

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

ГОЛУБЧИК ХРИСТИНА ОЛЕГІВНА

УДК 546.262-98:544.478-03:546.562.3-31:549.67:549.514.5

**МОДИФІКОВАНІ ПРИРОДНІ КЛІНОПТИЛОЛІТ І ТРЕПЕЛИ.
ОТРИМАННЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА ВИКОРИСТАННЯ**

02.00.01 – неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Одеса 2019

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано на кафедрі неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І.І. Мечникова Міністерства освіти і науки України та у відділі № 2 «Теоретичні основи розробки ЗІЗОД» Фізико-хімічного інституту захисту навколишнього середовища і людини МОН України та НАН України, м. Одеса

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор

Ракитська Тетяна Леонідівна

Одеський національний університет
імені І.І. Мечникова, завідувач кафедри
неорганічної хімії та хімічної екології
м. Одеса

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор

Голуб Олександр Андрійович

Національний університет «Києво-Могилянська академія»,
декан факультету природничих наук
м. Київ

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник

Желтвай Іван Іванович

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

Захист відбудеться “__” _____ 2019 р. о __⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К.41.219.01 у Фізико-хімічному інституті ім. О.В. Богатського НАН України за адресою: 65080, м. Одеса, Люстдорфська дорога, 86.

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

Автореферат розісланий “__” _____ 2019 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради,
кандидат хімічних наук



Снурнікова О. В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми дисертаційного дослідження. Природні кліноптилоліт і трепел найбільш розповсюджені матеріали у всьому світі, унікальні властивості яких забезпечують їх різноманітні функціональні можливості та застосування в різних галузях промисловості. Проблема використання природних матеріалів полягає в тому, що вони є багатокомпонентними зі змінним складом системами, що обумовлює деякі відмінності їх фізико-хімічних властивостей, а таким чином невідтворюваність параметрів процесів за участю окремих зразків. У зв'язку з цим актуальним є питання розробки або оптимізації методів гомогенізації природних зразків та регулювання їх структурних, структурно-адсорбційних і важливих фізико-хімічних параметрів. Для поліпшення функціональних властивостей кліноптилоліту використовують різні фізичні, хімічні та комбіновані методи його модифікації. Описано безліч варіацій умов модифікування кліноптилоліту з різних родовищ світу. Але в більшості ці роботи спрямовано на дослідження впливу різних чинників на структурні та фізико-хімічні характеристики кліноптилоліту без подальшого використання отриманих результатів для передбачення, наприклад адсорбційних або каталітичних властивостей. Кліноптилоліт, головним чином, використовується в якості адсорбентів іонів металів, газів (SO_2), барвників та кислотних каталізаторів реакцій органічного синтезу. Кліноптилоліт в якості носія металокомплексних, а саме, купрум-паладієвих каталізаторів окиснення токсичного монооксиду карбону є маловивченим. На відміну від кліноптилоліту, систематичні дослідження про вплив модифікування на структурні, структурно-адсорбційні та фізико-хімічні властивості трепелу відсутні. Також відсутні порівняльні та систематичні дослідження трепелів України з метою використання їх як носіїв металокомплексних каталізаторів знешкодження газоподібних токсичних речовин.

Аналіз рівня теоретичних досліджень та розробки закріплених на носіях різного походження купрум-паладієвих каталізаторів окиснення монооксиду карбону для використання в засобах індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД) показав, що через вимоги до таких каталізаторів їх кількість дуже обмежена та, більш того, в деяких випадках необхідна їх попередня активація. В теоретичному плані ці дослідження потребують подальшого вивчення та узагальнення впливу структурних, фізико-хімічних властивостей носіїв на механізм формування, склад закріплених купрум-паладієвих комплексів і їх каталітичну активність в реакції окиснення CO киснем. У зв'язку з цим актуальним є питання прогнозованого вибору дешевих, доступних вітчизняних матеріалів, розробки методів керованої зміни властивостей кліноптилоліту та трепелу з подальшим використанням модифікованих матеріалів в якості носіїв купрум-паладієвих комплексів, активних в реакції окиснення монооксиду карбону киснем, та застосування каталізаторів в ЗІЗОД працівників різних галузей промисловості від шкідливого впливу токсичної речовини.

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: «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)) та у відділі № 2 «Теоретичні основи розробки ЗІЗОД» Фізико-хімічного інституту захисту навколишнього середовища і людини МОН України та НАН України (ФХІЗНСІЛ) за темами «Розробка, впровадження і організація дослідного виробництва засобів індивідуального захисту органів дихання працівників коксохімічної

галузі промисловості України” (номер держреєстрації 0114U000497, 2014-2015 рр.); “Розробка і організація дослідного виробництва засобів індивідуального захисту цивільного дорослого населення, призначених для використання в умовах надзвичайних ситуацій” (номер держреєстрації 0115U000195, 2015-2016 рр.), у яких здобувач була виконавцем.

Мета та завдання дослідження. Мета роботи – отримати модифіковані зразки природних кліноптилоліту й трепелів та встановити вплив способів модифікації та властивостей отриманих зразків на каталітичну активність купрум-паладієвих комплексів в реакції низькотемпературного окиснення монооксиду карбону киснем повітря.

Завдання дослідження:

- розробити методи кислотної та термічної модифікації природних кліноптилоліту – П-Кл (Сокирницьке родовище) та трепелів з двох родовищ України – П-Тр(К-I), П-Тр(К-II) (Коноплянське) та П-Тр(М-II) (Могилів-Подільське);
- дослідити структурні, структурно-адсорбційні й фізико-хімічні властивості природних і модифікованих форм кліноптилоліту, трепелу та купрум-паладієвих каталізаторів на їх основі;
- встановити закономірності впливу різних чинників на кінетику окиснення СО киснем в присутності каталізаторів, базовими компонентами яких є сполуки Pd(II) і Cu(II) та природні й модифіковані форми кліноптилоліту та трепелу;
- здійснити порівняльний аналіз власних та отриманих раніше кореляцій між фізико-хімічними властивостями різних носіїв (\bar{S}) та активністю Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} - каталізаторів в реакції окиснення монооксиду карбону;
- обґрунтувати умови використання каталізаторів в патронних респіраторях, що забезпечують захист органів дихання людини від монооксиду карбону.

Об’єкт дослідження. Модифікування кислотним і термічним методами, а також сполуками Pd(II) і Cu(II) кліноптилоліту та різного походження трепелу.

Предмет дослідження. Вплив різних методів модифікування на структурні, структурно-адсорбційні та фізико-хімічні властивості кліноптилоліту й трепелів та активність закріплених купрум-паладієвих комплексів в реакції окиснення СО.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань були використані: рентгенофазовий аналіз (РФА); сканівна електронна мікроскопія з електронно-зондовим мікроаналізом (СЕМ-ЕЗМ); ІЧ-спектроскопія; атомно-абсорбційна спектроскопія; спектроскопія дифузного відбиття в УФ-видимій області (СДВ); ЕПР-спектроскопія; диференційно-термічний аналіз (ДТА) і диференційно-термогравіметричний аналіз (ДТГ); адсорбційні методи (адсорбція-десорбція парів води, адсорбція-десорбція йонів металів); рН-метрія; кінетичний метод для встановлення закономірностей окиснення СО, а також для визначення часу захисної дії каталізаторів; математичні методи обробки результатів дослідження.

Наукова новизна отриманих результатів. Вперше розв’язано низку теоретичних питань в галузі розробки нових функціональних неорганічних матеріалів з використанням природних кліноптилоліту та трепелів для подальшого отримання на їх основі високоактивних купрум-паладієвих каталізаторів окиснення монооксиду карбону, придатних для спорядження ЗІЗОД.

Встановлено оптимальні умови термічного та кислотно-термального модифікування різних за генезисом, структурою та фазовим складом природних кліноптилоліту та трепелів; визначені першорядні, загальні для двох носіїв, чинники, що впливають на формування та склад поверхневих біметальних купрум-паладієвих комплексів, відповідальних за каталітичне окиснення монооксиду карбону. До таких відносяться спорідненість йонів купруму та паладію до поверхні носія, термодинамічна активність йонів гідроксонію, адсорбованої води та лігандів (Cl^- , Br^- , I^-).

Вперше за результатами порівняльного аналізу власних та отриманих раніше кореляцій між фізико-хімічними властивостями різних природних і модифікованих носіїв (\bar{S} – кліноптилоліт, трепел, базальтовий туф, бентоніт) та активністю Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} -каталізаторів в реакції окиснення монооксиду карбону доведено подібність схем формування поверхневих купрум-паладієвих комплексів складу $[\equiv\text{TO}-\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}\text{Pd}(\text{OH})_i\text{Br}_j]^{3-i-j}$ (I) або $[\equiv\text{TO}]_2-\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}\text{Pd}(\text{OH})_i\text{Br}_j]^{3-i-j}$ (II), які відрізняються кількістю OH^- і Br^- -йонів в координаційній сфері паладію(II). На відміну від кліноптилоліту, а також базальтового туфу й бентоніту, на природному трепелі формується також комплекс складу $[\equiv\text{TO}-\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{x-1}\text{Pd}(\text{OH})_i\text{Br}_j]^{2-i-j}$ (III), в якому купрум(II) перебуває у вигляді гідросокомплексу, що обумовлює високу каталітичну активність (III). Виявлено області значень узагальнюючого термодинамічного параметру ($\text{УТП} = \lg a_{\text{H}_2\text{O}} / (a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Br}^-})$), на які припадає максимальна каталітична активність купрум-паладієвих комплексів; розраховано термодинамічні константи, що характеризують рівноваги поверхневого комплексоутворення для паладію(II). Зроблено висновок про аналогію механізму зміни складу поверхневих та розчинених комплексів паладію(II), що відповідають за активацію молекули CO. За результатами кінетичних досліджень отримані ряди активності каталізаторів $\text{K}_2\text{PdCl}_4-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{KBr}/\bar{S}$ (\bar{S} – природні та модифіковані форми кліноптилоліту та трепелів). Обґрунтовано оптимальний склад каталізаторів $\text{K}_2\text{PdCl}_4-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{KBr}/\bar{S}$ ($\bar{S} = 3\text{H}-\text{Кл}-0,5; \text{H}_2\text{O}-\text{Тр}(\text{К}-\text{I})$) та умови їх використання в комплексних засобах захисту органів дихання людини від монооксиду карбону.

Практичне значення результатів. Сукупність теоретичних уявлень про цілеспрямоване регулювання структурних, структурно-адсорбційних і фізико-хімічних властивостей природних кліноптилоліту та трепелів складають основу для передбачення каталітичної активності в реакції окиснення монооксиду карбону купрум-паладієвих комплексів, закріплених методом імпрегнування на природних цеолітних або кремнеземних носіях. Запропоновано способи виготовлення каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду карбону КНО-СО/М-Кл та КНО-СО/МТ (Деклараційні патенти № U 2015 07575; № U 2017 08238). Встановлено технічні характеристики каталізаторів на основі кислотно-модифікованого кліноптилоліту (3Н-Кл-0,5) (ТУ У 28.2-01530125-043:2016, КНО-СО/М-Кл), який використовується для спорядження газопилозахисної напівмаски «Платан», а також на основі модифікованого трепелу ($\text{H}_2\text{O}-\text{Тр}(\text{К}-\text{I})$) (ТУ У 28.2-02071091-003:2012, КНО-СО/МТ), який застосовують в комплексних засобах захисту людини типу «Супровідник» в умовах надзвичайних ситуацій. Результати цієї роботи використовуються при викладанні бакалаврам кафедри неорганічної хімії та хімічної екології ОНУ імені І. І. Мечникова спеціального курсу «Фізико-хімічні методи дослідження металокомплексних каталізаторів та сорбентів»; видано методичні вказівки «Термічні методи дослідження природних, синтетичних та модифікованих сорбентів», призначених для студентів вищих навчальних закладів.

