис. 5.24. Зміна $C^{к}_{SO_2}$ у часі при окиснення діоксиду сульфуру в присутності композицій
1 – П-Бент(Д) ($\overline{S}$); 2 – $Cu(NO_3)_2/\overline{S}$; 3 – $CuSO_4/\overline{S}$; 4 – $CuCl_2/\overline{S}$
($C_{Cu(II)}$ = 11,7·10^{-5} моль/г; $C^{п}_{SO_2}$ = 150 мг/м^3; U = 4,2 см/с).

Таблиця 5.16

Вплив прекурсорів солей купруму(II) на адсорбційні та кінетичні параметри реакції окиснення SO_2 киснем повітря

($C_{Cu(II)}$ = 11,7·10^{-5} моль/г; $C^{п}_{SO_2}$ = 150 мг/м^3; U = 4,2 см/с; $m_к$ = 10 г)

$C_{Cu(II)}\cdot10^5$, моль/г	τ_0, хв	$\tau_{ГПК}$, хв	$Q_{досл}\cdot10^4$, моль SO_2	$\tau_{1/2}$, с	$k_{1/2}\cdot10^4$, с$^{-1}$
П-Бент(Д)					
0	10	15	1,11	1920	3,6
Композиція $Cu(NO_3)_2$/П-Бент(Д)					
11,7	5	10	0,61	1680	4,1
Композиція $CuSO_4$/П-Бент(Д)					
11,7	-	10	0,85	2400	2,9
Композиція $CuCl_2$/П-Бент(Д)					
11,7	20	30	1,99	5400	1,3
29,0	30	55	2,81	7200	1,0

Композиція K_2PdCl_4 /П-Бент(Д). На рис. 5.25 представлені кінетичні криві зміни $C^{к}_{SO_2}$ у часі у разі композицій K_2PdCl_4/П-Бент(Д), в яких вміст паладію(II) варіювали від 0,15·10^{-5} до 2,72·10^{-5} моль/г. Як видно, при $C_{Pd(II)} \geq$ 1,36·10^{-5} моль/г параметри τ_0 і $\tau_{ГПК}$ мають менші значення по відношенню до носія П-Бент(Д). Результати аналізу отриманих даних (табл. 5.17) приводять до наступних висновків. Час захисної дії (τ_0, $\tau_{ГПК}$) композицій K_2PdCl_4 /П-Бент(Д) не змінюється в межах $C_{Pd(II)}$ від 0,15·10^{-5} до 0,68·10^{-5} моль/г, хоча $Q_{досл}$ (SO_2) має максимальне

значення при $C_{Pd(II)}$ = 1,36·10^{-5} моль/г. При $C_{Pd(II)}$ = 2,72·10^{-5} моль/г діоксид сульфуру поглинається менш, ніж у разі носія П-Бент(Д). Кінетичний параметр $\tau_{1/2}$ показує, що при усіх концентраціях паладію(II), крім $C_{Pd(II)}$ = 2,72·10^{-5} моль/г, час досягнення 50 % перетворення SO_2 ($C^{к}_{SO_2} = 0{,}5C^{п}_{SO_2}$) більший, ніж у разі природного бентоніту. Такі складні кінетичні залежності обумовлені конкурентною взаємодією SO_2 з активними центрами носія та з паладієм(II) за реакціями (1.44), (1.45), а також конкуренція SO_2 і Pd(II) за активні центри природного бентоніту.

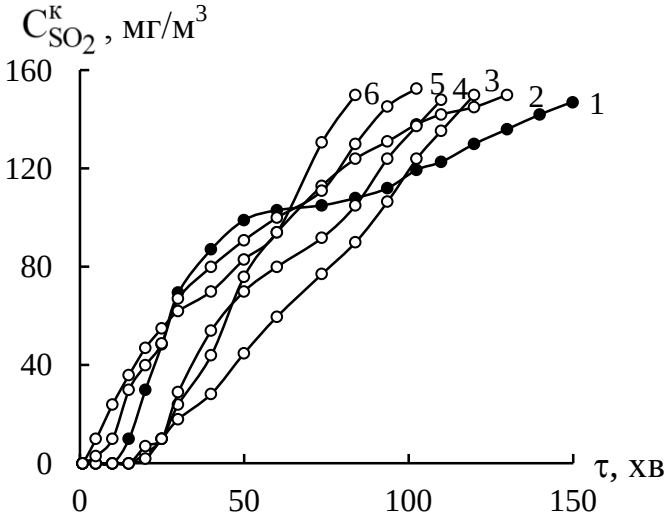


Рис. 5.25. Зміна $C^{к}_{SO_2}$ у часі при окисненні діоксиду сульфуру киснем в присутності композиції K_2PdCl_4/П-Бент(Д) при різному вмісті паладію(II): $C_{Pd(II)}\cdot10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,15; 3 – 0,34; 4 – 0,68; 5 – 1,36; 6 – 2,72 ($C^{п}_{SO_2}$ = 150 мг/м^3; U = 4,2 см/с).

Таблиця 5.17

Вплив $C_{Pd(II)}$ на адсорбційні та кінетичні параметри реакції окиснення SO_2 киснем повітря в присутності композиції K_2PdCl_4/П-Бент(Д) ($C^{п}_{SO_2}$ = 150 мг/м^3; U = 4,2 см/с; $m_к$ = 10 г)

$C_{Pd(II)}\cdot10^5$, моль/г	τ_0, хв	$\tau_{ГПК}$, хв	$Q_{досл}\cdot10^4$, моль SO_2	$\tau_{1/2}$, с	$k_{1/2}\cdot10^4$, с$^{-1}$
0	10	15	1,11	1920	3,6
0,15	15	25	1,08	3000	2,3
0,34	15	25	1,38	4200	1,6
0,68	15	25	1,16	3300	2,1
1,36	1	10	1,02	2100	3,3
2,72	1	5	0,75	1800	3,8

Композиція K_2PdCl_4-$CuCl_2$-KHal/П-Бент(Д). Як показано в розділі 1.2.3.3, деякі іони перехідних металів при певному співвідношенні в розчинах при

взаємодії з SO_2 виявляють синергічний ефект. Ми вперше встановили, що в реакції окиснення SO_2 закріплені на П-Бент(Д) Pd(II) і Cu(II) виявляють синергічний ефект при тих самих співвідношеннях, що і в реакціях окиснення CO; різниця в формі носія; в другому випадку це кислотно-модифікований бентоніт. Кінетичні результати (рис. 5.26) для П-Бент(Д) *(1)*, монометальних *(2, 3)* та біметальних композицій *(4)* чітко вказують на суттєву різницю як кінетичних, так і стехіометричних показників реакції (табл. 5.18).

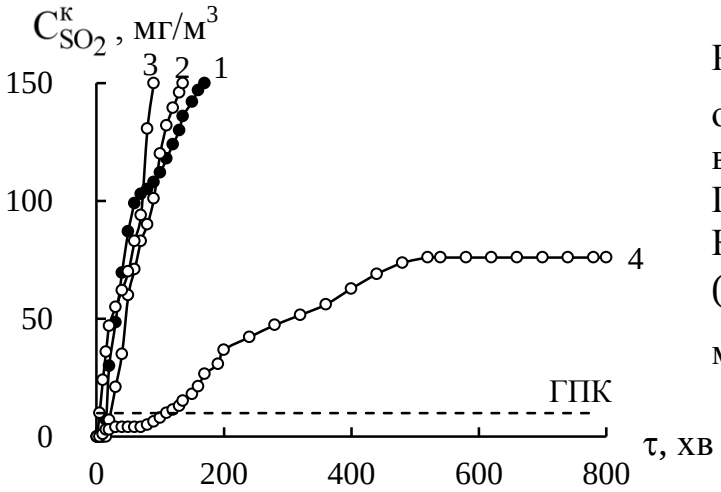


Рис. 5.26. Зміна $C^{к}_{SO_2}$ у часі при окисненні діоксиду сульфуру киснем в присутності композиції: 1 – П-Бент(Д) ($\overline{S}$); 2 – $CuCl_2/\overline{S}$; 3 – $K_2PdCl_4/\overline{S}$; 4 – K_2PdCl_4-$CuCl_2/\overline{S}$ (C_{CuCl_2}= 5,9·10^{-5}; $C_{K_2PdCl_4}$ = 2,72·10^{-5} моль/г, $C^{п}_{SO_2}$ = 150 мг/м^3).

Таблиця 5.18

Кінетичні та стехіометричні параметри окиснення діоксиду сульфуру киснем в присутності П-Бент(Д), моно- та біметальних Pd(II)-Cu(II)-композицій ($C_{K_2PdCl_4}$ = 2,72·10^{-5}; C_{CuCl_2} = 5,9·10^{-5} моль/г; $C^{п}_{SO_2}$ = 150 мг/м^3; U = 4,2 см/с)

Композиція	τ_0, хв	$\tau_{ГПК}$, хв	$Q_{досл}\cdot10^4$, моль SO_2	$C^{к}_{SO_2}$, мг/м^3	$\eta_{ст.}$, %
П-Бент(Д)	10	15	1,11	150	-
$CuCl_2$/П-Бент(Д)	15	25	1,58	150	-
K_2PdCl_4/П-Бент(Д)	1	5	0,75	150	-
K_2PdCl_4-$CuCl_2$/П-Бент(Д)	5	140	12,30*	76	49

* - значення Q на кінець реакції

У складі композиції K_2PdCl_4-$CuCl_2$/П-Бент(Д) варіювали вміст $CuCl_2$ від 1,2 ·10^{-5} до 29,0 ·10^{-5} моль/г при $C_{Pd(II)}$ = 2,72·10^{-5} моль/г (рис. 5.27*)*, а також вміст K_2PdCl_4 від 0,68 ·10^{-5} до 3,40 ·10^{-5} моль/г при $C_{Cu(II)}$ = 5,9 ·10^{-5} моль/г (рис. 5.28).

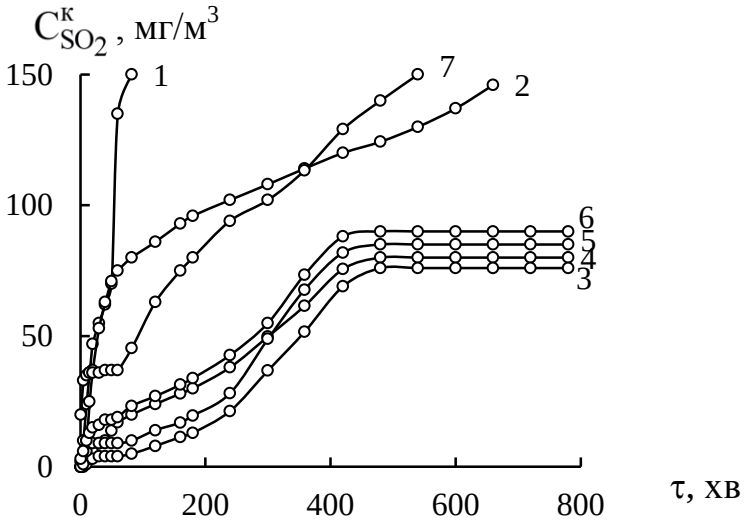


Рис. 5.27. Зміна $C^{к}_{SO_2}$ у часі при окисненні діоксиду сульфуру киснем в присутності композиції K_2PdCl_4-$CuCl_2$/П-Бент(Д) при різному вмісті купруму(II): $C_{CuCl_2}\cdot 10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 1,2; 3 – 2,9; 4 – 5,9; 5 – 11,7; 6 – 17,0; 7 – 29,0 ($C_{Pd(II)}$ = $2{,}72\cdot 10^5$ моль/г; $C^{п}_{SO_2}$ = 150 мг/м^3; U = 4,2 см/с).

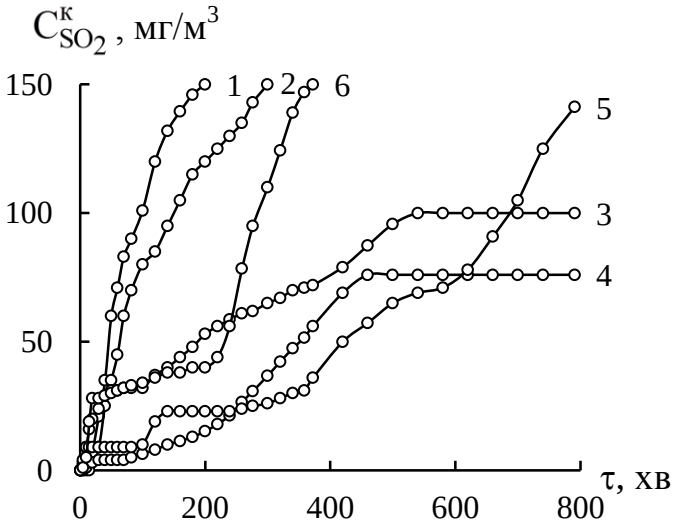


Рис. 5.28. Зміна $C^{к}_{SO_2}$ у часі при окисненні діоксиду сульфуру киснем в присутності композиції K_2PdCl_4-$CuCl_2$/П-Бент(Д) при різному вмісті паладію(II): $C_{Pd(II)}\cdot 10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,68; 3 – 1,36; 4 – 2,72; 5 – 3,05; 6 – 3,40 ($C_{Cu(II)}$ = $5{,}9\cdot 10^5$ моль/г; $C^{п}_{SO_2}$ = 150 мг/м^3; U = 4,2 см/с).

Приймаємо до уваги те, що варіювання співвідношення Pd(II) і Cu(II) суттєво впливає на здатність композиції здійснювати процес у стаціонарному режимі. Так, у першій серії експерименту за умови $C_{Cu(II)} \geq 2{,}9\ \cdot 10^{-5}$ моль/г (рис. 5.27) на кінетичних кривих з'являються стаціонарні ділянки, на яких $C^{к}_{SO_2}$ = const, а ступінь перетворення SO_2 (табл. 5.19) змінюється в межах 40 – 49 %. При $C_{Cu(II)}$ = $5{,}9\cdot 10^{-5}$ моль/г значення $\eta_{ст}$, $\tau_{ГПК}$, $Q_{досл}$ (SO_2) – максимальні. З подальшим збільшенням вмісту $CuCl_2$ у складі біметальної композиції процес гальмується і за умови $C_{Cu(II)}$ = $29{,}0\cdot 10^{-5}$ моль/г зразок втрачає захисні та каталітичні властивості. В другій експериментальній серії (рис. 5.28) вплив вмісту паладію(II) на кінетику реакції окиснення SO_2 характеризується деякими особливостями: тривалі стаціонарні ділянки встановлюються за умови $C_{Pd(II)}$ = $1{,}30\cdot 10^{-5}$ *(крива 3)* та $2{,}72\cdot 10^{-5}$ моль/г *(крива 4)* з відповідним значенням $\eta_{ст}$ = 33 та 49 % (табл. 5.19).

Таблиця 5.19

Вплив $C_{Cu(II)}$ і $C_{Pd(II)}$ на захисні, стехіометричні та кінетичні параметри окиснення діоксиду сульфуру киснем повітря в присутності композиції K_2PdCl_4-$CuCl_2$/П-Бент(Д)

$C_{M(II)}\cdot 10^5$, моль/г	τ_0, хв	$\tau_{ГПК}$, хв	$Q_{досл}\cdot 10^4$, моль SO_2	$C^{к}_{SO_2}$, мг/м^3	$\eta_{ст.}$, %	$\tau_{1/2}$, с	$k_{1/2}\cdot 10^4$, с$^{-1}$
$C_{M(II)} = C_{Cu(II)}$; $C_{Pd(II)} = 2{,}72\cdot 10^5$ моль/г							
0	1	5	0,75	150	-	1800	3,8
1,2	-	10	3,72	150	-	3600	1,9
2,9	-	40	9,84	76	49	25200	0,3
5,9	5	140	12,30*	80	47	27600	0,3
11,7	1	80	9,85*	85	43	22800	0,3
17,0	-	10	8,91*	90	40	22200	0,3
29,0	-	-	3,82	150	-	9600	0,7
$C_{M(II)} = C_{Pd(II)}$; $C_{Cu(II)} = 5{,}9\cdot 10^5$ моль/г							
0	15	25	1,58	150	-	3300	2,1
0,68	1	10	2,28	150	-	4800	1,4
1,36	1	10	9,15*	100	33	24000	0,3
2,72	5	140	12,30*	76	49	27600	0,3
3,05	1	100	11,32	150	-	36000	0,2
3,40	1	20	4,69	150	-	15000	0,5

* - значення Q на кінець реакції

При $C_{Pd(II)}$ = $3{,}05\cdot 10^{-5}$ моль/г *(крива 5)* кінцева концентрація SO_2 змінюється ступінчато: на протязі 400 хв. на кінетичній кривій спостерігаються дві стаціонарні ділянки зі ступенем перетворення SO_2 94 і 87 %; за наступні 400 хв. $C^{к}_{SO_2}$ наростає та досягає початкову концентрацію діоксиду сульфуру. За умови $C_{Pd(II)}$ = $3{,}40\cdot 10^{-5}$ моль/г кінцева концентрація SO_2 також змінюється ступінчато: впродовж 200 хв. встановлюються близький до стаціонарного режим реакції з $\eta_{ст}$ = 80 %, а потім $C^{к}_{SO_2}$ стрімко досягає початкову концентрацію. Час захисної дії цих зразків також змінюються складно, що видно з даних табл. 5.19.

Дієвим способом зміни каталітичної активності комплексів Pd(II) і Cu(II) в редокс-реакціях є варіювання природи та числа лігандів в їх координаційній сфері [33, 114]. Рис. 5.29 та дані табл. 5.20 демонструють вплив Cl^-, Br^-, I^--іонів на параметри реакції окиснення SO_2 за умови $C_{Pd(II)} = 2{,}72\cdot 10^{-5}$ і $C_{Cu(II)} = 5{,}90\cdot 10^{-5}$ моль/г.

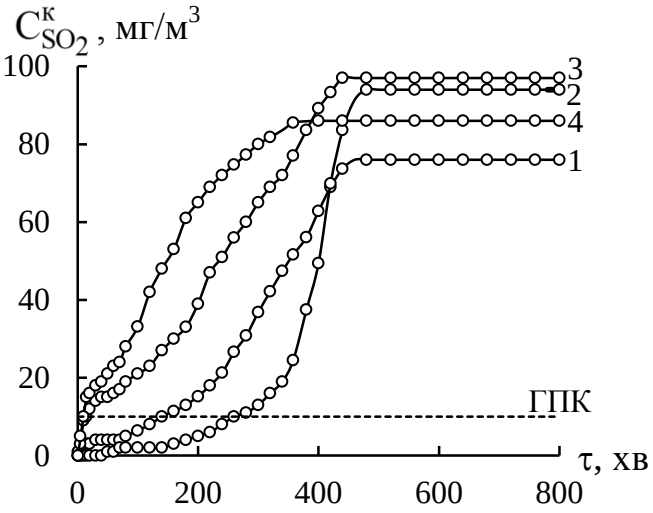


Рис. 5.29. Зміна $C^{к}_{SO_2}$ у часі при окисненні діоксиду сульфуру киснем в присутності композицій K_2PdCl_4-$CuCl_2$/П-Бент(Д) *(1)*; K_2PdCl_4-$CuCl_2$-KCl/П-Бент(Д) *(2)*; K_2PdCl_4-$CuCl_2$-KBr/П-Бент(Д) *(3)*; K_2PdCl_4-$CuCl_2$-KI/П-Бент(Д) *(4)* ($C_{Cu(II)} = 5{,}9\cdot10^{-5}$; $C_{Pd(II)} = 2{,}72\cdot10^{-5}$ моль/г).

Таблиця 5.20

Вплив галогенід-іонів на час захисної дії, стехіометричні та кінетичні параметри окиснення діоксиду сульфуру киснем повітря в присутності композиції K_2PdCl_4-$CuCl_2$-KHal/П-Бент(Д) ($C_{Cu(II)} = 5{,}9\cdot10^{-5}$; $C_{Pd(II)} = 2{,}72\cdot10^{-5}$ моль/г)

Композиція	$C_{Hal}\cdot10^5$, моль/г	τ_0, хв	$\tau_{ГПК}$, хв	$Q_{досл}\cdot10^4$, моль SO_2	$C^{к}_{SO_2}$, мг/м^3	$\eta_{ст.}$, %
K_2PdCl_4-$CuCl_2$/П-Бент(Д)	$C_{Cl^-} = 22{,}7$	5	140	12,30	76	49
K_2PdCl_4-$CuCl_2$-KCl/П-Бент(Д)	$\sum C_{Cl^-} = 23{,}7$	40	260	12,20	94	37
K_2PdCl_4-$CuCl_2$-KBr/П-Бент(Д)	$C_{Cl^-} = 22{,}7$ $C_{Br^-} = 1{,}0$	-	15	9,66	97	35
K_2PdCl_4-$CuCl_2$-KI/П-Бент(Д)	$C_{Cl^-} = 22{,}7$ $C_{I^-} = 1{,}0$	-	10	9,48	86	43

В якості компонентів каталітичних композицій були використані K_2PdCl_4 і $CuCl_2$, тому в аніонному складі треба враховувати кількість Cl^--іонів від цих сполук (табл. 5.20). Кінетичні дослідження (рис. 5.29) свідчить про те, що введення в склад композиції Br^- або I^--іонів суттєво впливає на початку реакції, а саме різко зменшується час захисної дії ($\tau_{ГПК}$); навпаки зі збільшенням C_{Cl^-} в складі композиції K_2PdCl_4-$CuCl_2$-KCl/П-Бент(Д) $\tau_{ГПК}$ зростає з 140 до 200 хв., приблизно через 400 хв. у присутності зазначених композицій встановлюється стаціонарний режим окиснення SO_2 киснем, в якому $\eta_{ст}$ змінюється в межах 35 – 49 %, а кінцева концентрація SO_2 майже в 8 – 10 разів перевищує ГПК (табл. 5.20).

Таким чином, виявлено, що монометальні композиції $CuCl_2$/П-Бент(Д) та K_2PdCl_4/П-Бент(Д) окиснюють діоксид сульфуру, але за умови їх сумісної дії спостерігається синергічний ефект, який супроводжується встановленням стаціонарного режиму реакції та збільшенням часу захисної дії на початку реакції.

На підставі представлених в розділі 5 результатів зроблено висновок що каталітичні композиції, базовими компонентами, яких є паладій(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.

5.5. Використання результатів дослідження

5.5.1. Захисні властивості КНО-СО/6Н-Бент(Д)-1

За даними кінетичних досліджень (розділ 5.1, розділ 5.2) доведено, що композиція складу K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/6Н-Бент(Д)-1 при встановлених співвідношеннях компонентів забезпечує очистку повітря від CO до концентрації нижче $ГПК_{CO}$ (20 мг/м^3). Для розробки рекомендацій щодо використання каталізатора низькотемпературного окиснення CO – КНО/6Н-Бент-1 в патрони ЗІЗОД треба було: і) оптимізувати масу каталізатора при різних $C^{п}_{CO}$ з урахуванням внутрішнього діаметру патрона 95 мм та лінійної швидкості ГПС 7см/с; іі) виробити дослідну партію КНО/6Н-Бент-1 і провести довготривалі лабораторні та виробничі випробування.

і) при початкових концентраціях монооксиду карбону 50, 100, 200 і 300 мг/м^3 ми варіювали ефективний час контакту каталізатора з ГПС (τ') шляхом зміни маси каталізатора від 2,5 до 10,0 г (висоти шару від 1,2 до 4,2 см) (рис. 5.30); з представлених даних випливає, що при кожній $C^{п}_{CO}$ зі збільшенням ефективного часу контакту ГПС з каталізатором зменшується кінцева концентрація монооксиду карбону в стаціонарному режимі; очистка повітря в стаціонарному режимі до значень кінцевої концентрації CO ≤ ГПК при всіх

початкових концентраціях СО досягається при ефективному часі контакту не менше 0,46с.

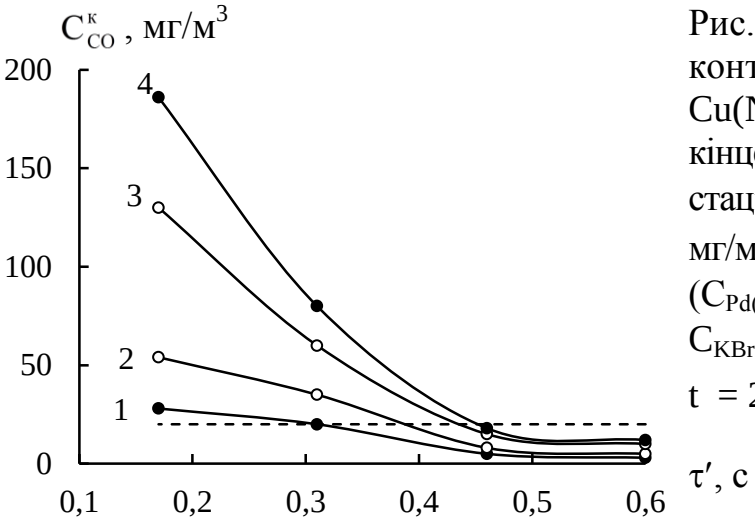


Рис. 5.30. Вплив ефективного часу контакту каталізатора K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/6Н-Бент(Д)-1 з ГПС на кінцеву концентрацію СО в стаціонарному режимі при різних $C^{п}_{CO}$, мг/м^3: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 300 ($C_{Pd(II)}$ = 2,72·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$ = 2,90·10^{-5}; C_{KBr} = 1,02·10^{-4} моль/г; U = 7,0 см/с; t = 20°С; $\bar{d}_з$ = 0,75 мм).