Особистий внесок здобувача. Основний обсяг експериментальних досліджень, обробка та попередня інтерпретація результатів. Постановка мети та завдань, а також остаточний аналіз отриманих результатів, формування основних положень та висновків дисертації проведено спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Ракитською Т.Л. та за участю к.х.н., доц. Кіосе Т.О. Рентгенофазовий аналіз проведено спільно з к.х.н., доц. Баумером В.М. (Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна). Електронномікроскопічні дослідження та елементний аналіз – спільно з н.с. Матейченко П.В. («Інститут монокристалів» НАН України). Дослідження зразків методами ДТА-ДТГ, ЕПР-спектроскопії – спільно з д.х.н., проф. Олексенко Л.П. (Київський національний

університет імені Тараса Шевченка). Дослідження спектрів дифузного відбиття проведено спільно з к.х.н. Стояною І.В. (Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України). Адсорбцію парів води вивчено спільно зі с.н.с. Длубовським Р.М. (ФХІЗНСіЛ). Випробування захисних властивостей зразків КНО-СО/МТ та КНО-СО/М-Кл та рекомендації щодо їх використання в ЗІЗОД проведено під керівництвом д.х.н., проф. Еннана А.А. та за участю зав. відділу «Теоретичні основи розробки ЗІЗОД» с.н.с. Абрамової Н.М. (ФХІЗНСіЛ).

Апробація матеріалів дисертації. Основні результати дисертації були представлені на наукових конференціях та симпозиумах: Львівські хімічні читання: XIV, XV та XVI наукові конференції (Львів, 2013; 2015; 2017), 14th, 15th and 16th Ukrainian-Polish Symposium Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications (Zakopane, 2014; Lviv, 2016; Lublin 2018), XIX, XX Українські конференції з неорганічної хімії за участю закордонних вчених (Одеса, 2014; Дніпро, 2018), 70 та 72 наукові конференції професорсько-викладацького складу і наукових працівників ОНУ імені І.І.Мечникова (Одеса, 2015; 2017), Химия, физика и технология поверхности: Всеукраинская конференция с международным участием, посвященная 85-летию со дня рождения академика НАН Украины А.А. Чуйко (Київ, 2015), Безпека життєдіяльності на транспорті і виробництві – освіта, наука, практика: II міжнародна науково-практична конференція (Херсон, 2015), III міжнародна науково-практична конференція «Сучасні ресурсозберігаючі технології. Проблеми і перспективи» (Одеса, 2015), Chemistry, physics and technology of surface (Kyiv, 2016), 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 сьогодні» (Вінниця, 2017), XIX Наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (Одеса, 2017), IX International Conference in chemistry Kyiv-Toulouse (ICKT-9) (Kyiv, 2017), Membrane and sorption processes and technologies: Ukrainian-Polish scientific conference (Kyiv, 2017).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 14 статей, з яких 4 входять у наукометричні бази даних Scopus і WOS, 17 тез доповідей на вітчизняних і міжнародних конференціях, 2 патенти України на корисну модель та 1 методичні вказівки для студентів ВНЗ.

Структура дисертації. Дисертаційну роботу викладено на 253 сторінках друкованого тексту, вона складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел (224 найменування) та 6 додатків, містить 87 рисунків і 88 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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

У **першому розділі** систематизовано сучасні дані про структурні, структурно-адсорбційні та фізико-хімічні властивості природних кліноптилоліту та трепелів, визначено області їх застосування та перспективи використання в якості носіїв металокомплексних каталізаторів знешкодження газоподібних токсичних речовин; наведено фундаментальні характеристики молекули СО, йонів паладію(II) та купрум(II), а також їх комплексних сполук з галогенід-іонами; проаналізовано стан розробки закріплених на різні носії купрум-паладієвих каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду карбону, а також перспективи використання їх в комплексних ЗІЗОД.

У **другому розділі** описано вихідні матеріали та фізико-хімічні методи дослідження, використані в роботі. В якості вихідних матеріалів використовували природний кліноптилоліт (П-Кл) Сокирницького родовища (Закарпатська обл., ТУ У 14.5-00292540.001-2001), дві партії природного трепелу П-Тр(К-I), П-Тр(К-II) Коноплянського родовища (Кіровоградська обл., ТУ У 14.2-00374485-004) та трепел П-Тр(М-II) Могилів-Подільського родовища (Вінницька обл.). Описано способи модифікування природних зразків кліноптилоліту (Кл) та трепелів (Тр) і отримано наступні модифіковані форми: **Т-Кл, Т-Тр** ($T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}, 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) – термічно модифіковані; **Н₂О-Кл, Н₂О-Тр** – модифіковані кип'ятінням в дистильованій воді; **ЗН-Кл- τ** ($\tau = 0,5; 1; 3; 6; 9$ год.) – модифіковані кип'ятінням в 3М HNO₃ за умови варіювання часу контакту τ ; **ХН-Кл-0,5** ($\bar{X} = 0,25; 0,5; 1,0; 3,0$ М HNO₃) – модифіковані при $\tau = 0,5$ год. за умови варіювання концентрації (\bar{X}) нітратної кислоти; **ЗН-Тр(К-I, К-II, М-II)-1** – модифіковані кип'ятінням в 3М HNO₃ впродовж 1 години. Кислотно-термальну модифікацію кліноптилоліту та трепелів здійснювали нітратною кислотою при співвідношенні $T : P = 1 : 2$ в приладі з оберненим холодильником та за умови перемішування суспензії.

Методом імпрегнування носія по вологоємності водним розчином отримані композиції K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/ \bar{S} (\bar{S} – природні та модифіковані форми кліноптилоліту та трепелу), які виявили каталітичні властивості в реакції окиснення СО.

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

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

ГПС, л/с; $C_{\text{CO}}^{\text{п}}, C_{\text{CO}}^{\text{к}}$ – початкова і кінцева концентрації монооксиду карбону моль/л; $m_{\text{к}}$ – маса каталізатора, г;

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

Третій розділ присвячено дослідженню закономірностей зміни структурних і фізико-хімічних властивостей модифікованих термічним і кислотно-термальним методами форм кліноптилоліту та Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} -каталізаторів на їх основі. Виявлено закономірності впливу сукупності властивостей модифікованих форм кліноптилоліту на активність Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} -каталізаторів в реакції окиснення СО.

За даними РФА підтверджено поліфазність природного цеоліту, який, крім домінуючої фази кліноптилоліту (> 70 мас. %), містить фази α -кварцу, β -кристобаліту, морденіту та гетиту. Аналіз наведених на рис. 1 дифрактограм та всіх інших модифікованих зразків здійснювали за трьома базовими рефlekсами для кліноптилоліту при $2\theta^{\circ}$ ($d, \text{ \AA}$): 9,865 (8,966); 22,146 (3,963) та 30,070 (2,972). Встановлено, що в результаті модифікування кліноптилоліту різними способами тільки зразок 1000-Кл (рис.1, (3)) зазнає повного руйнування кристалічної структури (зникають зазначені вище базові рефlekси) та трансформації з утворенням нових фаз альбіту та анортиту, а також часткового поліморфного перетворення фази α -кварцу на β -кристобаліт. Для інших форм модифікованого кліноптилоліту отримано наступні результати. Найбільш чутливим до структурних змін, які відбуваються при активації кліноптилоліту та закріпленні купрум-паладієвих комплексів, є перше базове відбиття. Критерієм структурних змін є параметр Δd_1 , який характеризує зсув першого базового відбиття модифікованих зразків відносно зразка П-Кл, та Δd_2 – для зразків Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} відносно кожного носія. Стискування

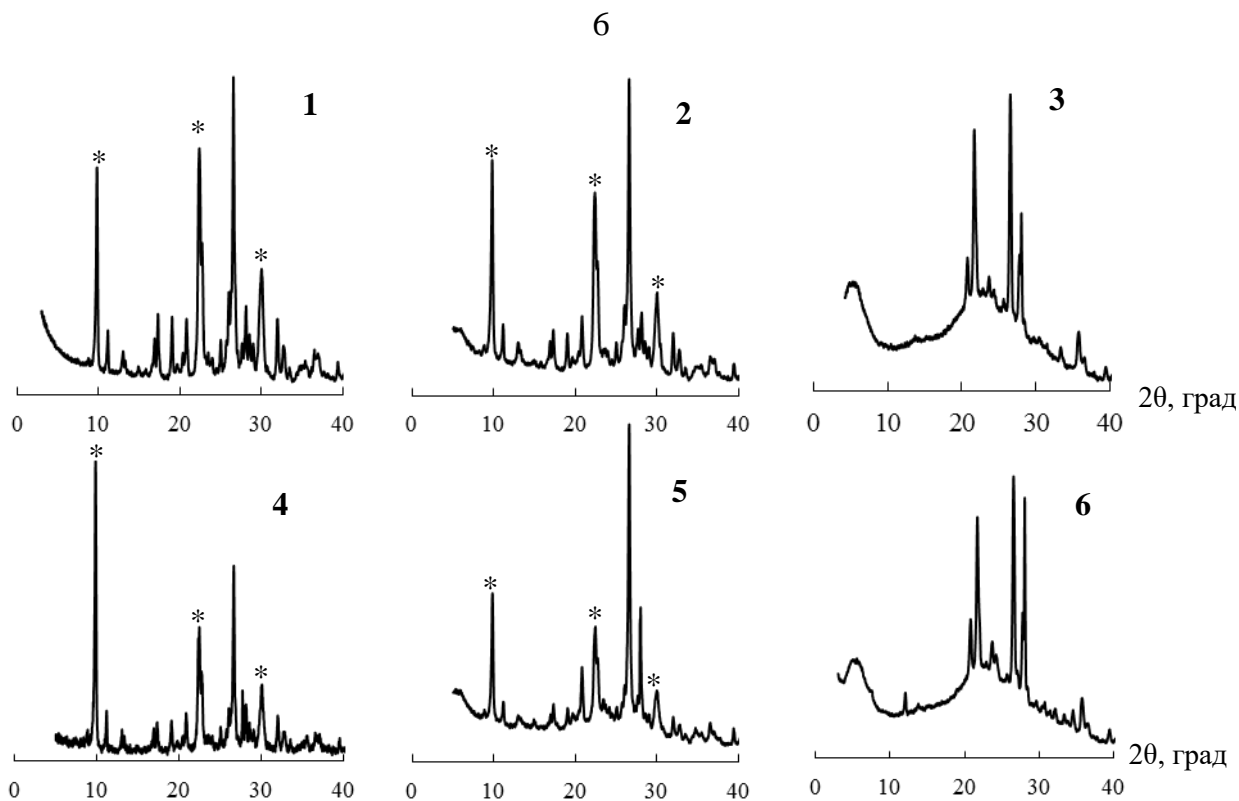


Рис. 1. Дифрактограми зразків: П-Кл (1); 3Н-Кл-0,5 (2); 1000-Кл (3); Pd(II)-Cu(II)/П-Кл (4); Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5 (5); Pd(II)-Cu(II)/1000-Кл (6); * – базові рефлекси кліноптилоліту.

кристалічної комірки ($\Delta d_1 < 0$) встановлено для кислотно-модифікованих зразків 3Н-Кл- τ і \bar{X} Н-Кл-0,5, що обумовлено втратою іонообмінних катіонів. Найбільше стискування кристалічної решітки спостерігається для зразків 0,5Н-Кл-0,5 та 1Н-Кл-0,5. Розширення кристалічної комірки ($\Delta d_1 > 0$, $\Delta d_2 > 0$) спостерігали для зразків H_2O -Кл, 300-Кл та при закріпленні сполук Pd(II) та Cu(II) на носії 300-Кл, 3Н-Кл- τ і \bar{X} Н-Кл-0,5, що вказує на локалізацію цих компонентів переважно в структурі 8-або 10-члених цеолітових порожнин. Модифіковані форми кліноптилоліту змінюють відносну кристалічність (I_R). Найбільше зниження величини I_R спостерігається для носія 3Н-Кл-0,5 (84 %) та катализатора Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5 (56 %), що видно із дифрактограм (2, 5) (рис. 1).

Електронна мікроскопія (СЕМ) показала, що при модифікуванні відбуваються морфологічні зміни в зразках П-Кл, 3Н-Кл-0,5 та Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5 (рис. 2). Поверхня кислотно-модифікованого зразка стає більш шорсткою, з'являються дірки різного розміру, тріщини. В зразках катализатора відбувається подрібнення кристалів кліноптилоліту (вони нагадують лускату форму) та часткове або повне руйнування кремнеземних глобул.