Розрахунки показали, що висота шару каталізатора в патроні діаметром 95 мм повинна становити не менше 32 мм (маса каталізатора не менше 30 г).

ii) результати довготривалих лабораторних випробувань каталізатора узагальнені в табл. 5.21 та свідчать про те, що каталізатор має достатній ресурс часу захисної дії (> 100 годин) (Акт випробувань, Додаток В) і може використовуватися в ЗІЗОД типу «Платан» (ТУ У 28.2-01530125-038:2015).

Таблиця 5.21

Результати довготривалих лабораторних випробувань каталізатора КНО-СО/6Н-Бент-1

Склад каталізатора	Вміст компонентів		Маса зразка, г	C_{CO}, мг/м^3		Ступінь очистки, %	Тривалість випробувань, год.
	моль/г	мас %		$C^{п}_{CO}$	$C^{к}_{CO}$		
K_2PdCl_4	2,72·10^{-5}	0,46	10,0	300	10-12	96-97	> 100
$Cu(NO_3)_2$	2,90·10^{-5}	0,67					
KBr	1,02·10^{-4}	1,16		200	8-10	95-96	> 100
Носій 6Н-Бент-1	Решта до 100			100	3-5	95-97	> 100

Виробничі випробування каталізатора (Акт випробувань, Додаток Д) підтвердили можливість використання його у фільтрах малогабаритних установок та патронних респіраторів для санітарної очистки повітря.

5.5.2. Захисні властивості купрум-паладієвих композицій в реакції розкладання озону

У розділі 5.3 було встановлено, що кожний компонент композиції K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/П-Бент(Д) розкладає озон. Результати випробування окремих композицій при $C^{п}_{O_3}$ = 1,0 мг/м^3 (10 ГПК) представлені на рис. 5.31. Видно, що природний бентоніт *(крива 1)* не виявляє захисних властивостей по відношенню до озону: вже на першій хвилині пропускання озоно-повітряної суміші $C^{к}_{O_3}$ > $ГПК_{O_3}$. У випадку композицій KBr/П-Бент і Cu(II)-KBr/П-Бент зразки забезпечують повне розкладання озону всього 18 і 30 хв. відповідно. Максимальну активність виявляють моно- Pd(II) та біметальна Pd(II)-Cu(II)-композиції в присутності бромід іонів: більше 20 год. забезпечується повне розкладання озону; час захисної дії складає 25 і 30 год., відповідно. Слід зазначити, що в обох випадках встановлюється стаціонарний режим, кінцева концентрація озону в якому дорівнює 0,1 мг/м.

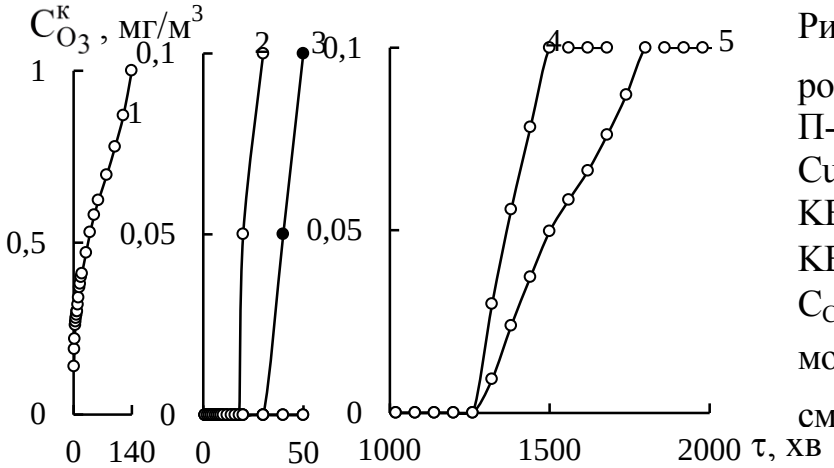


Рис. 5.31. Зміна $C^{к}_{O_3}$ у часі при розкладанні озону зразками: 1 – П-Бент(Д); 2 – KBr/П-Бент(Д); 3 – Cu(II)-KBr/П-Бент(Д); 4 – Pd(II)-KBr/П-Бент(Д); 5 – Pd(II)-Cu(II)-KBr/П-Бент(Д) ($C_{Pd(II)}$ = 2,72·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$ =2,9·10^{-5}; C_{KBr} = 1,02·10^{-4} моль/г; $C^{п}_{O_3}$ = 1 мг/м^3; U = 4,2 см/с; $m_к$ = 10 г)

Таблиця 5.22

Кінетичні та стехіометричні параметри реакції розкладання озону моно- та біметальними композиціями

($C_{Pd(II)}$ = 2,72·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$ = 2,9·10^{-5}; C_{KBr} = 1,02·10^{-4} моль/г; U = 4,2 см/с; $m_к$ = 10 г)

Композиції на основі П-Бент(Д)	τ_0, хв	$\tau_{ГПК}$, хв	$C^{к}_{O_3}$, мг/м^3	k_I, с$^{-1}$	$Q_{досл}\cdot10^6$, моль O_3
П-Бент(Д)	-	-	-	-	0,9*
KBr	18	30	-	-	0,4
Cu(II)-KBr	30	50	-	-	0,6
Pd(II)-KBr	1260	1500	0,1	3,8	33,6
Pd(II)-Cu(II)-KBr	1260	1800	0,1	3,8	37,6

* - значення Q на кінець реакції

Варіювання ефективного часу контакту композицій з ОПС (τ′) здійснювали шляхом зміни їх маси від 2,5 до 10,0 г.

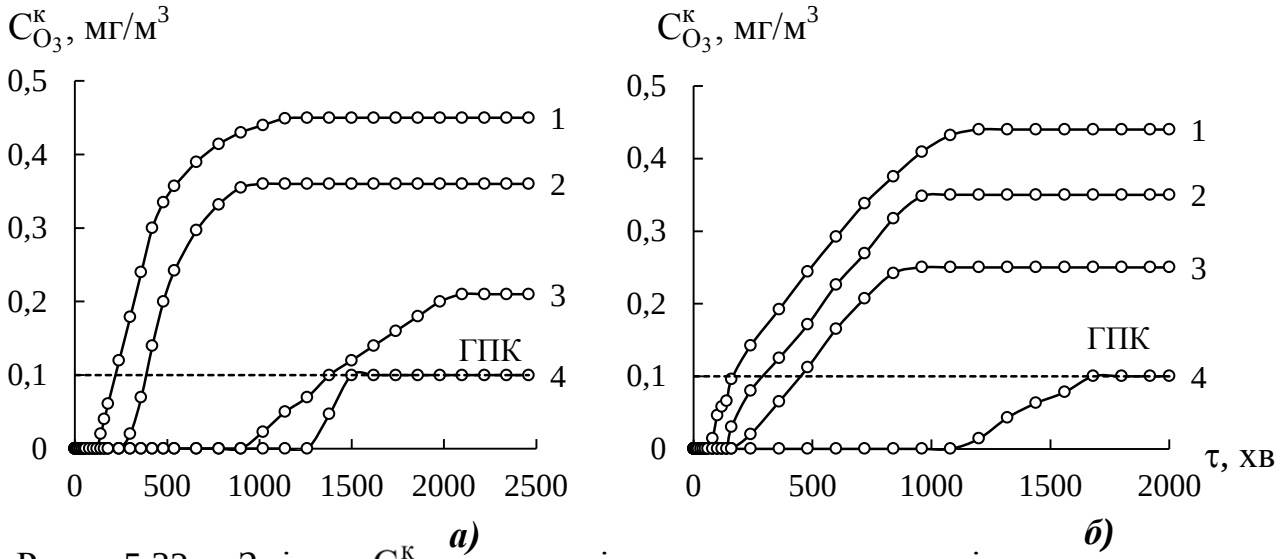


Рис. 5.32. Зміна $C^{к}_{O_3}$ у часі при розкладанні озону зразками Pd(II)-KBr/П-Бент(Д) (*рис. 5.32 а)* та Pd(II)-Cu(II)-KBr/П-Бент(Д) (*рис. 5.32 б)* при різному ефективному часі контакту τ′, с: 1 – 0,17; 2 – 0,31; 3 – 0,46; 4 – 0,60 ($C_{Pd(II)}$ = 2,72 ·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$ =2,9 ·10^{-5}; C_{KBr} = 1,02·10^{-4} моль/г; $C^{п}_{O_3}$ = 1 мг/м^3).

Таблиця 5.23

Вплив ефективного часу контакту на час захисної дії композицій розкладання озону ($C_{Pd(II)}$ = 2,72 ·10^{-5}; $C_{Cu(II)}$ =2,9 ·10^{-5}; C_{KBr} = 1,02·10^{-4} моль/г; $C^{п}_{O_3}$ = 1 мг/м^3; U = 4,2 см/с)

$m_к$, г	h, см	τ′, с	τ_0, хв	$\tau_{ГПК}$, хв
Pd(II)-KBr/П-Бент				
2,5	1,2	0,17	120	240
5,0	2,2	0,31	240	420
7,5	3,2	0,46	900	1380
10	4,2	0,60	1260	1500
Pd(II)-Cu(II)-KBr/П-Бент				
2,5	1,2	0,17	60	240
5,0	2,2	0,31	180	420
7,5	3,2	0,46	300	600
10	4,2	0,60	1260	1800

З представлених даних (рис. 5.32, табл. 5.23) випливає, що і в моно-, і в біметальній композиціях в присутності бромід-іонів зі збільшенням маси зразку, а отже, і ефективного часу контакту ОПС із каталізатором, зменшується кінцева

концентрація озону в стаціонарному режимі, однак тільки при ефективному часі контакту не менше 0,60 с досягається санітарна норма очищення повітря від озону.

5.6. Висновки до розділу

1. Шляхом варіювання вмісту Pd(II), Cu(II) та бромід-іонів в композиціях на основі кислотно-модифікованих форм бентоніту встановлено їх оптимальний склад для каталітичного окиснення CO в межах 50 – 300 мг/м^3: $C_{Pd(II)} = 2{,}72\cdot10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 2{,}90\cdot10^{-5}$; $C_{Br^-} = 1{,}02\cdot10^{-4}$ моль/г.

2. Запропонована схема формування на поверхні бентоніту купрум-паладієвих комплексів складу $[\equiv TO\text{-}Cu(H_2O)_{x-1}PdL_j]^{3-j}$ та $[\equiv TO]_2\text{-}Cu(H_2O)_{x-1}PdL_{2j}]^{2-j}$, в яких комплексний фрагмент PdL_j через молекули води слабко зв'язаний з поверхневим купрумом(II). Саме такі біметальні комплекси виявляють найбільшу активність в реакції окиснення CO.

3. Для цілеспрямованого вибору носія (бентоніту) комплексів Pd(II) і Cu(II) та прогнозування їх каталітичної активності в реакції окиснення CO запропоновано використовувати узагальнюючий термодинамічний параметр (УТП) $\lg a_{H_2O}/a_{H_3O^+}\cdot a_{L^-}$, який характеризує вплив активностей води (a_{H_2O}), іонів водню ($a_{H_3O^+}$) та лігандів (a_{L^-}) на положення рівноваги поверхневого комплексоутворення. За результатами аналізу даних для шести серій встановлено, що найбільша активність каталітичних композицій $K_2PdCl_4\text{-}Cu(NO_3)_2\text{-}KBr/\overline{S}$ виявляється в області $\lg a_{H_2O}/a_{H_3O^+}\cdot a_{L^-}$ від 3,60 до 5,40.

4. На відміну від реакції окиснення монооксиду карбону киснем, в реакції розкладання озону беруть участь усі компоненти, що входять до складу композиції, а саме K_2PdCl_4, $Cu(NO_3)_2$ і KBr. Більш того, носій (П-Бент(Д)) також безпосередньо розкладає озон і тим самим ініціює цей процес. За умови обраних співвідношень компонентів купрум(II) має гальмуючу дію. Максимальну

активність виявляє біметальна композиція Pd(II)-Cu(II)-KBr/П-Бент(Д) за умови $C_{Pd(II)} = 1{,}02 \cdot 10^{-5}$, $C_{Cu(II)} = 0{,}59 \cdot 10^{-4}$ моль/г і $C_{KBr} = 3{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

5. Встановлено, що монометальні композиції $CuCl_2$/П-Бент(Д) та K_2PdCl_4/П-Бент(Д) окиснюють діоксид сульфуру. За умови їх сумісної дії при $C_{Pd(II)} = 2{,}72 \cdot 10^{-5}$, $C_{Cu(II)} = 5{,}90 \cdot 10^{-5}$ моль/г, спостерігається синергічний ефект, який супроводжується встановленням стаціонарного режиму реакції та збільшенням часу захисної дії на початку реакції.

6. Каталітичні композиції, базовими компонентами яких є паладій(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.

7. Доведено можливість використання каталізаторів окиснення CO (КНО-СО/6Н-Бент-1) та розкладання озону (КНО-СО/П-Бент) в патроних респіраторах типу «Платан» (ТУ У 28.2-01530125-038:2015).

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розв’язані актуальні теоретичні та практичні задачі: зіставлені 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 влив на каталітичну активність купрум-паладієвих комплексів в реакції окиснення CO; розроблені нові каталітичні композиції для використання в противогазових 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) << 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)/$\overline{S}$ ($\overline{S}$ – різні форми бентоніту). У разі інтеркаляції катіону Al_{13} в пілар-глині та композиції Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC встановлено міжшарове розширення. Найбільш дієвим способом зміни властивостей бентоніту є кислотно-термальний та інтеркаляція полігідроксокатіону Al_{13}.

3. Доведено, що при модифікуванні бентоніту кислотою, полігідроксокатіоном Al_{13} та сполуками Pd(II) і Cu(II) термодинамічна активність адсорбованої води відносно природного зразка бентоніту збільшується. Виходячи із значень pH суспензій, можна вважати, що в зразках $\overline{X}$H-Бент(Д)-1 ($\overline{X}$ = 1, 3, 6) та в пілар-глині (Al-PILC) переважають бренстедівські кислотні центри середньої сили ($pK_a \approx 5{,}2$).

4. Встановлено, що способи модифікування бентоніту, крім інтеркаляції Al_{13}, та закріплення сполук Pd(II) і Cu(II) не впливають на механізм дегідратації та

дегідроксилювання поверхні. Для каталітичних композицій Pd(II)-Cu(II)/$\overline{S}$ питомий вміст води, що залишається після сушіння їх при 110 ºС, збільшується зі зростанням температури першого ендоефекту.

5. Доведено, що активність каталітичних композицій K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/$\overline{S}$ 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 $C^{к}_{CO} < ГПК_{CO}$.

6. Встановлено, що в реакції окиснення СО киснем найбільшу активність виявляють біметальні комплекси складу $[\equiv TO\text{-}Cu(H_2O)_{x-1}Pd(OH)Br_3]^-$ або $[(\equiv TO)_2\text{-}Cu(H_2O)_{x-1}Pd(OH)Br_3]^{2-}$, в яких комплексний фрагмент Pd(II) слабко 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 K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/$\overline{S}$ 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, O_3 і SO_2. У тому випадку, коли газ-токсикант (O_3 і SO_2) взаємодіє з бентонітом, попередня активація носія не потрібна. В реакціях окиснення СО і SO_2 паладій(II) і купрум(II) виявляють синергічний ефект, а в реакції розкладання озону Cu(II) виявляє гальмуючу дію.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Centi G., Perathonor S. Catalysis by layered materials: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008. Vol. 107, N 1-2. P. 3–15.
2. Gupta S.S., Bhattacharyya K.G. Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: A review. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2012. Vol. 14. P. 6698–6723.
3. Zhu R., Chen Q., Zhou Q., Xi Y., Zhu J., He H. Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. *Applied Clay Science*. 2016. V. 123. P. 239 – 258.
4. Овчаренко Ф.Д. *Гидрофильность глин и глинистых минералов*. Киев: изд-во АН УССР, 1961. 291 с.
5. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. *Адсорбция на глинистых минералах*. Київ: Наукова думка, 1975. 352 с.
6. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. *Строение и химия поверхности слоистых силикатов*. Київ: Наукова думка, 1988. 248 с.
7. Тарасевич Ю. И. *Природные сорбенты в процессе очистки вод*. Київ: Наукова думка, 1981. 208 с.
8. Тарасевич Ю. И. *Поверхностные явления на дисперсных материалах*. Київ: Наукова думка, 2011. 390 с.
9. Komadel P., Madejová J. Acid activation of clay minerals. *Developments in Clay Science*. 2006. Vol. 1. P. 263–287.
10. Rouquerol, J., Llewellyn, P., Sing, K. Chapter 12. Adsorption by clays, pillared clays, zeolites and aluminophosphates / J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S.W. Sing (authors) *Adsorption by Powders and Porous Solids (2nd Edition), Principles, Methodology and Applications.* Oxford: Academic press, 2014. P. 467–527
11. Bouazizi N., Barrimo D., Nousir S., Slama R.B., Roy R., Azzouz A. Montmorillonite incorporating Pd^o, Fe^o, Cu^o and Ag^o nanoparticles: Properties and CO_2 adsorption comportments. *Applied Surface Science*. 2017. Vol. 402. P. 314–322.
12. Li T., Liu Y., Liu F.-S. Efficient preparation and application of palladium loaded montmorillonite as a reusable and effective heterogeneous catalyst for Suzuki cross-coupling reaction. *Applied Clay Science*. 2017. Vol. 136. P. 18–25.
13. Li N., Yang B., Xu L., Xu G., Sun W., Yu S. Simple synthesis of Cu_2O/Na-bentonite composites and their excellent photocatalytic properties intreating methyl orange solution. *Ceramics International*. 2016. Vol. 42, N 5. P. 5979–5984.
14. Liang H., Wang Z., Liao L., Chen L., Li Z., Feng J. High performance photocatalysts: Montmorillonite supported-nano TiO_2 composites. *Optik*. 2017. Vol. 136, N 5. P. 44–51.
15. Hong R., Guo Z., Gao J., Gu C. Rapid degradation of atrazine by hydroxyl radical induced from montmorillonite templated subnano-sized zero-valent copper. *Chemosphere*. 2017. Vol. 180. P. 335–342.

16. Wan D., Li W., Wang G., Chen K., Lu L., Hu Q. Adsorption and heterogeneous degradation of rhodamine B on the surface of magnetic bentonite material. *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 349. P. 988–996.
17. Wan D., Wang G., Li W., Wei X. Investigation into the morphology and structure of magnetic bentonite nanocomposites with their catalytic activity. *Applied Surface Science*. 2017. Vol. 413, N 8, P. 398–407.
18. Khataee A., Kıransan M., Karaca S., Sheydaei M. Photocatalytic ozonation of metronidazole by synthesized zinc oxide nanoparticles immobilized on montmorillonite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2017. Vol. 74, N 5. P. 196–204.
19. Hassani A., Khataee A., Karaca S., Fathinia M. Degradation of mixture of three pharmaceuticals by photocatalytic ozonation in the presence of TiO_2/montmorillonite nanocomposite: Simultaneous determination and intermediates identification. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017. Vol. 5, N 2. P. 1964–1976.
20. Chanderia K., Kumar S., Sharma J., Ameta R., Punjabi P.B. Degradation of Sunset Yellow FCF using copper loaded bentonite and H_2O_2 as photo-Fenton like reagent. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017. Vol. 10. P. S205–S211
21. Khanikar N., Bhattacharyya K.G. Cu(II)-kaolinite and Cu(II)-montmorillonite as catalysts for wet oxidative degradation of 2-chlorophenol, 4-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol. *Chemical Engineering Journal*. 2013. Vol. 233. P. 88–97.
22. Gao Y., Wang Y., Zhang H. Removal of Rhodamine B with Fe-supported bentonite as heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible irradiation. A*pplied Catalysis B: Environmental*. 2015. Vol. 178, N 11. P. 29-36.
23. Vinuth M., Naik H.S.B., Vinoda B.M., Gururaj H., Thomas N., Arunkumar G. Enhanced removal of methylene blue dye in aqueous solution using eco-friendly Fe(III)–montmorillonite. *Materials Today*. 2017. Vol. 4. P. 424–433.
24. Hao Q.-Q., Wang G.-W., Zhao Y.-H., Liu Z.-T., Liu Z.-W. Fischer-Tropsch synthesis over cobalt/montmorillonite promoted with different interlayer cations. *Fuel*. 2013. Vol. 109. P. 33–42.
25. Jha A., Garade A.C., Shirai M., Rode C.V. Metal cation-exchanged montmorillonite clay as catalysts for hydroxyalkylation reaction. *Applied Clay Science*. 2013. Vol. 74, P. 141–146.
26. Kadwa E., Bala M.D., Friedrich H.B. Characterisation and application of montmorillonite-supported Fe Schiff base complexes as catalysts for the oxidation of n-octane. *Applied Clay Science*. 2014. Vol. 95. P. 340–347.
27. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я., Эннан А.А. Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2009. № 6. С. 18–23.
28. Rakitskaya T.L., Kameneva E.V., Kiose T.A., Volkova V.Y. Solid-state compositions for low-temperature sulphur dioxide oxidation consisting of natural clinoptilolite, copper(II) and halide ions. *Solid State Phenomena*. 2015. Vol. 230. P. 291–296.

29. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А. Катализаторы низкотемпературного разложения озона на основе хлоридов 3d-металлов и природных сорбентов. *Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”*. 2013. Т. 26, № 4. С. 358–371.
30. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Киосе Т.А., Раскола Л.А. Механизмы формирования на пористых носителях комплексов d-металлов и их каталитическая активность в редокс-реакциях. *Вісник Одеського. національного університету. Хімія*. 2015. Т. 20, № 2. С. 27-48.
31. Tyagi B., Chudasama C.D., Jasra R.V. Characterization of surface acidity of an acid montmorillonite activated with hydrothermal, ultrasonic and microwave techniques. *Applied Clay Science*. 2006. Vol. 31, N 1–2. P. 16–28.
32. Rhodes C.N., Franks M., Parkes G.M.B., Brown D.R. The effect of acid treatment on the activity of clay supports for $ZnC1_2$ alkylation catalysts. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1991. Vol. 12. P. 804–807.
33. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. *Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода*. Одесса: Экология, 2005. 191 с.
34. Ракитська Т. Л., Кіосе Т. О., Голубчик Х. О., Еннан А. А., Абрамова Н. М. Каталізатори низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю з використанням природних сорбентів України призначених для засобів індивідуального захисту органів дихання. *Вісник Одеського. національного університету. Хімія*. 2015. Т. 20, № 3. С. 56-65.
35. Garriazo J.G., Martinez L.M., Odriozola J.A., Moreno S., Molina R., Centeno M.A. An overview on strategies towards clay-based designer catalysts for green and sustainable catalysis. *Applied* Catalysis *B*: *Environmental*. Vol. 72, N. 1–2. P. 157–165.
36. Volzone, C., Garrido, L.B., Retention of OH–Al complexes by dioctahedral smectites. *Clay Minerals*. 2001. Vol. 36. P. 115–123.
37. Mathieu Y., Tzanis L., Soulard M., Patarin J., Vierling M., Molière, M. Adsorption of SO_x by oxide materials: a review. *Fuel processing technology*. 2013. Vol. 114. P. 81–100.
38. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А., Рудаков Е.С., Яцимирский В.К. *Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы*. Київ: Наукова думка, 2002. 540 с.
39. Alabarse F.G., Conceiçăo R.V., Balzaretti N.M., Schenato F., Xavie A.M. In-situ FTIR analyses of bentonite under high pressure. *Applied Clay Science*. 2011. Vol. 51, N 1–2. P. 202–208.
40. Reddy C.R., Bhat Y.S., Nagendrappa G.. Prakash B.S.J. Brønsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy. *Catalysis Today*. 2009. Vol. 141, N 1–2. P. 157–160.
41. Christidis G.E., Scott P.W., Dunham A.C. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. *Applied Clay Science*. 1997. Vol. 12, N 4. P. 329–347.