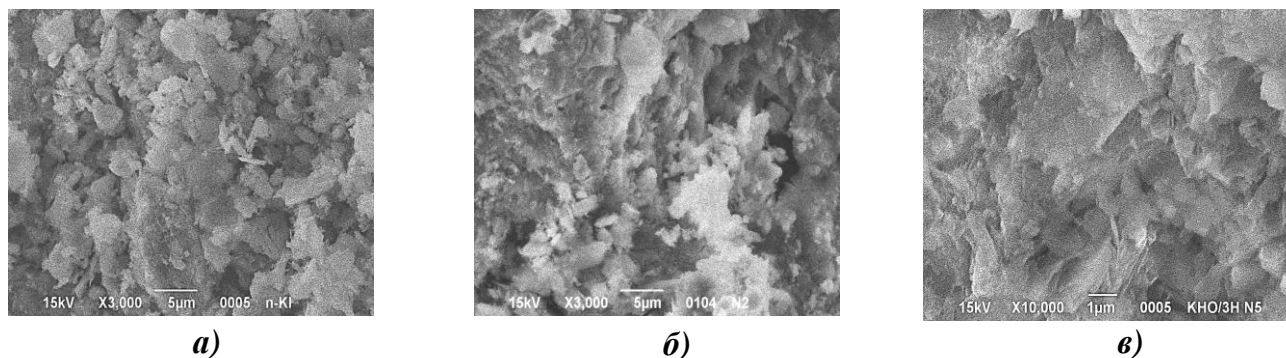


Рис. 2. СЕМ-знімки поверхні П-Кл (а); 3Н-Кл-0,5 (б), Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5 (в).

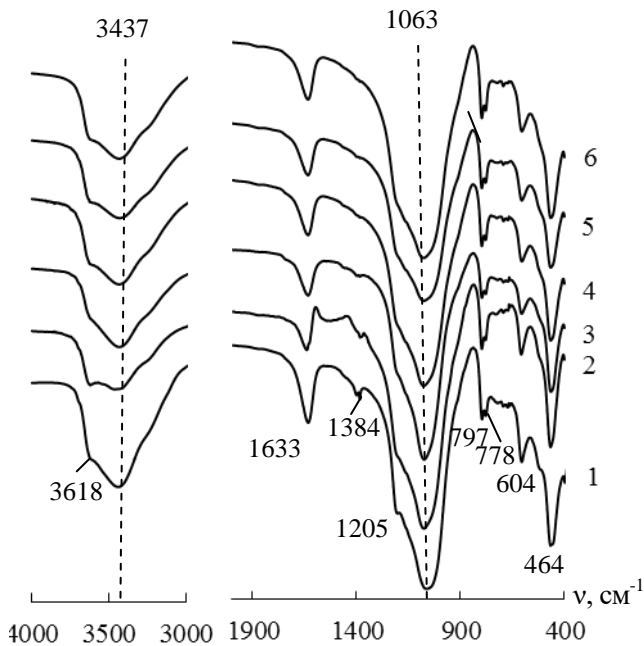


Рис. 3. ІЧ-спектри зразків кліноптилоліту: 1 – П-Кл; 2 – ЗН-Кл-0,5; 3 – ЗН-Кл-1; 4 – ЗН-Кл-3; 5 – ЗН-Кл-6; 6 – ЗН-Кл-9.

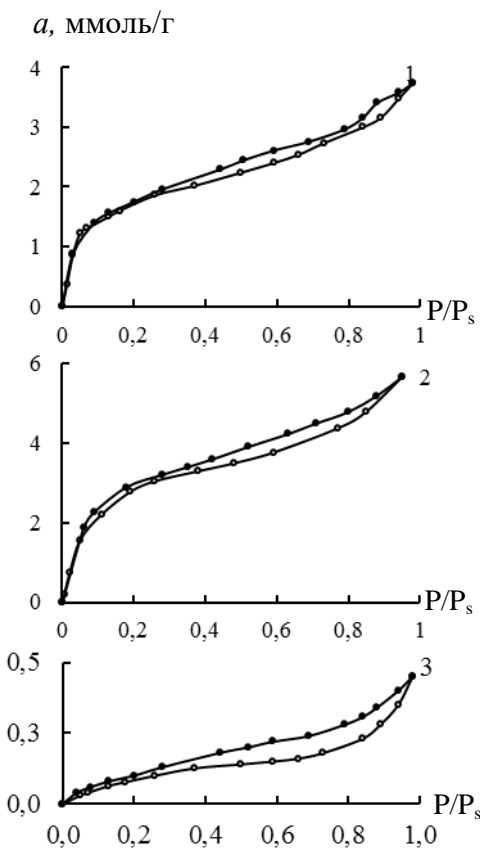


Рис. 4. Ізотерми адсорбції(○)-десорбції(●) парів води зразками природного та модифікованого кліноптилоліту: 1 – П-Кл; 2 – ЗН-Кл-0,5; 3 – 1000-Кл.

ІЧ-спектральні дослідження показали, що незалежно від способу модифікування кліноптилоліту, а також у разі закріплення купрум-паладієвих комплексів цеолітова структура не руйнується, крім зразка 1000-Кл, але спостерігаються зміни в області коливань бренстедівської ОН-групи у фрагменті $\text{Al}(\text{OH})\text{Si}$ та ОН-групи в асоційованих молекулах води, а також в області асиметричних валентних коливань структурної каркасної групи Si-O-Al . Як приклад, на рис. 3 представлені фрагменти ІЧ-спектрів зразків П-Кл (1) та ЗН-Кл- τ (2 – 6). Смути поглинання цих структурних груп у зразках 300-Кл, ЗН-Кл- τ та $\bar{\text{X}}\text{H-Кл-0,5}$ зазнають високочастотного зсуву, що свідчить про: і) появу додаткових місткових ОН-груп, кислотність яких відрізняється; іі) зміну енергії водневих зв'язків в асоційованих молекулах води; ііі) деалюмінівання зразків

під дією кислоти. В спектрах зразків $\text{Pd}(\text{II})\text{-Cu}(\text{II})/\bar{\text{S}}$ ($\bar{\text{S}}$ = П-Кл, $\text{H}_2\text{O-Кл}$, 300-Кл, ЗН-Кл- τ , $\bar{\text{X}}\text{H-Кл-0,5}$) по відношенню до кожного носія спостерігається низькочастотний зсув смуги поглинання валентних коливань ОН-груп в асоційованих молекулах води (найбільший зсув $\Delta\nu = -50 \text{ cm}^{-1}$ у разі ЗН-Кл-0,5) та низькочастотний зсув смуг поглинання валентних коливань як місткової ОН-групи, так і асиметричних валентних коливань структурної групи Si-O-Al . Наведені зміни в спектрах свідчать про формування купрум-паладієвих комплексів саме на цих центрах поверхні кліноптилоліту.

Дослідження адсорбції-десорбції парів води зразками природного та модифікованого кліноптилоліту, а також каталізаторів $\text{Pd}(\text{II})\text{-Cu}(\text{II})/\bar{\text{S}}$ на їх основі дають важливу інформацію про структурно-адсорбційні параметри зазначених зразків, термодинамічну активність адсорбованої води, яку враховували для визначення складу поверхневих купрум-паладієвих комплексів (див. розділ 5). Крім того, ці результати необхідні при визначенні умов використання каталізаторів у ЗІЗОД (див. розділ 6). На рис. 4 представлено приклади типових ізотерм адсорбції-десорбції парів води зразками П-Кл (1), ЗН-Кл-0,5 (2), 1000-Кл (3). Ізотерми адсорбції парів води для всіх досліджуваних зразків, крім 1000-Кл і $\text{Pd}(\text{II})\text{-Cu}(\text{II})/1000\text{-Кл}$, мають однакову форму та відносяться до IV-типу, петля капілярно-конденсаційного

гістерезису відноситься до НЗ-типу. Основна кількість парів води адсорбується зразками при $P/P_s < 0,3$, що вказує на наявність мікро-мезопористої структури. Зразки, прожарені при $1000\text{ }^\circ\text{C}$, стають гідрофобними – у 10 разів зменшується максимальна адсорбція води, змінюється тип ізотерм, пориста структура руйнується. Отримані результати за умови $P/P_s < 0,3$ корелюють з лінійним рівнянням Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ). Основні характеристики (a_m , $S_{\text{пит}}$) та термодинамічна активність води ($a_{\text{H}_2\text{O}} = P/P_s$) за умови величини адсорбції $a = 3,0$ ммоль/г для усіх зразків узагальнено у табл. 1. Наведені результати свідчать про те, що незалежно від способу модифікування кліноптилоліту, крім 1000-Кл, ємність моношару a_m (відповідно площа питомої поверхні, $S_{\text{пит}}$) збільшуються по відношенню до П-Кл та закономірно зростають зі збільшенням часу контакту зразка з 3M HNO_3 та концентрації нітратної кислоти; величини a_m , $S_{\text{пит}}$ зразків Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} є меншими по відношенню до кожного носія; термодинамічна активність адсорбованої води ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) модифікованих форм носія та композицій на їх основі по відношенню до П-Кл знижується; для зразка 1000-Кл величина адсорбції суттєво зменшується, а через руйнування пористої структури $S_{\text{пит}}$ становить усього $6\text{ м}^2/\text{г}$.

Таблиця 1

Структурно-адсорбційні характеристики зразків природного, модифікованого кліноптилоліту, каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} та термодинамічна активність води

Зразок	a_m , ммоль/г	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	Зразок	a_m , ммоль/г	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	$a_{\text{H}_2\text{O}}$
П-Кл	1,53	100	0,84	Pd(II)-Cu(II)/П-Кл	1,41	91	0,78
H ₂ O-Кл	2,11	137	0,90	Pd(II)-Cu(II)/H ₂ O-Кл	1,45	94	0,68
300-Кл	2,86	186	0,90	Pd(II)-Cu(II)/300-Кл	1,54	99	0,72
1000-Кл	0,10	6	-	Pd(II)-Cu(II)/1000-Кл	0,08	5	-
3Н-Кл-0,5	2,04	133	0,24	Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5	2,06	134	0,22
3Н-Кл-1	3,03	197	0,55	Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-1	1,72	112	0,51
3Н-Кл-3	3,18	207	0,66	Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-3	1,78	116	0,60
3Н-Кл-6	3,25	211	0,66	Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-6	1,76	115	0,51
3Н-Кл-9	3,35	218	0,63	Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-9	1,86	122	0,46
0,25Н-Кл-0,5	1,72	110	0,72	Pd(II)-Cu(II)/0,25Н-Кл-0,5	1,70	110	0,66
0,5Н-Кл-0,5	1,72	112	0,64	Pd(II)-Cu(II)/0,5Н-Кл-0,5	1,70	110	0,62
1Н-Кл-0,5	1,89	123	0,56	Pd(II)-Cu(II)/1Н-Кл-0,5	1,78	115	0,62

Термохімічні дослідження показали, що, крім 1000-Кл, дегідратація природного та модифікованих різними способами зразків кліноптилоліту та каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} відбувається одноступінчасто з втратою фізично адсорбованої води при T_M в області $100\text{-}150\text{ }^\circ\text{C}$. Втрата маси зразків в області $300\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$ відбувається за рахунок дегідроксилювання поверхні та поверхневих реакцій за участю металокомплексних сполук. Для зразка 1000-Кл загальна втрата маси становить всього $0,1\text{ мас. \%}$. Для всіх зразків визначено залишковий питомий вміст води ($m_{\text{пит}}$) при $110\text{ }^\circ\text{C}$, який у разі каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} перевищує ємність моношару по воді.

Шляхом вимірювання рН суспензії та визначення знаку суспензійного ефекту ($\Delta p\text{H}_c$) встановлено, що на поверхні П-Кл домінують основні центри Льюїса ($\Delta p\text{H}_c > 0$). Незалежно від способу модифікування кліноптилоліту, крім 1000-Кл, рН суспензії знижується з $7,95$ (П-Кл) до $4,13$ (3Н-Кл-0,5). У разі зразка 1000-Кл $p\text{H}_c = 11,03$.

Кінетичні дослідження (рис. 5) свідчать про те, що зміна фізико-хімічних та структурних характеристик зразків кліноптилоліту, модифікованих різними способами,

впливає на каталітичну активність композицій Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} в реакції окиснення CO киснем повітря, яка за певних умов перебігає зі встановленням стаціонарного режиму.