42. Kumar P., Jasra R.V., Bhat T.S. Evolution of porosity and surface acidity in montmorillonite clay on acid activation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1995. Vol. 34, N 4. P. 1140–1148.
43. Okada K., Arimitsu N., Kameshima Y., Nakajima A., McKenzie K.J. Solid acidity of 2:1 type clay minerals activated by selective leaching. *Applied Clay Science*. 2006. Vol. 31, N 3. P. 185–193.
44. Kozlowski T. Temperature dependence of the solidification enthalpy as experimentally determined between 245 and 203 K for montmorillonite-water systems. *Thermochimica Acta*. 2016. Vol. 634. P. 12–25.
45. Pálková H., Hronský V., Bizovská V., Madejová J. Spectroscopic study of water adsorption on Li^+, TMA^+ and $HDTMA^+$ exchanged montmorillonite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015. Vol. 149. P. 751–761.
46. Elmchaouri A., Simonot-Grange M. H., Mahboub R. Water vapour adsorption onto Ca^{2+} Camp-Berteau montmorillonite and comparison with properties of Na^+ sample. *Thermochimica Acta*. 2004. Vol. 421, N 1. P. 193–201.
47. Volzone C., Ortiga J. Influence of the exchangeable cations of montmorillonite on gas adsorptions. *Process Safety and Environmental Protection*. 2004. Vol. 82, N 2. P. 170–174.
48. EL-Akkad T., Flex N., Guindy N., EL-Massry S., Nashed S. Nitrogen and water vapour adsorption on monovalent and divalent montmorillonite derivatives and their heats of immersion in polar liquid. *Surface Technology*. 1982. Vol. 17, N 1. P. 69–77.
49. Bieseki L., Treichel H., Araujo A.S., Pergher S.B.C. Porous materials obtained by acid treatment processing followed by pillaring of montmorillonite clays. *Applied Clay Science*. 2013. Vol. 85. P. 46–52.
50. Rodrigues M.G.F., Pereira K.R.O., Valenzuela-Diaz F.R. Obtenção e caracterizacao de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise. *Cerâmica*. 2006. Vol. 52. P. 260–263.
51. Madejová J., Bujdak J., Janek M., Komadel P. Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 1998. Vol. 54, N 10, P. 1397–1406.
52. Bradley S.M., Kydd R.A., Brandt K.K. Pillared clay minerals as catalysts and catalyst supports. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1992. Vol. 73. P. 287–290.
53. Komadel P., Janek M., Madejová J., Weekesand A., Breen C. Acidity and catalytic activity of mildly acid-treated Mg-rich montmorillonite and hectorite. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1997. Vol. 93, N 23. P. 4207–4210.
54. Vicente-Rodriguez M.A., Suarez M., Bafiares-Mufioz M.A., de Dios Lopez-Gonzalez J. Comparative FT-IR study of the removal and structural modifications during acid silicates of octahedral cations treatment of several. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 1996. Vol. 52. P. 1685–1694.

55. Cancela G.D., Huertas F.J., Taboada E.R., Sánchez-Rasero F., Laguna, A.H. Adsorption of water vapor by homoionic montmorillonites. Heats of adsorption and desorption. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1997. Vol. 185, N 2. P. 343–354.
56. Woumfo D., Kamga R., Figueras F., Njopwouo D. Acid activation and bleaching capacity of some Cameroonian smectite soil clays. *Applied Clay Science*. 2007. Vol. 37, N 1. P. 149–156.
57. Onal M. Swelling and cation exchange capacity relationship for the samples obtained from a bentonite by acid activations and heat treatments. *Applied Clay Science*. 2007. Vol. 37, N 1. P. 74–80.
58. Kharroubi M., Balme S., Henn F., Giuntini J.C., Belarbi H., Haouzi A. Dehydration enthalpy of alkali-cations-exchanged montmorillonite from thermogravimetric analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009. Vol. 329, N 2. P. 339–345.
59. Fu M.H., Zhang Z.Z., Low P.F. Changes in the properties of a montmorillonite-water system during the adsorption and desorption of water: hysteresis. *Clays and Clay Minerals*. 1990. Vol. 38, N 5. P. 485–492.
60. Kadoura A., Nair A.K.N., Sun S. Adsorption of carbon dioxide, methane, and their mixtute by montmorillonite in the presence of water. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016. Vol. 225. P. 331–341.
61. Ракитская Т.Л., Длубовский Р.М., Киосе Т.А., Труба А.С., Олексенко Л.П., Волкова В.Я. Адсорбция паров воды природным и химически модифицированным базальтовым туфом. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2011. Т. 2, № 1. С. 76–80.
62. Ракитская Т.Л., Эннан А.А, Киосе Т.А., Голубчик К.О., Олексенко Л.П., Длубовский Р.М., Герасёва В.Г. Влияние продолжительности кислотно-термального модифицирования на адсорбционно-структурные характеристики клиноптилолита. *Вісник Одеського. національного університету. Хімія*. 2016. Т. 21, № 1. С. 24–35.
63. Овчаренко Ф.Д., Поляков Ю.И. Тарасевич Ю.И. Ионообменные равновесия и термодинамика ионного обмена на монтмориллоните с участием ионов переходных металлов. *Украинский химический журнал*. 1975. Т. 41, № 1. С. 5–10.
64. Bereket G., Aroguz A.Z., Ozel M.Z. Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1997. Vol. 187. P. 338–343.
65. Shimizu K., Higuchi T., Takasugi E., Hatamaci T., Kodama T., Satsuma A. Characterization of Lewis acidity of cation-exchanged montmorillonite K-10 clay as effective heterogeneous catalyst for acetylation of alcohol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2008. Vol. 284, N 12. P. 89–96.
66. Везенцев А.И., Воловичева Н.А. Вещественный состав и сорбционные характеристики монтмориллонит содержащих глин. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2007. Т. 7, № 4. С. 639–643.

67. Karapinar N., Donat R. Adsorption behaviour of Cu^{2+} and Cd^{2+} onto natural bentonite. *Desalination*. 2009. Vol. 249. P. 123–129.
68. Liu Z., Zhou S. Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite. *Process Safety and Environmental Protection*. 2010. Vol. 88. P. 62–66.
69. Chen Y.-G., He Y., Ye W.-M., Jia L.-Y. Competitive adsorption characteristics of Na(I)/Cr(III) and Cu(II)/Cr(III) on GMZ bentonite in their binary solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015. Vol. 26. P.335–339.
70. Taha A.A., Shreadah M.A., Ahmed A.M., Heiba H.F. Multi-component adsorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) onto Egyptian Na-activated bentonite; equilibrium, kinetics, thermodynamics, and application for seawater desalination. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016. Vol. 4, N 1. P. 1163–1180.
71. Olu-Owolabi B.I., Alabia A.H., Unuabonah E.I., Diagboya P.N., Böhm L., Düring R.-A. Calcined biomass-modified bentonite clay for removal of aqueous metal ions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016. Vol. 4, N 1. P. 1376–1382.
72. Коркуна О., Врублевська Т., Тепла Н. Вплив різних факторів на сорбцію паладію(II) Н-морденітом у статичних умовах. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна.* 2004. № 44. С. 120–126.
73. Врублевская Т.Я., Вронская Л.В., Матвийчук Н.М., Коркуна О.Я. Сорбция ионов палладия из водных растворов клиноптилолитом. *Химия и технология воды*. 1999. Т. 21, № 4. С. 414–418.
74. Reddy C.R., Nagendrappa G., Prakash B.S.J. Surface acidity study of M^{n+}-montmorillonite clay catalysts by FT-IR spectroscopy: Correlation with esterification activity. *Catalysis Communications*. 2007. Vol. 8, N 3. P. 241–246.
75. De Olivera, A.M. Crizel l.E., da Silveira R.S., Pergher S.B.C., Baibicha I.M. NO decomposition on mordenite-supported Pd and Cu catalysts. *Catalysis Communications*. 2007. Vol. 8, N 8. P. 1293–1297.
76. Doula M.K., Ioannou A. The effect of electrolyte anion on Cu adsorption-desorption by clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003. Vol. 58, N 2. P. 115–130
77. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. *Цеолиты – новый тип минерального сырья*. Москва: Недра, 1987. 175 с.
78. Abollino O., Giacomino A., Malandrino M., Mentasti E. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. *Applied Clay Science*. 2008. Vol. 38, N 3–4. P. 227–235.
79. Zhu J., Cozzolino V., Fernandez M., Torres-Sánchez R.M., Pigna M., Huang Q., Violante A. Sorption of Cu on a Fe-deformed montmorillonite complex: Effect of pH, ionic strength, competitor heavy metal, and inorganic and organic ligands. *Applied Clay Science*. 2011. Vol. 52, N 4. P. 339–344.
80. Bergaya F., Lagaly G. 3. General introduction: clays, clay minerals, and clay science. *Developments in clay science. Volume 1. Handbook of Clay Science* / F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly (eds). Elsevier Science, 2006. P.1–18.

81. Bahranowski K., Kielski A., Serwicka E.M., Wisła-Walsh E., Wodnicka, K. Influence of doping with copper on the texture of pillared montmorillonite catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2000. Vol. 41, N 1. P. 201–215.
82. Bineesh K.V., Cho D.R., Kim S.Y., Jermy B.R., Park D.W. Vanadia-doped titania-pillared montmorillonite clay for the selective catalytic oxidation of H_2S. *Catalysis Communications*. 2008. Vol.9, N 10. P. 2040–2043.
83. Figueras F. Pillared clays as catalysts. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. 1988. Vol. 30, N 3. P. 457–499.
84. Clearfield A. Chapter 14. Preparation of pillared clays and their catalytic properties. *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials: Modern Synthetic Methods* / W.R. Moser (ed). San Diego: Academic Press, 1996. P. 345–394.
85. Gil A., Gandía L.M., Vicente M.A. Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays. *Catalysis Reviews*. 2000. Vol. 42, N 1–2. P. 145–212.
86. Gil A., Gandía L.M. Microstructure and quantitative estimation of the micropore-size distribution of an alumina-pillared clay from nitrogen adsorption at 77 K and carbon dioxide adsorption at 273 K. *Chemical Engineering Science.* 2003. Vol. 58, N 14. P. 3059–3075.
87. Gil A., Korili S.A., Vicente M.A. Recent advances in the control and characterization of the porous structure of pillared clay catalysts. *Catalysis Reviews*. 2008. Vol. 50 N 2. P. 153–221.
88. Salerno P., Asenjo M.B., Mendioroz S. Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al–PILCs. *Thermochimica Acta*. 2001. Vol. 379, N 1. P. 101–109.
89. Manohar D.M., Noeline B.F., Anirudhan T.S. Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase. *Applied Clay Science*. 2006. Vol. 31, N 3. P. 194–206.
90. Tomul F., Balci S. Synthesis and characterization of Al-pillared interlayered bentonites. *Gazi University Journal of Science*. 2007. Vol. 21, N 1. P. 21–31.
91. Ding Z., Kloprogge J.T., Frost R.L., Lu G.Q., Zhu H.Y. Porous clays and pillared clays-based catalysts. Part 2: a review of the catalytic and molecular sieve applications. *Journal of Porous Materials*. 2001. Vol. 8, N 4. P. 273–293.
92. Tomul F., Balci S. Characterization of Al, Cr-pillared clays and CO oxidation. *Applied Clay Science*. 2009. Vol. 43, N 1. P. 13–20.
93. Basoglu F.T., Balci S. Catalytic properties and activity of copper and silver containing Al-pillared bentonite for CO oxidation. *Journal of Molecular Structure*. 2016. Vol. 1106. P. 382–389.
94. Rao G.R., Mishra B.G. Al-pillared clay supported CuPd catalysts for nitrate reduction. *Journal of Porous Materials*. 2007. Vol. 14, N 2. P. 205–212.
95. Крылов О.В. *Гетерогенный катализ*. Москва: ИКЦ Академкнига, 2004. 676 с.
96. Калверт С., Сутугин А.Г, Инглунд Г.М, Теверовский Е.Н *Защита атмосферы от промышленных загрязнений*. Москва: Металлургия, 1988. 760 с.

97. Лурье Ю.Ю. *Справочник по аналитической химии*. Москва: Химия, 1971. 144 с.
98. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. *Физическая химия озона*. Москва: изд-во МГУ, 1998. 480 с.
99. Разумовский С.Д., Раковски С.К., Шопов Д.М., Зайков Г.Е. *Озон и его реакции с органическими соединениями*. София: изд-во Болгарской академии наук, 1983. 287 с.
100. Ракитська Т.Л. , Труба А.С., Кіосе Т.О., Раскола Л.А. *Металокомплексний каталіз редокс-реакций за участю газоподібних токсичних речовин*. Одеса: видавн. ОНУ, 2016. 249 с.
101. Singh P.J., Shastri A., D'Souza R., Rao S.B., Jagatap, B.N. VUV photoabsorption spectroscopy of sulphur dioxide in the 1400–1600 Å region: Vibronic analysis of the system. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 2012. Vol. 113, N 4. P. 267–278.
102. Palmer M.H., Shaw D.A., Guest M F. The electronically excited and ionic states of sulphur dioxide: an ab initio molecular orbital CI study and comparison with spectral data. *Molecular Physics*. 2005. Vol. 103, N 6–8. P. 1183–1200.
103. Schenk W.A. Sulfur oxides as ligands in coordination compounds. *Angewandte Chemie*. 1987. Vol. 26, N 2. P. 98–109.
104. Порай-Кошиц М.А., Ионов С.П. Природа связи в кислородных соединениях серы. *Журнал структурной химии*. 1964. Т. 5, № 3. С. 474 - 481.
105. Голодов В.А., Кашникова Л.В. Окисление диоксида серы в водных растворах. *Успехи химии.* 1988. Т. 57, № 11. С. 1796–1814.
106. Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure*, New York: D. Van Nostrand Company, 1966. 686 p.
107. Palmer M.H., Nelson A.D. An ab initio molecular orbital study of the electronically excited and cationic states of the ozone molecule and a comparison with spectral data. *Molecular Physics*. 2002. Vol. 100, N 22. P. 3601–3614.
108. Ионов С.П., Порай-Кошиц М.А. Молекулярные орбиты двуокиси серы. *Журнал струкурной химии*. 1966. Т.7, № 2. С. 252–257.
109. Разумовський С.Д., Галстян Г.А., Тюпало М.Ф. *Озон та його реакції з аліфатичними сполуками*. Луганськ: СУДУ, 2000. 318с.
110. Ракитская Т.Л., Эннан А.А. *Фосфин. Физико-химические свойства и практические аспекты улавливания*. Одесса: Астропринт, 2012. 208 с.
111. Lucchese R.R., Haber K., Schaefer III, H.F. Charge-transfer complexes. NH_3–O_3, NH_3–SO_2, and $N(CH_3)_3$–SO_2. *Journal of the American Chemical Society*. 1976. Vol. 98, N 24. P. 7617–7620.
112. Andrews L., Withnall R., Moores B.W. Infrared spectra of arsine-ozone complexes, reaction products, and photolysis products in solid argon. *The Journal of Physical Chemistry*. 1989. Vol. 93, N 4. 1279–1285.
113. Feng R., Cooper G., Burton G.R., Brion C.E., Avaldi L. Absolute photoabsorption oscillator strengths by electron energy loss methods: the valence and S 2p and 2s inner shells of sulphur dioxide in the discrete and continuum regions (3.5–260 eV). *Chemical Physics*. 1999. Vol. 240, N 3. P. 371–386.