За міру активності зазначених композицій обрано ступінь конверсії CO у стаціонарному режимі ($\eta_{\text{ст}}$, %) та отримано наступні ряди активності по відношенню до П-Кл. Для зразків першої серії 1000-Кл (0) = П-Кл (0) \ll H₂O-Кл (24,0) < 300-Кл (73,0); для зразків другої серії (3Н-Кл- τ): 3Н-Кл-0,5 (87,3) > 3Н-Кл-1 (86,6) > 3Н-Кл-3 (84,0) > 3Н-Кл-6 (83,0) > 3Н-Кл-9 (82,0) \gg П-Кл (0) ($C_{\text{КВr}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г); для зразків третьої серії (\bar{X} Н-Кл-0,5): 3Н-Кл-0,5 (96,6) = 1Н-Кл-0,5 (96,6) > 0,5Н-Кл-0,5 (96,3) > 0,25Н-Кл-0,5 (95,3) ($C_{\text{КВr}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г).

Таким чином, найбільш дієвим методом модифікування кліноптилоліту є кислотно-термальний, а найвищу каталітичну активність купрум-паладієві комплекси виявляють на носії 3Н-Кл-0,5.

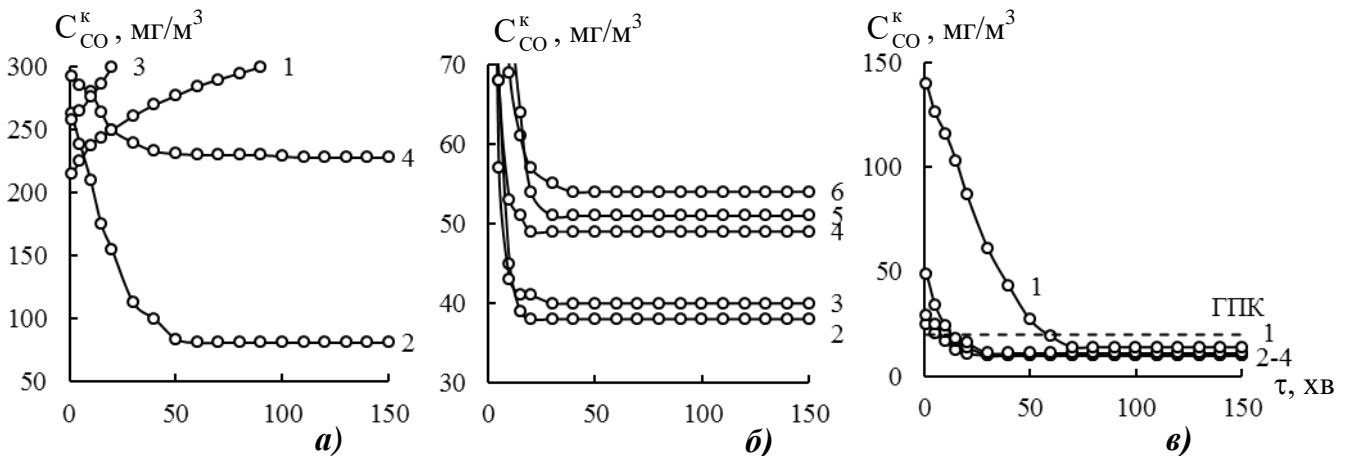


Рис. 5. Зміна $C_{\text{CO}}^{\text{к}}$ у часі в реакції окиснення CO киснем в присутності каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-КВr}/\bar{S}$

\bar{S} : 1 – П-Кл; 2 – H₂O-Кл; 3 – 300-Кл; 4 – 1000-Кл (рис. 5 а);

\bar{S} : 2 – 3Н-Кл-0,5; 3 – 3Н-Кл-1; 4 – 3Н-Кл-3; 5 – 3Н-Кл-6; 6 – 3Н-Кл-9 (рис. 5 б);

\bar{S} : 1 – 0,25Н-Кл-0,5; 2 – 0,5Н-Кл-0,5; 3 – 1Н-Кл-0,5; 4 – 3Н-Кл-0,5 (рис. 5 в)

$C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{КВr}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г (рис. 5 а, б); $C_{\text{КВr}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г (рис. 5 в).

Досліджено кінетику окиснення CO киснем повітря в присутності каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-КНal}/3\text{Н-Кл-0,5}$ (КНal = КCl, КВr, КI) за умови варіювання вмісту Pd(II), Cu(II), КНal (рис. 6).

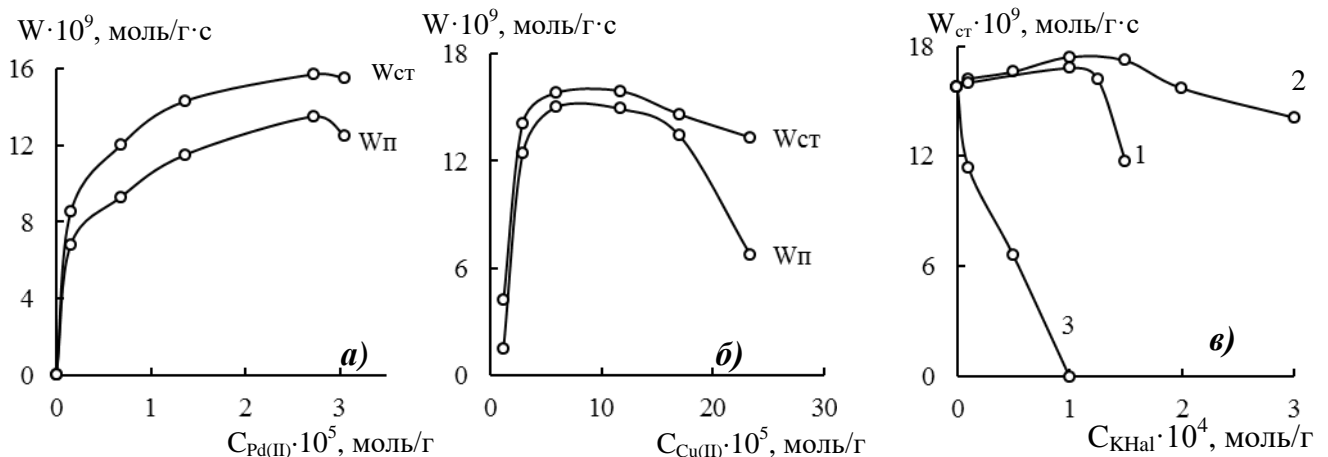


Рис. 6. Залежність початкової ($W_{\text{п}}$) та стаціонарної ($W_{\text{ст}}$) швидкості реакції від $C_{\text{Pd(II)}}$ (а), $C_{\text{Cu(II)}}$ (б) та $C_{\text{КНal}}$ (в): 1 – КCl; 2 – КВr; 3 – КI ($C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г).

Встановлено, що максимальний синергетичний ефект Pd(II) та Cu(II) досягається за умови $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$ моль/г і $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г; природа галогенід-іонів суттєво впливає на каталітичну активність купрум-паладієвих комплексів, яка убуває в послідовності $Br^- > Cl^- \gg I^-$; на основі сукупності отриманих результатів встановлено оптимальний склад каталізатора, який забезпечує окиснення CO в межах 50-300 мг/м³ до концентрації менше ГПК робочої зони (20 мг/м³): $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$, $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$, $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

У четвертому розділі досліджено фазовий склад, структурні, структурно-адсорбційні та фізико-хімічні характеристики зразків природного та модифікованого різними способами трепелу з двох родовищ України, а також Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} -каталізаторів на їх основі. Вивчено вплив природи носія $\bar{S} = \text{П-Тр(К-I, К-II, М-II)}$, $\text{М-Тр(К-I, К-II, М-II)}$, М – модифіковані форми трепелів, на активність купрум-паладієвих комплексів в реакції окиснення CO киснем.

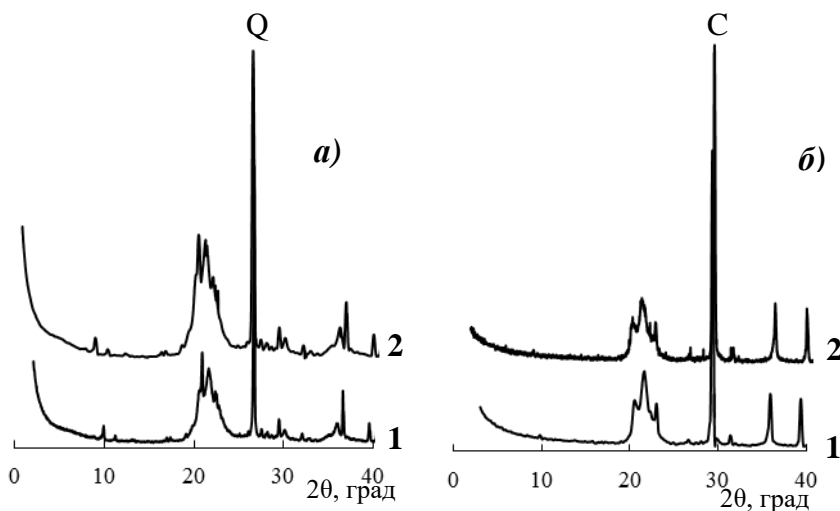


Рис. 7. Дифрактограми природних трепелів (1) та Pd(II)-Cu(II)-композицій (2) на їх основі: а – П-Тр(К-II); б – П-Тр(М-II) (Q – α -кварц; C – кальцит).

На рис. 7 представлено дифрактограми зразків П-Тр(К-II), П-Тр(М-II) та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі. Найбільш інтенсивні відбиття в зразку П-Тр(К-II) належать фазі α -кварцу ($2\theta = 26,626^\circ$), а у випадку П-Тр(М-II) – фазі кальциту ($2\theta = 29,396^\circ$). Аналіз дифрактограм здійснювали за методом Рітвельда. Отримано наступні результати. В зразках трепелу з різних родовищ визначаються однакові кристалічні фази: α -кварц, β -кристобаліт, α -тридиміт, кальцит, але вміст (мас. %) цих фаз суттєво відрізняється. Для П-Тр(К-I): α -кварц (31,9) \approx β -кристобаліт (30,8) $>$ α -тридиміт (22,2) $>$ кліноптилоліт (9,1) $>$ кальцит (4,3) $>$ мікроклін (1,7); П-Тр(К-II): β -кристобаліт (36,0) $>$ α -тридиміт (29,2) $>$ α -кварц (23,4) $>$ кліноптилоліт (7,5) $>$ кальцит (2,13) $>$ мікроклін (1,5); П-Тр(М-II): кальцит (47,3) $>$ β -кристобаліт (35,5) $>$ α -тридиміт (16,2) $>$ α -кварц (0,6). Крім того, профіль дифрактограм в області 2θ від 10 до 20 – (протяжне гало) вказує на наявність аморфного кремнезему (опалу). При закріпленні купрум-паладієвих композицій вміст фаз змінюється незначно, крім зразка П-Тр(М-II), у разі закріплення на якому солей Pd(II) та Cu(II), вміст фази кальциту знижується на 7%, що може бути пов'язане з утворенням карбонатів відповідних металів.

ІЧ-спектральні дослідження природних зразків трепелу (рис. 8) підтверджують їх поліфазність: визначаються структурні групи кристалічних (α -кварц, β -кристобаліт, α -тридиміт) та аморфної (опал) кремнеземних форм в області від 1100 – 1300 см^{-1} та при 790 і 475 см^{-1} , а також кальциту (1400 – 1430 см^{-1}). Слід зазначити, що в ІЧ-спектрі зразка П-Тр(М-II), в якому домінує фаза кальциту, смуга при 1430 см^{-1} є більш інтенсивною, ніж смуга, віднесена до асиметричних валентних Si-O-Si-коливань (1101 см^{-1}), що підтверджує належність трепелу цього родовища до карбонатних.

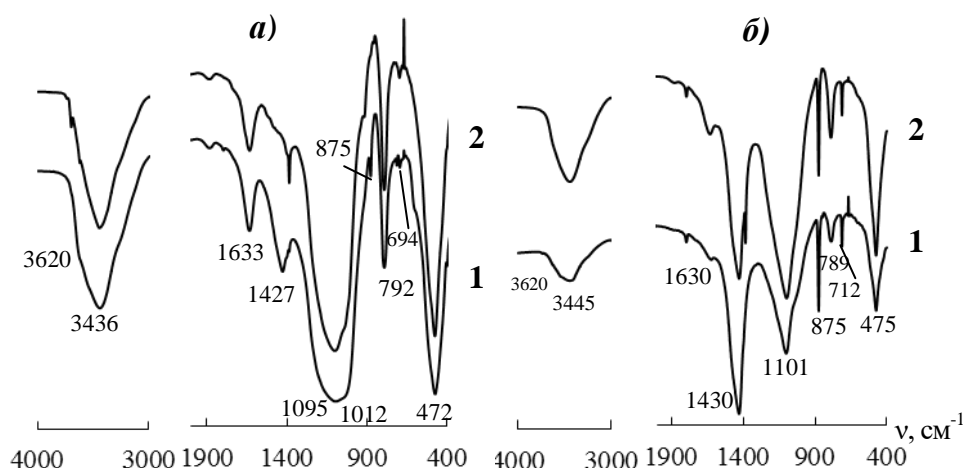


Рис. 8. ІЧ-спектри носіїв (1) та Pd(II)-Cu(II)-композицій (2) на їх основі: а – П-Тр(К-I); б – П-Тр(М-II).

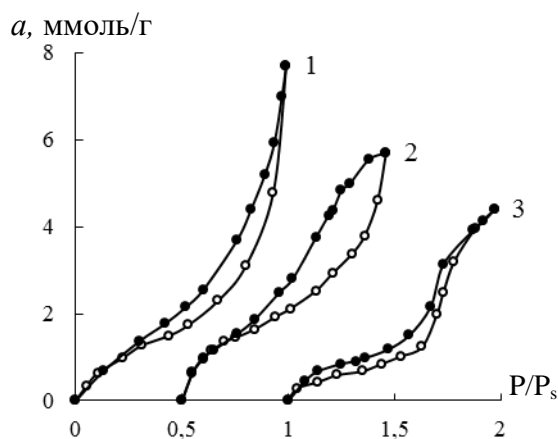


Рис. 9. Ізотерми адсорбції(○)-десорбції(●) парів води зразками природних трепелів: 1 – П-Тр(К-I); 2 – П-Тр(К-II); 3 – П-Тр(М-II).

При закріпленні солей паладію(II) та купруму(II) зміни відбуваються в області коливань ОН-груп. Суттєве зниження інтенсивності смуги при 1430 см^{-1} у разі носія П-Тр(М-II) вказує на утворення карбонатів Pd(II) і Cu(II).

Дослідження адсорбції-десорбції парів води зразками П-Тр(К-I), П-Тр(К-II) і

П-Тр(М-II) (рис. 9) виявили деякі відмінності на початкових ділянках ізотерм, але загальним є різке зростання величини адсорбції при $P/P_s > 0,7$, що обумовлено капілярною конденсацією парів води. За умови $P/P_s < 0,3$ ізотерми опрацьовано за допомогою рівняння БЕТ та отримано наступні результати (табл. 2): ємність моношару (a_m), площа питомої поверхні ($S_{\text{пит}}$) зростають у такій послідовності П-Тр(М-II) < П-Тр(К-I) < П-Тр(К-II), в той же час в цій послідовності термодинамічна активність адсорбованої води убуває. Закріплення купрум-паладієвих комплексів на різних зразках П-Тр викликає зростання a_m , $S_{\text{пит}}$ та зменшення термодинамічної активності води.

Таблиця 2

Структурно-адсорбційні характеристики зразків природних трепелів, Pd(II)-Cu(II)-катализаторів на їх основі та термодинамічна активність води

Зразок	a_m , ммоль/г	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	Зразок	a_m , ммоль/г	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	$a_{\text{H}_2\text{O}}$
П-Тр(К-I)	0,92	60	0,22	Pd(II)-Cu(II)/ П-Тр(К-I)	1,47	96	0,09
П-Тр(К-II)	1,29	84	0,10	Pd(II)-Cu(II)/ П-Тр(К-II)	1,33	87	0,17
П-Тр(М-II)	0,47	30	0,52	Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(М-II)	0,76	49	0,33

Дослідження термохімічних властивостей природних трепелів з двох родовищ України свідчать про те, що дегідратація зразків П-Тр(К-I) і П-Тр(К-II) відбувається однаково: ендоефект при 100 °C характеризує втрату фізично адсорбованої води. Загальна втрата маси для цих зразків становить 7,6 і 8,0 %, відповідно. Для карбонатного трепелу П-Тр(М-II) (рис. 10б) спостерігаються два ендоефекти: при 100 °C – втрата фізично адсорбованої води; при 980 °C – розкладання кальциту, що позначається на збільшенні абсолютної втрати маси до 24 %.

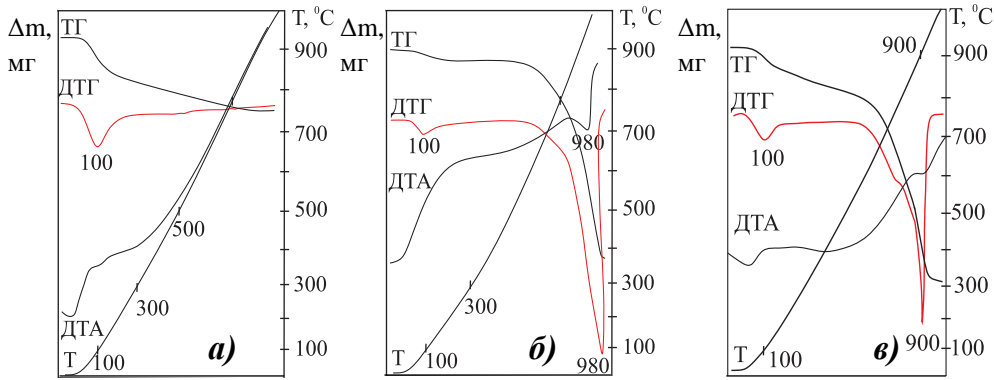


Рис. 10. Дериватограми зразків П-Тр(К-І) (а); П-Тр(М-П) (б); Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(М-П) (в).

($pH_{ст.}$) збільшується: П-Тр(К-І) (8,15) < П-Тр(К-І) (8,75) < П-Тр(М-П) (9,15). Від'ємне значення суспензійного ефекту ($\Delta pH_c < 0$) вказує, що дисоціація молекул води відбувається на кислотних центрах Льюїса за основним механізмом: $T^+ + H_2O \rightleftharpoons T-OH + H^+$.

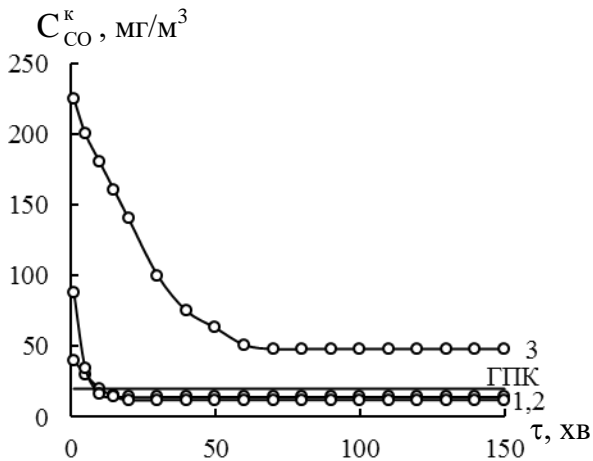


Рис. 11. Зміна C_{CO}^k у часі при окисненні CO киснем в присутності композиції $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$; \bar{S} : 1 – П-Тр(К-І), 2 – П-Тр(К-ІІ), 3 – П-Тр(М-П) ($C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г).

і 1000-Тр(К-І, К-ІІ) кремнеземні фази $\alpha-SiO_2$, β -кристобаліт і α -тридиміт не зазнають структурних змін. Змінюється вміст цих фаз та розміри кристалітів. Найбільші коливання вмісту встановлено для фаз α -кварцу та α -тридиміту: в зразку H_2O -Тр(К-І) суттєво убуває вміст $\alpha-SiO_2$, а вміст α -тридиміту зростає до 55,6 %; навпаки, в зразку H_2O -Тр(К-ІІ) вміст $\alpha-SiO_2$ майже не змінюється (20 – 25 %); вміст фази α -тридиміту в модифікованих зразках Тр(К-ІІ) збільшується до 39,7 % тільки у зразку 1000-Тр(К-ІІ). Фаза кальциту цілком зникає в зразках 3Н-Тр(К-І, К-ІІ)-1 та 1000-Тр(К-І, К-ІІ). У разі карбонатного трепелу суттєвих змін зазнає зразок 1000-Тр(М-П) – відбувається повне розкладання кальциту, в результаті реакцій з кремнеземними компонентами утворюються нові фази, а саме, воластоніт ($CaSiO_3$; 45,2 %) та β -ларніт (Ca_2SiO_4 ; 24,9 %); зменшується вміст β -кристобаліту (12,2 %), α -тридиміту (15,2 %) та цілком зникає фаза $\alpha-SiO_2$.

При закріпленні сполук Pd(II) і Cu(II) максимум другого ендоефекту знижується на 80 °С, температура першого ендоефекту для всіх трьох зразків не змінюється.

Водні суспензії природних трепелів мають лужне середовище, рівноважне значення pH суспензії

Дослідження кінетики окиснення CO киснем в присутності каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/П-Тр (рис. 11) показали, що перші два каталізатори в стаціонарному режимі забезпечують очистку повітря від CO до ГПК робочої зони; каталізатор на основі П-Тр(М-П) не виявив таких властивостей. Недоліком каталізаторів на основі природних трепелів є досить низький ступінь конверсії CO впродовж 10 – 50 хв. на початку реакції, тому виникає необхідність підвищення активності каталізатора за рахунок модифікування природних зразків трепелу.

На рис. 12 наведено приклади дифрактограм модифікованих зразків трепелу, які зазнають найбільших змін. За результатами РФА встановлено, що в модифікованих зразках некарбонатного трепелу H_2O -Тр(К-І, К-ІІ), 3Н-Тр(К-І, К-ІІ)-1

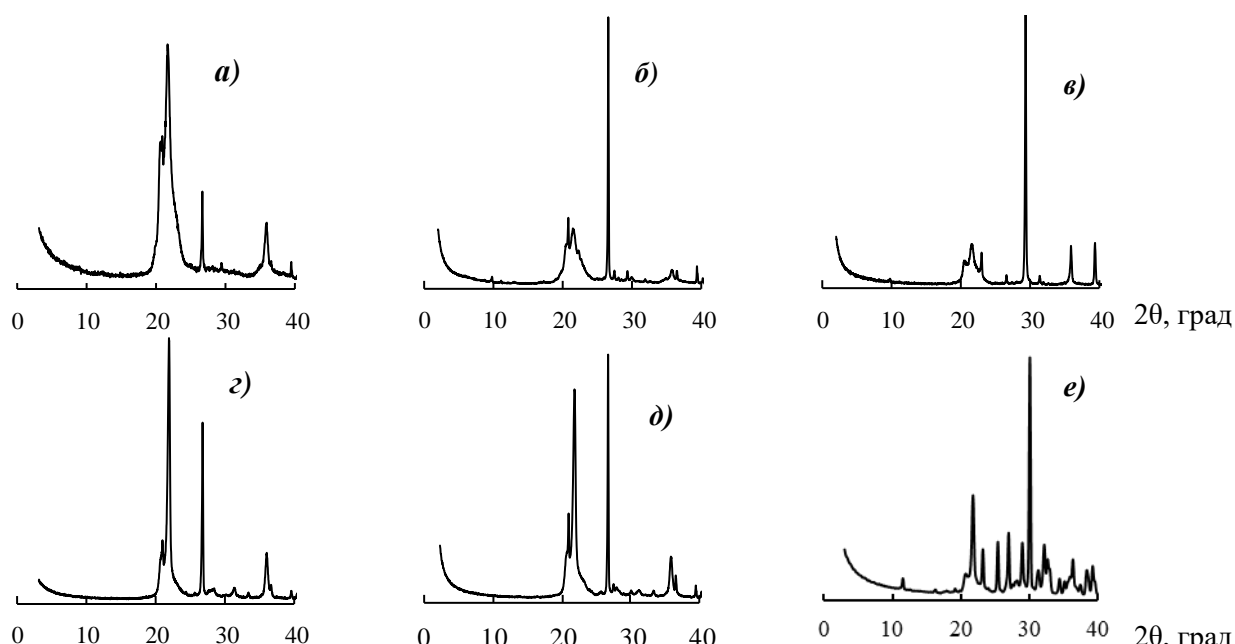


Рис. 12. Дифрактограми модифікованих зразків трепелу: *a* – $\text{H}_2\text{O-Tr(K-I)}$; *б* – $\text{H}_2\text{O-Tr(K-II)}$; *в* – $\text{H}_2\text{O-Tr(M-II)}$; *г* – 1000-Tr(K-I) ; *д* – 1000-Tr(K-II) ; *е* – 1000-Tr(M-II) .