114. Сокольский Д.В., Дорфман Я.А. *Катализ лигандами окислительно-восстановительных реакций в водных растворах*. Алма-Ата: Наука КазССР, 1972. 336 с.
115. Коттон Ф., Уилкинсон Д. *Современная неорганическая химия. Ч. 3*. Москва: Мир, 1969. 592 с.
116. Frising T., Leflave P. Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008. Vol. 114, N 1–3. P. 27–63.
117. Baes C.F., Mesmer R.E. *The Hydrolysis of Cations*. New York: Wiley, 1976. 489 p.
118. Назаренко В.А. Антонович В.П., Невская Е.М. *Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах*. Москва: Атомиздат, 1979. 192 с.
119. Khan M.A., Schwing-Weil M.-J. Stability and electronic spectra of copper(II) chloro complexes in aqueous solution. *Inorganic Chemistry*. 1976. Vol. 15, N 9. P. 2202–2205.
120. Ракитская Т.Л., Паина В.Я., Эннан А.А. Состав и каталитическая активность гидроксобромидных комплексов палладия(II) в реакциях окисления монооксида углерода. *Координационная химия*. 1987. Т.13, № 10. С.1393–1397.
121. Кіосе Т.А. *Хімічно-модифіковані базальтові туфи. Отримання, властивості та використання*: Дис. … канд. хім. наук: 02.00.01. Одесса, 2011. 185 с.
122. Латимер В.М. *Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах*. Москва: изд-во ИЛ, 1954. 402 с.
123. Vanýsek P. Electrochemical Series. *CRC Handbook of Chemistry and Physics (92nd Edition)*. Boca Raton: CRC Press, 2011–2012. P. 5–81.
124. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Эннан А.А. Низкотемпературные Cu-содержащие катализаторы разложения озона. *Вісник Одеського. національного університету. Хімія*. 2008. Т. 13, №.2. С. 73–92.
125. Брек Д. *Цеолитовые молекулярные сита*. Москва: Мир, 1976. 778 с.
126. Тарасевич Ю.И., Сивалов Е.Г. Электронные спектры аквакатионов двухвалентной меди, сорбированных монтмориллонитом. *Коллоидный журнал*. 1975. Т. 37, № 4. С. 814–817.
127. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Vasylechko V.O., Volkova V.Y., Gryschouk G.V. Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen. *Chemistry of Metals and Alloys*. 2011. Vol. 4, N 3–4. P. 213–218.
128. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Эннан А.А., Волкова В.Я., Джига А.М., Голубчик К.О. Состояние и перспективы разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода респираторного назначения I. Металлические катализаторы. *Вісник Одеського. національного університету. Хімія*. 2013. Т. 18, № 2. С. 5–15.
129. Ракитская Т.Л. , Киосе Т.А., Эннан А.А. , Волкова В.Я. Состояние и перспективы разработки низкотемпературных катализаторов окисления

монооксида углерода респираторного назначения II. Оксидные и оксидно-металлические катализаторы. *Вісник Одеського. національного університету. Хімія*. 2013. Т. 18, № 3. С. 5–10.

130. Ракитская Т.Л. , Киосе Т.А., Эннан А.А. , Джига А.М., Волкова В.Я., Голубчик К.О. Состояние и перспективы разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода респираторного назначения. III. Нанесенные металлокомплексные катализаторы. *Вісник Одеського. національного університету. Хімія*. 2013. Т. 18, № 4. – С. 5–12.
131. Radkevich V.Z., Sen'ko T.L., Khaminets S.G., Wilson K., Egiazarov Y.G. Catalytic systems based on carbon supports for the low-temperature oxidation of carbon monoxide. *Kinetics and Catalysis*. 2008. Vol. 49, N 4. P. 545–551.
132. Shen Y., Lu G., Guo Y., Wang Y. A synthesis of high-efficiency Pd–Cu–Cl_x/Al_2O_3 catalyst for low temperature CO oxidation. *Chemical Communications*. 2010. Vol. 6. P. 8433–8435.
133. Shen Y., Lu G., Guo Y., Wang Y., Guo Y., Gong X. Study on the catalytic reaction mechanism of low temperature oxidation of CO over Pd-Cu-Cl_x/Al_2O_3 catalyst. *Catalysis Today*. 2011. Vol. 175, N 1. P. 558–567.
134. Shen Y.-X., Guo Y., Wang L., Wang Y.-Q., Guo Y.-L., Gong X.-Q., Lu G.-Z. The stability and deactivation of Pd-Cu-Clx/Al_2O_3 catalyst for low temperature CO oxidation: an effect of moisture. *Catalysis Science & Technology*. 2011. Vol. 1, N 7. P. 1202–1207.
135. Wang L., Zhou Y., Liu Q., Guo Y., Lu G. Effect of surface properties of activated carbon on CO oxidation over supported Wacker-type catalysts. *Catalysis Today*. 2010. Vol. 153. P. 184–188.
136. Wang Y., Shi J., Wu R., Li X., Zhao Y. Room-temperature CO oxidation over calcined Pd–Cu/palygorskite catalysts. *Applied Clay Science*. 2016. Vol. 119. P. 126–131.
137. 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. P. 299–304.
138. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волощук А.Г., Олексенко Л.П., Волкова В.Я., Резник Л.И. Влияние кислотного модифицирования базальтового туфа на каталитическую активность закрепленных ацидокомплексов палладия(II) и меди(II) в реакции окисления монооксида углерода кислородом воздуха. *Журнал прикладной химии*. 2009. Т. 82, № 2. С. 204–208.
139. Ракитская Т.Л. Киосе Т.А., Волкова В.Я. Адсорбционные свойства базальтового туфа и каталитическая активность закрепленных на нем ацидокомплексов в реакции окисления монооксида углерода. *Украинский химический журнал*. 2008. Т. 74, № 3–4. С. 80–85.
140. Ракитская Т.Л., Василечко В.О., Киосе Т.А., Грищук Г.В., Волкова В.Я. Адсорбционно-десорбционные свойства базальтовых туфов и каталитическая активность ацидокомплексов палладия(II) и меди(II) в реакции окисления оксида углерода(II) кислородом. *Журнал прикладной*

химии. 2010. Т. 83, № 7. С. 1079–1084.

141. Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Волкова В.Я., Барбул О.Л. Обґрунтування способу одержання каталізатора на основі Pd(II), Cu(II) і базальтового туфу для низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем. *Вісник Одеського. національного університету. Хімія*. 2008. Т. 13, № 11. С. 5–14.
142. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Эннан А.А. Зависимость защитных свойств низкотемпературного катализатора от концентрации CO и эффективного времени контакта. *Вісник Одеського. національного університету. Хімія*. 2013. Т. 18, № 1. С. 32–38.
143. Lin F., Wang Z., Ma Q., Yang Y., Whiddon R., Zhu Y., Cen K. Catalytic deep oxidation of NO by ozone over MnO_x loaded spherical alumina catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016. Vol. 198. P.100–111.
144. Nawrocki J., Fijołek L. Catalytic ozonation – Effect of carbon contaminants on the process of ozone decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013. Vol. 142–143. P. 307–314.
145. Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Раскола Л.А. Катализаторы низкотемпературного разложения озона: состояние и перспективы разработки. *Вісник Одеського. національного університету. Хімія*. 2002. Т.6, № 7–8. С. 13–22.
146. Ren C., Zhou L., Shang H., Chen Y. Effect of preparation method on the performance of Pd-MnO_x/γ-Al_2O_3 monolithic catalysts for ground-level O_3 decomposition. *Chinese Journal of Catalysis*. 2014. Vol. 35, N 11. P. 1883–1890.
147. Ma J., Wang C., He H. Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide catalysts for ozone decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. Vol. 201. P. 503–510.
148. Lian Z., Ma J., He H. Decomposition of high-level ozone under high humidity over Mn–Fe catalyst: The influence of iron precursors. *Catalysis Communications*. 2015. Vol. 59. P. 156–160.
149. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Эннан А.А. Модифицированный хлоридом марганца(II) природный клиноптилолит в реакции разложения озона. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2013. Т. 4, № 3. С. 297–304.
150. Rakitskaya T., Truba A., Radchenko E., Golub A. Manganese(II) complexes with Schiff bases immobilized on nanosilica as catalysts of the reaction of ozone decomposition. *Nanoscale Research Letters*. 2015. Vol. 10. P. 472
151. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Granatyuk I.V., Bandurko A.Y., Balavoine G.G.A., Geletii Y.V., Paina V.Y. Kinetics and mechanism of low-temperature ozone decomposition by Co-ions adsorbed on silica. *Catalysis Today*. 1999. Vol. 53, N 4. P. 715–723.
152. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Y., Ennan, A.A., Paina, V.Y. Catalysts for sanitary air cleaning from ozone. *Catalysis Today*. 1999. Vol. 53, N 4. P. 703–713.
153. Заявка 2142324 Великобритания. A method of removing ozone from air / V.F. Zackay, D.R. Rowe; Teledine Ind. Inc.. – N 8415221; Заявл.14.05.84; Опубл.16.01.85.

154. Заявка 10014485 ФРГ. Sorption catalyst with small flow resistance for ozone decomposition in ventilating systems / H. Rump, O. Kiesewetter. – N 10014485; Заявл.23.03.2000; Опубл.27.09.2001.
155. Заявка 61-20329 Япония. Способ удаления озона / Такэда якухин когё К.К. – N 53-45712; Заявл.17.04.78; Опубл. 24.05.86.
156. Патент 10368 А Украина. Каталізатор для очищення повітря від озону. Ракитська Т.Л., Еннан А.А., Бандурко О.Ю., Паіна В.Я., Літвінська В.В. 25.12.1996.
157. Boevski I., Genov K., Boevska N., Milenova K., Batakliev T., Georgiev V., Nikolov P.. Sarker D. Low temperature ozone decomposition on Cu^{2+}, Zn^{2+} and Mn^{2+}-exchanged clinoptilolite. *Proceeding of the Bulgarian Academy of Sciences*. 2011. Vol. 64, N 1. P. 33–38.
158. Application CN101357331 China. Catalytic material for decomposition of ozone at room temperature and its preparation method / Faming Zhuanli Shenqing. – N CN 200710044392; Заявл. 31.07.2007; Опубл. 04.02.2009.
159. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Раскола Л.А., Бандурко А.Ю. Каталитическое разложение озона металлокомплексными соединениями. *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 1999. Т. 42., № 4. С. 3–18.
160. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Паина В.Я., Бандурко А.Ю. Гетерогенезированный Cu(II)-SiO_2-катализатор разложения озона. *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 1999. Т. 42, № 1. С. 46–49.
161. Раскола Л.А. *Реакции разложения озона закрепленными на пористых носителях комплексами Co(II), Cu(II) и Mn(II)*: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. Одесса, 2005. 221 с.
162. Ракитська Т.Л., Підмазко А.С., Голуб О.А., Бандурко О.Ю., Педь Л.Л., Кудренко В.А., Радченко Є.О. Комплекси купруму(II) з іммобілізованими на аеросилі основами Шифа в реакції розкладу озону. *Украинский химический журнал*. 2004. Т. 70, № 1–2. С. 16–19.
163. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Бандурко А.Ю., Голуб А.А. Влияние строения адсорбированных на поверхности SiO_2 комплексов меди(II) на их каталитическую активность в реакции разложения озона. *Теоретическая и экспериментальная химия*. 2006. Т. 42, № 1. С. 55–60.
164. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Y., Ennan A.A., Paina V.Y., Litvinskaya V.V. Low-temperature catalytic decomposition of ozone microconcentrations by carbon fibrous materials. *Advances in Environmental Research*. 2000. Vol. 3. N 4. P. 472–487.
165. Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Труба А.С., Раскола Л.А., Голуб А.А. Комплексы 3d-металлов с иммобилизованными на аэросиле 2-гидрокси-3-метоксибензальиминпропилом и 4-гидрокси-3-метоксибензальимин-пропилом при разложении озона. *Журнал общей химии*. 2006. Т. 76, 8. С. 1320–1325.

166. Nawrocki J. Catalytic ozonation in water: Controversies and questions. Discussion paper. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013. Vol. 142–143. P. 465–471.
167. Zhou S., Bu L., Shi Z., Bi C., Yi Q. A novel advanced oxidation process using iron electrodes and ozone in atrazine degradation: Performance and mechanism. *Chemical Engineering Journal*. 2016. Vol. 306. P. 719–725.
168. Griffith W.P. Ozonolysis in coordination chemistry and catalysis: recent advances. *Coordination Chemistry Reviews*. 2001. Vol. 219–221, N 1. – P.259–281.
169. Замащиков В.В. Использование комплексов палладия как катализаторов окисления озоном. *Журнал общей химии*. 1982. Т.52, № 4. С. 918.
170. Замащиков В.В., Прядко О.Н. Кинетика и механизм окисления озоном хлоридных комплексов палладия(II) в водных растворах *Украинский химический журнал*. 1985. Т. 51, № 4. С. 371–376.
171. Mathieu Y., Tzanis L., Soulard M., Patarin J., Vierling M., Molière M. Adsorption of SO_x by oxide materials: a review. *Fuel processing technology*. 2013. Vol. 114. P. 81–100.
172. Ivanova E., Koumanov, B. Adsorption of sulfur dioxide on natural clinoptilolite chemically modified with salt solutions. *Journal of hazardous materials*. 2009. Vol. 167, N 1. P. 306–312.
173. Long J.W., Wallace J.M., Peterson G.W., Huynh K. Manganese oxide nanoarchitectures as broad-spectrum sorbents for toxic gases. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016, Vol. 8, N 2. P. 1184–1193.
174. Pasiuk-Bronikowska, W., Bronikowski, T. Kinetic model of sulphite autoxidation under heterogeneous conditions. *Chemical Engineering Science*. 1989. Vol. 44, N 6. P. 1361–1368.
175. Ермаков А.Н., Пурмаль А.П. Каталитический механизм «некаталитического» автоокисления сульфита. *Кинетика и катализ*. 2001. Т. 42, № 4. С. 531–542
176. Ермаков А.Н., Пурмаль А.П.. Катализ окисления HSO_3^-/SO_3^{2-} ионами марганца. *Кинетика и катализ*. 2002. Т. 43, № 2. С. 273–284
177. Yermakov A.N., Larin I.K., Ugarov A.A., Purmal A.P. Iron catalysis of SO_2 oxidation in the atmosphere. *Kinetics and Catalysis*. 2003. Vol. 44, N 4. P. 476–489
178. Coichev N.. Bal Reddy K., van Eldik R. The synergistic effect of manganese(II) in the sulfite-induced autoxidation of metal ions and complexes in aqueous solution. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*. 1992. Vol. 26, N 13. P. 2295–2300.
179. Weschler, C.J., Mandich, M.L., Graedel, T.E. Speciation, photosensitivity, and reactions of transition metal ions in atmospheric droplets. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1986. Vol. 91, N D4. P. 5189–5204.
180. Ulrich R.K., Rochell, G.T., Prada R.E. Enhanced oxygen absorption into bisulphite solutions containing transition metal ion catalysts. *Chemical Engineering Science*. 1986. Vol. 41, N 8. P. 2183–2191.

181. Cheng R.T., Corn M., Frohliger J.O. 1971. Contribution to the reaction kinetics of water soluble aerosols and SO_2 in air at ppm concentrations. *Atmospheric Environment (1967)*, 1971. Vol. 5, N 12. P. 987–1008.
182. Dathe H., Peringer E., Roberts V., Jentys A., Lercher J.A. Metal organic frameworks based on Cu^{2+} and benzene-1,3,5-tricarboxylate as host for SO_2 trapping agents. *Comptes Rendus Chimie*. 2005. Vol. 8, N 3. P. 753–763.
183. Khulbe K.C., Mann R.S., Manoogian A. Effect of carbon monoxide and sulphur dioxide on the oxidation state of copper in zeolite. *Zeolites*. 1987. Vol. 7, N 3. P. 228–230.
184. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Dzhiga G.M., Ennan A.A., Volkova V.Y. Catalytic compositions based on chlorides of d metals and natural aluminosilicates for the low-temperature sulfur dioxide oxidation with air oxygen. *Acta Physica Polonica A*. 2018. Vol. 133. In press.
185. Conklin M.H., Hoffmann M.R. Metal ion-sulfur(IV) chemistry. 1. Structure and thermodynamics of transient copper(II)-sulfur(IV) complexes. *Environmental Science & Technology*. 1988. Vol. 22, N 8. P. 883–891.
186. Conklin M.H., Hoffmann M.R. Metal ion-sulfur(IV) chemistry. 2. Kinetic studies of the redox chemistry of copper(II)-sulfur(IV) complexes. *Environmental Science & Technology*. 1988. Vol. 22, N 8. P. 891–898.
187. Conklin M.H., Hoffmann M.R. Metal ion-sulfur(IV) chemistry. 3. Thermodynamics and kinetics of transient iron(III)-sulfur(IV) complexes. *Environmental Science & Technology*. 1988. Vol. 22, N 8. P. 899–907
188. Голодов В.А., Шиндлер Ю.М. Каталитическое окисление двуокиси серы синергической системой Cu(II)-Fe(III) в водных растворах. *Труды института органического катализа и электрохимии АН КазССР*. 1984. Т. 23. С. 190–213.
189. Сокольский Д.В., Дорфман Я.А. *Жидкофазный катализ*. Алма-Ата: Наука КазССР, 1981. 364 с.
190. Atkinson R., Perry R.A., Pitts L.N. Rate constants for the reactions of the OH radical with NO_2 (M=Ar and N_2) and SO_2 (M=Ar). *The Journal of Chemical Physics*. 1976. Vol. 65, N 1. P. 306–310.
191. Newman G., Powell D.B. The infra-red spectra and structures of metal-sulphite compounds. *Spectrochimica Acta*. 1963. Vol. 19, N 1. P. 213–224
192. Esmadi F.T., Dohaidel M.K. Reactions of sulphur dioxide with palladium(II) complexes. *Polyhedron*. 1990. Vol. 9, N 14. P. 1633–1637.
193. Хома Р.Е., Эннан А.А.-А., Молекулярные комплексы оксида серы(IV) с N,O-содержащими органическими основаниями (обзор). *Вісник Одеського. національного університету. Хімія*. 2016. Т. 21, № 3. С. 6–31.
194. Гринвуд Н., Эрншо А. *Химия элементов. Т.2.* Москва: Бином, 2008. 666 с.
195. Голодов В.А., Панов Ю.И., Кашникова Л.В. Реакции двуокиси серы с комплексами металлов Iб и VIII групп периодической системы. *Труды института органического катализа и электрохимии АН КазССР*. 1980. Т. 22. С. 130–144

196. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Киосе Т.А., Ярчук А.В., Короткова А.С. Адсорбционные и защитные свойства модифицированного клиноптилолита относительно диоксида серы. *Вісник Одеського. національного університету. Хімія*. 2014. Т. 19, № 1. С. 52–58.
197. Venaruzzo J.L., Volzone C., Rueda M.L., Ortiga J. Modified bentonitic clay minerals as adsorbents of CO, CO_2 and SO_2 gases. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2002. Vol. 56. P. 73–80
198. Volzone C., Ortiga J. Adsorption of gaseous SO_2 and structural changes of montmorillonite. *Applied Clay Science*. 2009. Vol. 44. P. 251–254.
199. Olszewska D. Application of modified montmorillonite for desulfurization during the combustion of hard coal. *Fuel Processing Technology*. 2011. Vol. 92. P. 2412–2419.
200. Olszewska D. Characterization of ZrO_2-acid activated montmorillonite doped with Cu, Ni or Mn ions. *Applied Clay Science*. 2011. Vol. 53. N 353–358.
201. Olszewska D. Application of XPS method in the research into Ni ion-modified montmorillonite as a SO_2 sorbent. *Fuel Processing Technology*. 2012. Vol. 95. P. 90–95.
202. Panasyugin A.S., Bondareva G.V., Rat'ko A.I. Adsorption of ammonia and sulfur dioxide by sorbents based on modified montmorillonite. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2004. Vol. 77, N 5. P. 846–847.
203. *STOE Powder Diffraction Software version 3.03*. Darmstadt: Stoe&CieGmbH, 2010.
204. Kraus W., Nolze G. *Powder cell for windows (version 2.4)*. Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, 2000.
205. Олексенко Л.П. *Фізична хімія міжфазних явищ*. Київ: видав.-поліграф. центр «Київський університет», 2005. 109 с.
206. Боресков Г.К. *Катализ. Ч. 1 и 2*. Новосибирск: Наука, 1971. 268 с.
207. Томас Д.,Томас У. *Гетерогенный катализ*. Москва: Мир, 1969. 452 с.
208. *Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface* / G.D. Parfitt, C.H. Rochester (eds). London: Academic Press, 1983. 416 с.
209. Dellisanti F., Minguzzi V., Valdre G. Thermal and structural properties of Ca-rich montmorillonite mechanically deformed by compaction and shear. *Applied Clay Science*. 2006. Vol. 31. P. 282–289.
210. Nogueira F.G.E., Lopes J.H., Silva A.C., Lago R.M., Fabris J.D., Oliveira L.C.A. Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene. *Applied Clay Science*. 2011. Vol.51. P. 385–389.
211. Cakicioglu-Ozkan F., Ulku S. The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2005. Vol. 77, N 1. P. 47–53.
212. Нечипоренко А.П., Кудряшова А.И. Исследование кислотности твердых поверхностей методом pH-метрии. *Журнал прикладной химии*. 1987. Т. 60, № 9. С. 1957–1961.
213. Крылов О.В., Киселев В.Ф. *Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков*. Москва: Наука, 1981. 286 с.

214. Pawar R.R., Lalhmunsiama, Bajaj H.C., Lee S.-M. Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2016. Vol. 34. P. 213–223.
215. Belaidi N., Bedrane S., Choukchou-Braham A., Bachir R. Novel vanadium-chromium-bentonite green catalysts for cyclohexene epoxidation. *Applied Clay Science*. 2015. Vol. 107. P. 14–20.
216. Timofeeva M.N., Panchenko V.N., Krupskaya V.V., Gil A., Vicente M.A. Effect of nitric acid modification of montmorillonite clay on synthesis of solketal from glycerol and acetone. *Catalysis Communications*. 2017. Vol. 90. P. 65–69.
217. Hyun S.P., Hayes K.F. X-ray absorption spectroscopy study of Cu(II) coordination in the interlayer of montmorillonite. *Applied Clay Science*. 2015. Vol. 107. P. 122–130.
218. Голубева О.Ю. *Пористые алюмосиликаты со слоистой и каркасной структурой: синтез, свойства и разработка композиционных материалов на их основе для решения задач медицины, экологии и катализа*: дис. … доктора. хим. наук: 02.00.04. Санкт-Петербург, 2016. 438 с.
219. Sánchez A., Montes M. Influence of the preparation parameters (particle size and aluminum concentration) on the textural properties of Al-pillared clays for a scale-up process. *Microporous and Mesoporous Materials*. 1998. Vol. 21, N 1. P. 117–125.
220. Altunlu M., Yapar S. Effect of OH^{-}/Al^{3+} and Al^{3+}/clay ratios on the adsorption properties of Al-pillared bentonites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2007. Vol. 306, N 1. P. 88–94.
221. Basoglu F.T., Balci S. Micro-mesopore analysis of Cu^{2+} and Ag^{+} containing Al-pillared bentonite. *Applied Clay Science*. 2010. Vol. 50, N 1. P. 73–80.
222. Kim S.C., Lee D.K. Preparation of Al–Cu pillared clay catalysts for the catalytic wet oxidation of reactive dyes. *Catalysis Today*. 2004. Vol. 97, N 2. P. 153–158.
223. Дорфман Я.А., Тюленева Л.В. Катализ галогенид-ионами реакции окисления сероводорода озоном. *Вопросы кинетики и катализа*. Иваново: изд-во Ивановского химико-технологического института, 1976. С. 38–41.
224. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Y., Ennan A.A., Paina V.Y., Rakitskiy A.S. Carbon-fibrous-material-supported base catalysts of ozone decomposition. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2001. Vol. 43, N 2. P. 153–160.
225. Michel A.E., Usher C.R., Grassian V.H. Reactive uptake of ozone on mineral oxides and mineral dusts. *Atmospheric Environment*. 2003. Vol. 37. P. 3201–3211.