За допомогою сканівної електронної мікроскопії (СЕМ) (рис. 13) встановлено, що зразки природного (П-Tr(K-II)) та модифікованого трепелу $\text{H}_2\text{O-Tr(K-II)}$ мають глобулярні (переважно) та листові утворення. Кулеподібні з ребристою поверхнею тіла характерні для опал-кristобаліт-тридимітової фаз. У разі каталізатора $\text{Pd(II)-Cu(II)/H}_2\text{O-Tr(K-II)}$ відбувається часткове або повне руйнування глобул з утворенням кристалітів пластинчастих форм та порожнин різного розміру між ними.

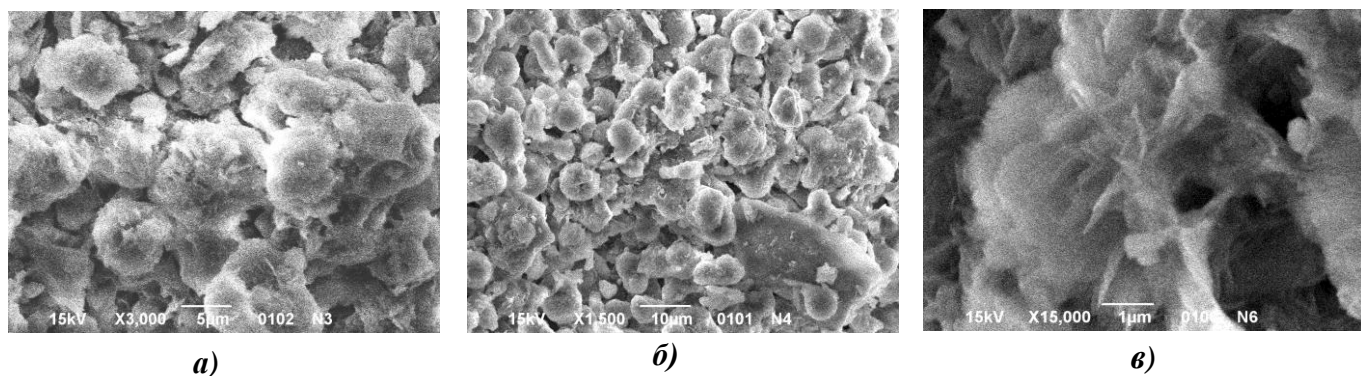


Рис. 13. СЕМ-знімки зразків: *a* – П-Tr(K-II); *б* – $\text{H}_2\text{O-Tr(K-II)}$; *в* – $\text{Pd(II)-Cu(II)/H}_2\text{O-Tr(K-II)}$.

ІЧ-спектри модифікованих зразків некарбонатного трепелу $\text{H}_2\text{O-Tr(K-I, K-II)}$, $3\text{H-Tr(K-I, K-II)-1}$ і $1000\text{-Tr(K-I, K-II)}$ мало відрізняються від наведених на рис. 8 та вказують на те, що структура кремнеземних фаз не руйнується, але після кислотної та термічної обробки зникають смуги поглинання карбонатної та Fe-Fe-OH-груп. В ІЧ-спектрах зразків $\text{Pd(II)-Cu(II)/}\bar{\text{S}}$ встановлено високочастотний зсув ($\Delta\nu = 9 - 11 \text{ cm}^{-1}$) смуги поглинання валентних коливань OH-групи в молекулах води та зміни в області коливань бренстедівської OH-групи у фрагменті Si-(OH)-Al. У разі карбонатного трепелу суттєві зміни спостерігаються в ІЧ-спектрі зразка 1000-Tr(M-II) (рис. 14). З'являються нові смуги поглинання, що вказують на фазові трансформації та появу нових фаз воластоніта та β -ларніта.

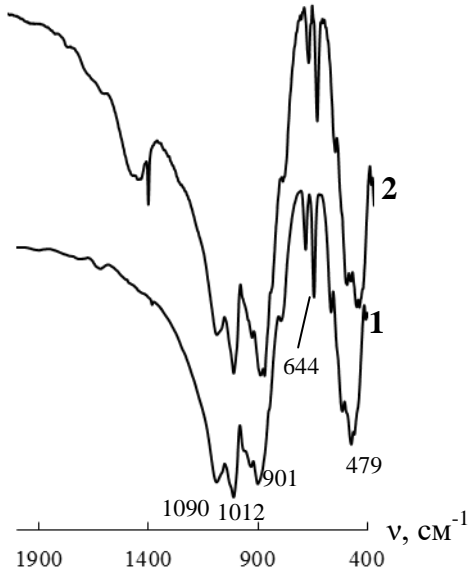


Рис. 14. ІЧ-спектри зразків: 1 – 1000-Тр(М-П); 2 – Pd(II)-Cu(II)/1000-Тр(М-П).

рівноважне значення рН суспензій H_2O -Тр(К-І, К-ІІ, М-П), 1000-Тр(К-І, К-ІІ, М-П) є набагато більшим за 7, а для зразка 3Н-Тр(К-І, К-ІІ, М-П)-1 $\text{pH}_c \ll 7$.

Доведено, що купрум-паладієві комплекси, закріплені на модифікованих носіях H_2O -Тр(К-І, К-ІІ, М-П), 3Н-Тр(К-І, К-ІІ, М-П)-1 та 300-Тр(К-І, К-ІІ, М-П) по відношенню до П-Тр(К-І, К-ІІ, М-П), підвищують каталітичну активність та забезпечують ступінь перетворення CO у стаціонарному режимі від 88 до 99 % (рис. 15). Але тільки каталізатори на основі модифікованих зразків некарбонатного трепелу (К-І, К-ІІ) у стаціонарному режимі забезпечують вимогу $C_{\text{CO}}^k < \text{ГПК}_{\text{CO}}$; з них тільки каталізатор Pd(II)-Cu(II)/ H_2O -Тр(К-І) відповідає цій умові також на початку реакції. Каталізатори на основі зразків 1000-Тр(К-І, К-ІІ, М-П) повністю втрачають активність у реакції окиснення CO киснем. Каталітична активність купрум-паладієвих комплексів, закріплених на H_2O -Тр(К-І, К-ІІ), залежить від природи галогенід-іонів та убуває в такій послідовності: $\text{Br}^- > \text{Cl}^- \gg \text{I}^-$.

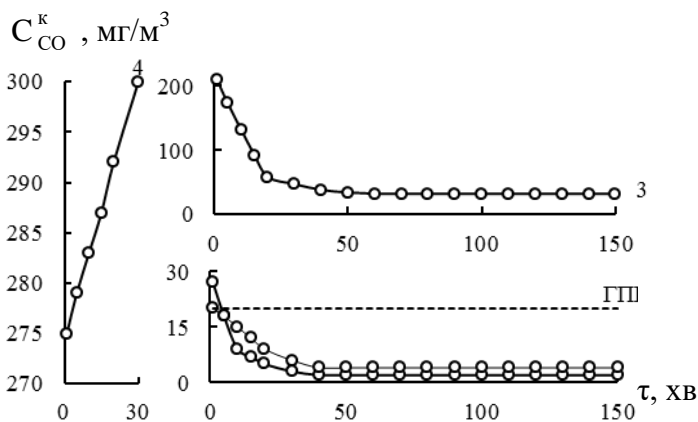


Рис. 15. Зміна C_{CO}^k у часі в реакції окиснення CO киснем в присутності Pd(II)-Cu(II)-каталізаторів на модифікованих формах трепелів: 1 – H_2O -Тр(К-І); 2 – H_2O -Тр(К-ІІ); 3 – H_2O -Тр(М-П); 4 – 1000-Тр(К-І). ($C_{\text{Pd(II)}} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KBr}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г).

У п'ятому розділі висвітлені питання, які торкаються фізико-хімічних уявлень про вплив носіїв неорганічного походження на каталітичну активність купрум-паладієвих комплексів у реакції окиснення CO киснем. До кола цих питань входять: оцінка співвідношення міцних, середньої сили та слабких зв'язків Pd(II) і Cu(II) з поверхнею

носія; схема формування поверхневих біметальних купрум-паладієвих комплексів; геометрія комплексів Pd(II) і Cu(II), закріплених на різних носіях; використання узагальнюючого термодинамічного параметру (УТП) в сукупності з кінетичними даними для передбачення впливу носія на склад та активність купрум-паладієвих комплексів.

Досліджено адсорбційно-десорбційні властивості зразків П-Кл, 3Н-Кл-0,5, П-Тр(К-І), Н₂О-Тр(К-І) та 3Н-Тр(К-І)-1 стосовно Cu(II) та Pd(II). Встановлено подібність ізотерм адсорбції Cu(II), які віднесено до L-типу, що вказує на однаковий механізм адсорбції. За даними з десорбції йонів металів Cu(II) має більшу спорідненість до носіїв і утворює з функціональними поверхневими групами міцніші зв'язки, ніж Pd(II). В області рівноважних значень концентрацій Cu(II) (C_p), близьких до формування моношару, коли адсорбція супроводжується зменшенням рН, купрум(II) закріплюється за іонообмінними реакціями з утворенням внутрішньосферних комплексів: $[\equiv\text{T-OH}] + \text{Cu}_{\text{aq}}^{2+} \rightleftharpoons [\equiv\text{T-O-Cu}]_{\text{aq}}^+ + \text{H}^+$ (1); $2[\equiv\text{T-OH}] + \text{Cu}_{\text{aq}}^{2+} \rightleftharpoons [\equiv\text{T-O}]_2\text{Cu}_{\text{aq}} + 2\text{H}^+$ (2), де T = Si, Al. У тому випадку, коли адсорбція аквакатиону супроводжується його гідролізом на поверхні носія, формування внутрішньосферних комплексів відбувається за реакцією $\equiv\text{TOH} + \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \equiv\text{TO}(\text{OH})\text{Cu}_{\text{aq}} + 2\text{H}^+$ (3).

Ділянки, де рН розчину не змінюється після адсорбції купруму(II), а величина адсорбції зростає, вказують на зміну механізму адсорбції: утворюються зовнішньосферні комплекси в результаті електростатичної взаємодії $(\equiv\text{T-O}^-)_2 + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons (\equiv\text{T-O}^-)_2 \text{---Cu}^{2+}$ (4) або за допомогою водневих зв'язків із бренстедівським кислотним центром без обміну протонів $\equiv\text{TOH}(\text{H}_2\text{O})_x + \text{Cu}_{\text{aq}}^{2+} \rightleftharpoons \equiv\text{TOH}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ (5). В області моношарового заповнення поверхні формування біметальних комплексів відбувається наступним чином: $[\equiv\text{T-O-Cu}(\text{H}_2\text{O})_x]^+ + \text{PdL}_j^{2-j} \rightleftharpoons [\equiv\text{T-O-Cu}(\text{H}_2\text{O})_{x-1} - \text{PdL}_j]^{3-j} + \text{H}_2\text{O}$ (6); $[\equiv\text{T-O}]_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_x + \text{PdL}_j^{2-j} \rightleftharpoons [\equiv\text{T-O}]_2\text{-Cu}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}\text{-PdL}_j^{2-j} + \text{H}_2\text{O}$ (7).

Комплексний фрагмент PdL_j^{2-j} через молекули води слабо зв'язується з поверхневим Cu(II). За даними УФ-видимої- та ЕПР-спектроскопії Cu(II) перебуває в октаедричній координації з незначним аксіальним викривленням, а Pd(II) – у плоскоквадратній конфігурації. Результати тестування модельних зразків показали, що саме такі біметальні комплекси виявляють найбільшу каталітичну активність в реакції окиснення монооксиду карбону.