Додаток А

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Проректор з наукової роботи
_____ Іваниця В.О.
«_01_» грудня 2016 р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Проректор з науково-педагогічної роботи
_____ Запорожченко О.В.
«_5_» грудня 2016 р.

А К Т
впровадження результатів науково-дослідної роботи
в навчальний процес

Результати науково-дослідної роботи

«Розробка нового покоління металокомплексних каталізаторів низькотемпературного знешкодження токсичних газоподібних речовин», яка виконувалася на кафедрі неорганічної хімії та хімічної екології хімічного факультету в межах держбюджетної теми № 549 відповідно до наказу ОНУ від № 10-02 від 13.02.15 згідно тематичного плану держбюджетних науково-дослідних робіт університету впроваджено в навчальний процес на хімічному факультеті Одеського національного університету імені І.І. Мечникова методичні вказівки «ІЧ-спектральні дослідження природних сорбентів та металокомплексних каталізаторів на їх основі» до спецкурсів кафедри неорганічної хімії та хімічної екології «Екологічний каталіз», «Металокомплексні сполуки в каталітичних редокс-реакціях газоподібних токсичних речовин», призначених для студентів вищих навчальних закладів.

Підписи:

Заступник декана хімічного факультету з наукової роботи, доцент
_____ Тимчук А.Ф.

Декан хімічного факультету, доцент
_____ Менчук В.В.

Науковий керівник д/б теми № 549
_____ Ракитська Т.Л.
«_5_» грудня 2016 р.

Завідувач кафедри неорганічної хімії та хімічної екології, д.х.н., професор
_____ Ракитська Т.Л.

Додаток Б

Список публікацій здобувачки:

Список публікацій здобувачки:

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.

2. Rakitskaya T. L., Kiose T. A., **Zryutina[1]* 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.

3. Ракитская Т. Л., Киосе Т. А., Эннан А. А., Волкова В. Я., **Джига 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.

4. Ракитская Т. Л., Киосе Т. А., Эннан А. А., **Джига А. М.**, Волкова В. Я., Голубчик К. О. Состояние и перспективы разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода респираторного назначения. III. Нанесенные металлокомплексные катализаторы. *Вестник ОНУ. Химия.* 2013. Т. 18, № 4. С. 5-12.

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..

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.

---

[1] **Zryutina* – дівоче прізвище Джиги**

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.

8. Ракитська Т. Л., **Джига Г. М.**, Кіосе Т. О. Адсорбційні та фізико-хімічні властивості природних та модифікованих форм монтморилоніту. *Вісник ОНУ. Хімія.* 2017. Т. 22, № 1. – С. 38-54.

9. Ракитська Т. Л., **Джига Г. М.**, Труба А. С. Композиції на основі сполук паладію(II), купруму(II), галогенід-іонів та бентоніту для розкладання озону. *Вісник ОНУ. Хімія.* 2017. Т. 22, № 2. С. 6-14.

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 aluminosilicates for the low-temperature sulfur dioxide oxidation with air oxygen. *Acta Physica Polonica A.* 2017. – Vol. , N. P.

11. Rakytskaya T. L., Kiose T. A., **Zryutina 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. *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., Gryschouk 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., Грищук Г. В., **Джига 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., **Джига 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. **Джига 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 simulaneously 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. **Джига 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., **Джига Г. М.**, Ракитська Т. Л., Нагаєвська Г. В. Кінетика розкладання озону вихідним та регенерованими каталізаторами

складу $CoCl_2$/Бентоніт. *Львівські хімічні читання : XVI наукова конференція.* Львів. 2017. С. Н38.

21. **Джига 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 B 01 J 23/44 Спосіб отримання каталізатора для очистки повітря від оксиду вуглецю. Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., **Джига Г.М.** № u201602883; заявл. 22.03.2016; опубл. 10.11.2016, Бюл. №.21.

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. Джига.** Одеса : Удача, 2016. 21 с.

Додаток В

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з наукової роботи
Одеського національного університету
імені І.І. Мечникова
професор _____ Іваниця В.О.

14 _____ 2016 р.

АКТ

проведення довготривалих лабораторних випробувань експериментальних зразків каталізатора низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю КНО-СО/6Н-Бент-1

Об'єкт випробування – три зразка каталізатора КНО-СО/6Н-Бент-1 оптимального складу, який визначено на підставі досліджень впливу різних факторів на активність металокомплексного каталізатора згідно ТЗ на держбюджетну тему № 549 "Розробка нового покоління металокомплексних каталізаторів низькотемпературного знешкодження токсичних газоподібних речовин" (№ ДР 0115 U 003222, термін виконання – 2015-2016 рр., науковий керівник: д.х.н., професор Ракитська Т.Л).

Випробування полягали у визначенні головного показника якості каталізатора – кінцевої концентрації монооксиду вуглецю ($C^{к}_{CO}$), яка на виході з реактору не повинна перевищувати гранично припустиму концентрацію (ГПК) у повітрі робочої зони (20 мг/м^3), що відповідає ступеню очистки (η) не нижче 93, 9 та 80 % за умови початкової концентрації оксиду вуглецю(II) 300, 200 і 100 мг/м^3, відповідно.

Зразки каталізатора КНО-СО/6Н-Бент-1 отримували методом імпрегнування в такий спосіб: 10 г носія (природний бентоніт модифікували кип'ятінням в 6М HNO_3 впродовж однієї години), середній розмір зерен – 0,75 мм (фракція 0,5-1,0 мм)) просочували 5 мл водного розчину, що містить у заданих співвідношеннях хлорид паладію(II), нітрат міді(II) і бромід калію. Оскільки активність таких каталізаторів істотно залежить від вмісту води, для оптимізації їхнього складу і відтворюваності результатів отримані вологі зразки сушили в повітряному середовищі при температурі 110 °С до постійної маси, а потім витримували впродовж 1 години в повітряному середовищі з відносною вологою приблизно 65 %, отримуючи таким чином повітряносухі зразки. При такому вмісті води забезпечувалася динамічна рівновага відносно водяної пари під час пропущенні скрізь шар каталізатора газоповітряної суміші (ГПС) з відносною вологістю ($\varphi_{ГПС}$), рівною 65-67 %. Вміст компонентів каталізатора, наведений в таблиці, розраховували на одиницю маси сухого носія.

Випробування зразків каталізатора КНО-СО/6Н-Бент-1 здійснювали в проточній відносно газу установці. Умови випробувань наведено нижче:

- маса зразків, кг – $10 \cdot 10^{-3}$;
- середній розмір зерна каталізатора, мм – 0,75;
- лінійна швидкість ГПС, см/с – 7,0;
- об'ємна витрата ГПС, л/хв. – 1,0;
- ефективний час контакту, с – 0,6;
- початкова концентрація СО, мг/м^3 – 100 (5 ГПК), 200 (10 ГПК) і 300 (15 ГПК);
- відносна вологість ГПС, % – 65-67;
- температура, °С – 18-20.

Визначення початкових та кінцевих концентрацій монооксиду вуглецю здійснювали за допомогою газоаналізатора 621ЭХ04 («Аналітприлад», Україна) чутливістю 2 мг/м^3.

Склад каталізатора	Вміст компонентів каталізатора		Маса зразка каталізатора, г	C_{CO}, мг/м^3		Ступінь очистки, %	Тривалість випробувань, год.
	моль/г	мас %		$C^{п}_{CO}$	$C^{к}_{CO}$		
K_2PdCl_4	$2{,}72 \cdot 10^{-5}$	0,46	10,0	300	10-12	96-97	> 100
$Cu(NO_3)_2$	$2{,}9 \cdot 10^{-5}$	0,67					
KBr	$1{,}02 \cdot 10^{-4}$	1,16		200	8-10	95-96	> 100
Носій 6Н-Бент-1	Решта до 100			100	3-5	95-97	> 100

За результатами, наведеними в таблиці, видно, що зразки каталізатора КНО-СО/6Н-Бент-1 більше, ніж 100 годин забезпечували очистку газоповітряних сумішей від монооксиду вуглецю нижче ГПК при всіх початкових концентраціях СО, тобто мають достатній ресурс часу захисної дії і можуть використовуватися у пристроях для очистки повітря від монооксиду вуглецю.

Висновок: каталізатор КНО-СО/6Н-Бент-1 протягом більше, ніж 100 годин забезпечував очистку газоповітряних сумішей від монооксиду вуглецю до концентрацій нижче ГПК, тобто має достатній ресурс часу захисної дії та може використовуватися для очистки повітря у пристроях респіраторного призначення.

Науковий керівник теми № 549, д.х.н., професор

_____ Ракитська Т.Л.

Ст. науковий співробітник, к.х.н., доцент

_____ Кіосе Т.О.

Аспірант кафедри

_____ Джига Г.М.

Додаток Д

УЗГОДЖЕНО

Проректор ОНУ імені І.І. Мечникова,
професор

Іванпиця В.О.

«24» жовтня 2016 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Голова Правління ПАТ «ОМЗ»

Чередник В.А.

«24» жовтня 2016 р.

АКТ
проведення випробувань каталізатора низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю (КНО-СО/6Н-Бент1) у виробничих умовах. (Розробка Одеського національного університету імені І.І. Мечникова)

У період з 10.10.2016 р. по 21.10.2016 р. у ливарному цеху ПАТ «ОМЗ» комісією в складі начальника ливарного цеху Завірюхи А.І., провідного інженера-хіміка з атестації робочих місць Куземи Л.В. і представника Одеського національного університету імені І.І. Мечникова – старшого наукового співробітника, к.х.н. Кіосе Т.О., були проведені випробування захисних властивостей каталізатора низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю (КНО-СО/6Н-Бент1), призначеного для очистки повітря у складі малогабаритних установок та полегшених патронних респіраторів.

Каталізатор низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю КНО-СО/6Н-Бент1 виготовлено згідно з позитивним рішенням № 16646/34/16 від 12.08.16 про видачу деклараційного патенту «Спосіб отримання каталізатора для очистки повітря від оксиду вуглецю» (автори: Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Джига Г.М., заявник та патентовласник Одеса, ОНУ імені І.І. Мечникова); реєстраційний номер заявки u 2016 02883).

Захисні властивості каталізатора визначали за допомогою проточної відносно газу установки з вертикальним трубчастим реактором з нерухомим шаром каталізатора. Концентрації монооксиду вуглецю вимірювали газоаналізатором 621ЕХ04 («Аналітприлад», Україна), чутливістю 2 мг/м^3. Відбір проб здійснювали одночасно до і після реактора кожні 30 хв; число вимірювань за день – 10; маса каталізатора – 0,030 кг; об'ємна витрата повітря – 3 л/хв. У таблиці (Додаток) відображено концентрації СО, що фіксувались на вході та виході реактора, температура і вологість повітря.

За результатами випробувань можна констатувати, що каталізатор низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю КНО-СО/6Н-Бент-1, що випробували впродовж 30 годин, забезпечує стабільну очистку повітря від СО до концентрації нижче ГПК у повітрі робочої зони (20 мг/м^3). Каталізатор можна рекомендувати для використання у фільтрах малогабаритних установок та патронних респіраторів для санітарної очистки повітря.

Від ПАТ «ОМЗ»

начальник ливарного цеху А.І. Завірюха

пров. інженер-хімік з атест. роб. місць Л.В. Кузема

Від Одеського національного університету імені І.І. Мечникова

Старший науковий співробітник Т.О. Кіосе

Додаток К

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з наукової роботи
Одеського національного
університету імені І.І. Мечникова,
професор
_____ В.О. Іваниця
«23» листопада 2016 р.

КАТАЛІЗАТОР НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО РОЗКЛАДАННЯ ОЗОНУ «КН-O_3/П-Бент»

КАТАЛИЗАТОР НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА «КН-O_3/П-Бент»

Проект технічних умов

РОЗРОБЛЕНО
Професор кафедри неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І.І. Мечникова
_____ Ракитська Т.Л.
"23" листопада 2016 р.

Доцент кафедри неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І.І. Мечникова
_____ Труба А.С.
"23" листопада 2016 р.

Аспірант кафедри неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І.І. Мечникова
_____ Джига Г.М.
"23" листопада 2016 р.

2016