Природа лігандів (L = Cl⁻, Br⁻, I⁻) в координаційній сфері Pd(II) суттєво впливає на активність купрум-паладієвого комплексу – максимальна активність спостерігається при C_{Br⁻} = 1,0 · 10⁻⁴ моль/г. Для визначення складу поверхневих комплексів паладію(II), слабо зв'язаних з поверхнею носія, взято до уваги уявлення про подібність процесів комплексоутворення в концентрованих розчинах та на поверхні носія з адсорбованим шаром води.

За допомогою узагальнюючого термодинамічного параметру (УТП = $\lg a_{\text{H}_2\text{O}} / (a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Br}^-})$), який є універсальною характеристикою носія та враховує вплив термодинамічної активності води (a_{H₂O}), йонів гідроксонію (a_{H₃O⁺}) та бромід-іонів (a_{Br⁻}) на перебіг реакцій утворення гідроксобромідних комплексів паладію(II), здійснено аналіз кінетичних даних, що відображають вплив природи носія на активність купрум-паладієвих комплексів в реакції окиснення СО.

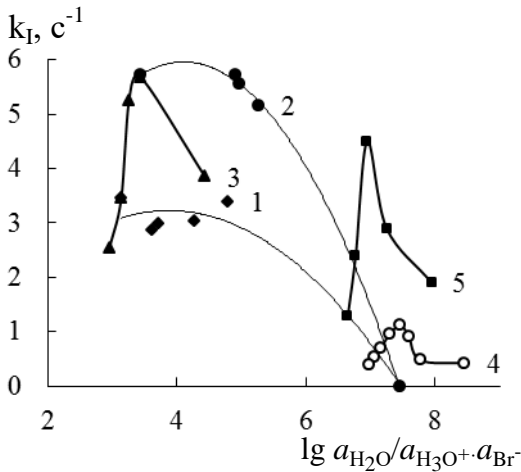
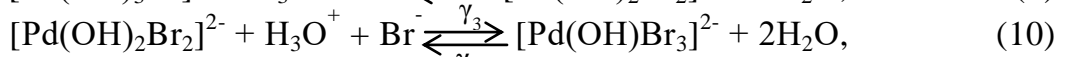
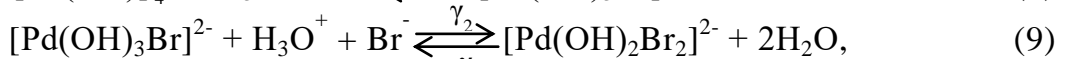


Рис. 16. Вплив $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Br}^-}$ на константу окиснення CO киснем у стаціонарному режимі (k_I) в присутності каталізаторів $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/\bar{\text{S}}$, $\bar{\text{S}}$ - кислотно-модифіковані форми кліноптилоліту: 1 – 3Н-Кл-τ; 2 – $\bar{\text{X}}$ Н-Кл-0,5; 3* – 3Н-Кл-0,5; $\bar{\text{S}}$ - модифікований трепел: 4* – $\text{H}_2\text{O-Tr}(\text{K-I})$; 5* – $\text{H}_2\text{O-Tr}(\text{K-II})$. (*серії, отримані при варіюванні C_{KBr})

Видно, що у разі кислотно-модифікованих форм кліноптилоліту (криві 1, 2, 3) максимум каталітичної активності спостерігається при значенні УТП = 3,26. Формування гідроксобромідних комплексів паладію на трепелі $\text{H}_2\text{O-Tr}(\text{K-I})$ (крива 4) і $\text{H}_2\text{O-Tr}(\text{K-II})$ (крива 5) припадає на область значень УТП від 8,46 до 6,66. Ці дані вказують на те, що на різних носіях утворюються різні за складом гідроксобромідні комплекси паладію(II). З урахуванням констант гідролізу Pd^{2+} , значень УТП та розрахованих констант, що характеризують рівноваги (8) – (11):



встановлено, що реакції (8), (9) перебігають на носіях $\text{H}_2\text{O-Tr}(\text{K-I})$ і $\text{H}_2\text{O-Tr}(\text{K-II})$, а реакції (10), (11) – на носії 3Н-Кл-0,5. Значення констант $\gamma_1 = 1,8 \cdot 10^8$, $\gamma_2 = 2,2 \cdot 10^7$, $\gamma_3 = 5,6 \cdot 10^4$, $\gamma_4 = 7,0 \cdot 10^3$ узгоджуються з раніше отриманими у разі кислотно-модифікованих базальтового туфу та бентоніту. Максимальна активність купрум-паладієвих комплексів, закріплених на $\text{H}_2\text{O-Tr}(\text{K-I})$ або $\text{H}_2\text{O-Tr}(\text{K-II})$, припадає на значення УТП = 7,46 і 6,95, відповідно. Слід звернути увагу на те, що для немодифікованого кліноптилоліту УТП = 7,45, але комплекси не виявляють каталітичної активності. Це пояснюється різною часткою слабкозв'язаного паладію(II): на П-Кл вона дорівнює нулю, а на трепелах – 80 – 90 %.

У шостому розділі досліджено вплив різних чинників: початкової концентрації CO в ГПС (C_{CO}^n), ефективного часу контакту ГПС з каталізатором (τ'), вмісту води у складі каталізатора та кількості попередньо адсорбованого діоксиду сульфуру на ступінь конверсії CO у стаціонарному режимі ($\eta_{\text{ст}}$, %) в присутності каталізаторів $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/\bar{\text{S}}$ ($\bar{\text{S}}$ = 3Н-Кл-0,5 та $\text{H}_2\text{O-Tr}(\text{K-I})$). Встановлено, що за умови C_{CO}^n від 40 до 300 мг/м³, τ' від 0,13 до 0,61 с ступінь конверсії CO становить 87 – 99 %, при якій забезпечується впродовж 80 – 100 годин очищення повітря від CO нижче ГПК_{р.з.} (20 мг/м³). Встановлені технічні характеристики каталізаторів на основі кислотно-модифікованого кліноптилоліту (3Н-Кл-0,5) (ТУ У 28.2-01530125-043:2016, КНО-СО/М-Кл), який використовується для спорядження газопилозахисної напівмаски «Платан», а також на основі модифікованого трепелу ($\text{H}_2\text{O-Tr}(\text{K-I})$) (ТУ ТУ 28.2-02071091-003:2012, КНО-СО/МТ), який застосовують у комплексних засобах захисту людини типу «Супровідник» за умов надзвичайних ситуацій. Вміст води у складі каталізаторів не повинен

перевищувати 11 мас. %. Через отруєння каталізаторів діоксидом сульфуру (зниження активності на 40 %) в конструкції ЗІЗОД передбачено попередню очистку повітря від SO_2 .

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розроблено актуальні теоретичні та практичні аспекти прогнозованого регулювання структурних, структурно-адсорбційних і фізико-хімічних характеристик природних кліноптилоліту та трепелів, а також використання їх в якості носіїв купрум-паладієвих комплексів, активних в реакції окиснення монооксиду карбону киснем та застосування таких каталізаторів в засобах індивідуального захисту органів дихання робітників різних галузей промисловості від шкідливого впливу токсичної речовини.

1. Обґрунтовано умови термічного та кислотно-термального модифікування зразків кліноптилоліту і трепелів різного походження та їх вплив на структурні, структурно-адсорбційні та фізико-хімічні характеристики. Встановлено, що тільки зразки 1000-Кл, 1000-Тр(К-І), 1000-Тр(К-ІІ) і 1000-Тр(М-ІІ) зазнають фазових трансформацій та катастрофічного руйнування пористої структури. Для інших форм модифікованих кліноптилоліту та трепелів є характерними закономірні зміни властивостей.

2. Встановлено, що для кислотно-модифікованих зразків 3Н-Кл- τ і \bar{X} Н-Кл-0,5 спостерігається стискування кристалічної решітки. Найбільше стискування кристалічної решітки встановлено для зразків 0,5Н-Кл-0,5 і 1Н-Кл-0,5. В зразках каталізатора Pd(ІІ)-Cu(ІІ)/ \bar{S} (\bar{S} – 3Н-Кл- τ і \bar{X} Н-Кл-0,5) кристалічна решітка розширюється, що вказує на локалізацію сполук Pd(ІІ) і Cu(ІІ) переважно в структурі 8- або 10-членних цеолітових порожнин. У низці зразків П-Кл, 3Н-Кл-0,5 та Pd(ІІ)-Cu(ІІ)/3Н-Кл-0,5 встановлено морфологічні зміни. У разі каталізатора відбувається подрібнення кристалів кліноптилоліту, які нагадають лускату форму.

3. Встановлено, що зміна фізико-хімічних та структурних характеристик зразків кліноптилоліту, модифікованих різними способами, впливає на каталітичну активність композицій Pd(ІІ)-Cu(ІІ)/ \bar{S} у реакції окиснення СО киснем повітря, яка за певних умов перебігає зі встановленням стаціонарного режиму. За міру активності зазначених композицій обрано ступінь перетворення СО у стаціонарному режимі ($\eta_{\text{ст}}$, %) та отримано наступні ряди активності по відношенню до П-Кл. Для зразків першої серії 300-Кл (73,0) > H_2O -Кл (24,0) > П-Кл (0) = 1000-Кл (0); для зразків другої серії (3Н-Кл- τ): 3Н-Кл-0,5 (87,3) > 3Н-Кл-1 (86,6) > 3Н-Кл-3 (84,0) > 3Н-Кл-6 (83,0) > 3Н-Кл-9 (82,0) >> П-Кл (0) ($C_{\text{КВг}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г); для зразків третьої серії (\bar{X} Н-Кл-0,5): 3Н-Кл-0,5 (96,6) = 1Н-Кл-0,5 (96,6) > 0,5Н-Кл-0,5 (96,3) > 0,25Н-Кл-0,5 (95,3) ($C_{\text{КВг}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г).

4. Встановлено, що в зразках трепелу з різних родовищ України визначаються однакові кристалічні фази: α -кварц, β -кристобаліт, α -тридиміт та кальцит, але вміст (мас. %) цих фаз суттєво відрізняється. В зразках П-Тр(К-І), П-Тр(К-ІІ) домінують фази α -кварцу (31,9) та β -кристобаліту (36,0), відповідно, а в зразку П-Тр(М-ІІ) – фаза кальциту (47,3). На відміну від П-Кл, закріплені на природних зразках трепелу купрум-паладієві комплекси виявляють високу каталітичну активність, для яких у стаціонарному режимі ступінь конверсії СО зростає у послідовності П-Тр(М-ІІ) (84 %) < П-Тр(К-І) (95 %) \approx П-Тр(К-ІІ) (96 %), для двох останніх зразків $C_{\text{СО}}^{\text{к}} < \text{ГПК}_{\text{СО}}$.

5. Доведено, що купрум-паладієві комплекси, закріплені на модифікованих носіях H_2O -Тр(К-І, К-ІІ, М-ІІ), 3Н-Тр(К-І, К-ІІ, М-ІІ)-1 та 300-Тр(К-І, К-ІІ, М-ІІ) по відношенню до П-Тр(К-І, К-ІІ, М-ІІ) підвищують каталітичну активність та забезпечують ступінь перетворення СО у стаціонарному режимі від 88 до 99 %. При цьому тільки каталізатори

на основі модифікованих зразків некарбонатного трепелу (К-I, К-II) у стаціонарному режимі забезпечують вимогу $C_{CO}^k < ГПК_{CO}$. З них тільки каталізатор Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Тр(К-I) виявляє високу активність також на початку реакції. Каталізатори на основі зразків 1000-Тр(К-I, К-II, М-II) повністю втрачають каталітичну активність.

6. Встановлено, що різні за генезисом, структурою та фазовим складом природні матеріали кліноптилоліт і трепел та їх модифіковані форми мають загальні першорядні чинники, а саме, спорідненість йонів паладію(II) та купруму(II) до поверхні носія, термодинамічна активність адсорбованої води (a_{H_2O}), йонів гідроксонію ($a_{H_3O^+}$) та бромід-іонів (a_{Br^-}), які впливають на механізм формування поверхневих купрум-паладієвих комплексів і визначають склад комплексів паладію(II), відповідальних за активацію молекули монооксиду карбону.

7. З урахуванням узагальнюючого термодинамічного параметру $УТП = \lg a_{H_2O}/a_{H_3O^+} \cdot a_{Br^-}$, що характеризує вплив природи носія на склад купрум-паладієвих комплексів, та термодинамічних констант, що характеризують рівноваги утворення гідроксобромідних комплексів паладію(II), доведено, що на поверхні кислотно-модифікованої форми кліноптилоліту ЗН-Кл-0,5 в області значень УТП від 4,44 до 2,96 максимальну каталітичну активність виявляє комплекс $[≡TO-Cu(H_2O)_{x-1}Pd(OH)Br_3]^-$, а на поверхні модифікованих форм трепелу H₂O-Тр(К-I, К-II) в області значень УТП від 8,46 до 6,99 максимальну каталітичну активність виявляють комплекси $[≡TO-Cu(H_2O)_{x-1}Pd(OH)_3Br]^-$ та $[≡TO-Cu(OH)(H_2O)_{x-1}Pd(OH)_3Br]^{2-}$. Поверхневі комплекси відрізняються за складом координаційної сфери як паладію(II), так і купруму(II).

8. Каталізатори на основі модифікованих форм кліноптилоліту (ЗН-Кл-0,5) та трепелу (H₂O-Тр(К-I)), що містять сполуки Pd(II), Cu(II) та KBr у встановлених співвідношеннях, забезпечують у складі ЗІЗОД очищення повітря від CO нижче гранично-припустимої концентрації для робочої зони.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. 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.
2. Ракитская Т. Л., Киосе Т. А., Эннан А. А., Джига А. М., Волкова В. Я., Голубчик К. О. Состояние и перспективы разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода респираторного назначения. III. Нанесенные металлокомплексные катализаторы. *Вісник ОНУ. Хімія*. 2013. Т. 18, № 4. С. 5-12.
3. Ракитская Т. Л., Киосе Т. А., Голубчик К. О., Олексенко Л. П., Длубовский Р. М. Закрепленные на активированном клиноптилолите галогенидные комплексы палладия и меди в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода. *Вопросы химии и химической технологии*. 2015. Т. 3, №101. С. 66-72.
4. Ракитская Т. Л., Киосе Т. А., Голубчик К. О. Влияние фазового состава трепела на активность палладий-медного катализатора окисления монооксида углерода. *Украинский химический журнал*. 2015. Т. 81, № 8. С. 91-97.
5. Ракитская Т. Л., Киосе Т. А., Эннан А. А., Голубчик К. О., Олексенко Л. П., Герасёва В. Г. Влияние условий кислотно-термального модифицирования клиноптилолита на каталитические свойства закрепленных на нем палладий-медных комплексов в реакции окисления монооксида углерода. *Журнал физической химии*. 2016. Т. 90, №6. С. 842–849.

- Rakitskaya T. L., Kiose T. A., Ennan A. A., **Golubchik K. O.**, Oleksenko L. P., Gerasiova V. G. Effect the conditions of the acid–thermal modification of clinoptilolite have on the catalytic properties of palladium–copper complexes anchored on it in the reaction of carbon monoxide oxidation. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2016. Vol.90, N 6. P.1128-1136.
- 6. Ракитська Т. Л., Кіосе Т. О., **Голубчик Х. О.**, Эннан А. А., Абрамова Н. М. Каталізатори низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю з використанням природних сорбентів України, призначенні для засобів індивідуального захисту органів дихання. *Вісник ОНУ. Хімія*. 2015. Т. 20, №3. С. 56-65.
- 7. Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Кіосе Т. А., **Голубчик К. О.**, Олексенко Л. П., Длубовский Р. М., Герасева В. Г. Влияние продолжительности кислотно-термального модифицирования на адсорбционно-структурные характеристики клиноптилолита. *Вісник ОНУ. Хімія*. 2016. Т. 21, №1. С. 24-36.
- 8. Ракитская Т. Л., **Голубчик К. О.**, Кіосе Т. А., Эннан А. А., Стоянова И. В. Исследование методами ИК-спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения клиноптилолита, модифицированного ионами водорода, палладия(II) и меди(II). *Вісник ОНУ. Хімія*. 2016. Т. 21, № 2. С. 6-17.
- 9. Ракитская Т. Л., Раскола Л. А., Труба А. С., Стоянова И. В., **Голубчик К. О.**, Сербина М. С. Влияние природы синтетических носителей на геометрию поверхностных комплексов меди(II). *Вісник ОНУ. Хімія*. 2016. Т. 21, №3. С.42-50.
- 10. Rakitskaya T. L., Kiose T. A., **Golubchik K. O.**, Ennan A. A., Volkova V.Y. Acid-modified clinoptilolite as a support for palladium–copper complexes catalyzing carbon monoxide oxidation with air oxygen. *Chemistry Central Journal*. 2017. 11:28.
- 11. Ракитская Т. Л., Кіосе Т. А., **Голубчик К. О.**, Кара А. Л. Адсорбционно-десорбционные свойства природного и модифицированного трепела относительно Cu(II) и Pd(II) – компонентов катализаторов окисления монооксида углерода. *Вісник ОНУ. Хімія*. 2017. Т. 22, № 4. С. 80-93.
- 12. 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.
- 13. Ракитська Т. Л. , Кіосе Т. О., Раскола Л. А., **Голубчик Х. О.**, Шульга Г. Б., Назар А. П. , Стоян А. А. Закріплені на природному клиноптилоліті хлориди 3d-металів в реакції низькотемпературного окиснення діоксиду сірки киснем повітря. *Вісник ОНУ. Хімія*. 2018. Т. 23, № 2. С.6-17.
- 14. Rakitskaya T.L, Kiose T.O, Golubchik K. O., Baumer V. M., Volkova V. Y. Effect of both the phase composition and modification methods on structural-adsorption parameters of dispersed silicas. *Colloids and Interfaces*. 2019. Vol. 3, N 1. P. 1 – 8.
- 15. Ракитська Т. Л., Кіосе Т. О., Эннан А. А., Олексенко Л. П., Длубовський Р. М., **Голубчик Х. О.** Адсорбція парів води зразками природного та модифікованого трепелу. *Львівські хімічні читання: XIV наукова конференція*. Львів. 2013. С. Н29.
- 16. Rakyts'ka T. L., Kiose T. O., Iarchuk O. V., Truba A. S., **Golubchik H. O.**, Volkova V.Y. Adsorption-structural characteristics of tripoli samples, both natural and chemically modified. *XIV Polish-Ukrainian Symposium Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications and 1st NanoBioMat Conference Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials*. Zakopane. Poland. 2014. P. 102.
- 17. Ракитская Т. Л., Кіосе Т. А., **Голубчик К. О.**, Олексенко Л. П. Каталитические свойства аммиачных медно-палладиевых комплексов, закрепленных на природном трепеле в

реакции окисления монооксида углерода. *XIX Українська Конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених*. Одеса. 2014. С. 148.

18. Ракитська Т. Л., Кіосе Т. О., **Голубчик Х. О.** Вплив природи трепелу на каталітичну активність купрум-паладієвого каталізатора окиснення монооксида вуглецю киснем. *Львівські хімічні читання: XV наукова конференція*. Львів. 2015. С. У29.

19. Ракитская Т. Л., Кіосе Т. А., **Голубчик К. О.** Влияние кислотного модифицирования клиноптилолита на активность закрепленных палладий-медных комплексов в реакции окисления монооксида углерода. *Всеукраинская конференция с международным участием, посвященная 85-летию со дня рождения академика НАН Украины А.А. Чуйко «Химия, физика и технология поверхности»*. Киев. 2015. С. 59.

20. Ракитська Т. Л., Кіосе Т. О., **Голубчик Х. О.**, Еннан А. А., Абрамова Н. М. Розробка каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксида вуглецю з використанням природних сорбентів України для засобів індивідуального захисту органів дихання. *II міжнародна науково-практична конференція «Безпека життєдіяльності на транспорті і виробництві – освіта, наука, практика»*. Херсон. 2015. С.149-154.

21. Ракитская Т. Л., **Голубчик К.О.**, Кіосе Т.А., Кара А. Л., Эннан А. А., Абрамова Н. Н. Влияние продолжительности кислотно-термальной обработки клиноптилолита на активность нанесенных Pd(II)-Cu(II)-катализаторов в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода. *III Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні ресурсозберігаючі технології. Проблеми і перспективи»*. Одеса. 2015. С. 74-78.

22. Kiose T. O., **Golubchik K. O.**, Rakytska T. L., Dlubovskiy R. M., Kara A. L., Volkova V. Y. Structural-adsorption characteristics of natural and chemically modified clinoptilolite. *Ukrainian conference with international participation «Chemistry, physics and technology of surface»*. Kyiv. 2016. P.66.

23. **Голубчик К. О.** Защитные свойства катализатора низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом воздуха. *VI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых с химии и химической технологии*. Киев. 2016. С.44.

24. Rakyts'ka T. L., Kiose T. O., **Golubchik K. O.**, Volkova V.Y. The influence of concentration of nitric acid used in clinoptilolite modification on the activity of clinoptilolite based palladium-copper catalysts in the reaction of carbon monoxide oxidation. *15th Ukrainian-Polish Symposium Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications simultaneously with 2nd NANOBIOMAT Conference Nanostructured Biocompatible Bioactive Materials*. Lviv. 2016. P.129.

25. **Голубчик К. О.**, Кара А.Л. Протолитические свойства природного и кислотномодифицированного клиноптилолита. *Десята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення»*. Вінниця. 2017. С.87.

26. **Голубчик Х.О.** Катализатори окиснення монооксида вуглецю на основі Pd(II), Cu(II) і кислотномодифікованого клиноптилоліту. *XIX наукова молодіжної конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії»*. Одеса. 2017. С.11.

27. Кіосе Т. О., Ракитська Т. Л., **Голубчик Х. О.**, Кара А. Л. Захисні властивості каталізатора низькотемпературного окиснення монооксида вуглецю киснем повітря. *Львівські хімічні читання: XIV наукова конференція*. Львів. 2017. С. У18.

28. Rakytskaya T. L., **Golubchik K. O.**, Kiose T. A. Halide and ammonia palladium-copper complexes supported on modified tripoli in the reaction of carbon monoxide oxidation. *IX International Conference in chemistry Kyiv-Toulouse*. Kyiv. 2017. P. 260.

29. Kiose T. A., T. L. Rakitskaya, **Golubchik K. O.**, Kara A. L. , Volkova V.Y. Structural-adsorption parameters of natural and modified Tripoli. *Ukrainian-Polish scientific conference «Membrane and sorption processes and technologies»*. Kyiv. 2017. P.129.

30. Rakitskaya T. L., Kiose T. A., **Golubchik K. O.**, Volkova V. Y. Effect of modification methods and phase composition on structural-adsorption parameters of dispersed silicas. *16th Symposium Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications*. Lublin. 2018. P. 129.

31. Кіосе Т. О., Ракитська Т. Л., **Голубчик Х. О.** Каталітична активність купрум-паладієвого каталізатора окиснення монооксиду вуглецю киснем на основі трепелів України *XX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених до 100-річчя заснування Національної академії наук України*. Дніпро. 2018. С. 140.

32. Патент України на корисну модель UA 104865 Україна, МПК В 01 J 23/44 Спосіб виготовлення каталізатора для низькотемпературної очистки повітря від оксиду вуглецю. Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Еннан А.А.-А., **Голубчик Х. О.** № u2015 07575; заявл. 29.07.2015; опубл. 25.02.2016, Бюл. №.4.

33. Патент України на корисну модель UA 123734 Україна, МПК В 01 J 23/44 Спосіб виготовлення каталізатора для низькотемпературної очистки повітря від монооксиду вуглецю. Ракитська Т. Л., Кіосе Т. О., **Голубчик Х. О.** № u2017 08238; заявл. 09.08.2017; опубл. 12.03.2018, Бюл. №.5.

34. Термічні методи дослідження природних, синтетичних та модифікованих сорбентів: Методичні вказівки для студентів хімічного факультету за спеціальністю 102 «Хімія» Уклад.: Т. Л. Ракитська, Т. О. Кіосе, **Х. О. Голубчик**, Л. А. Раскола, А. С. Труба. Одеса: Удача, 2016. – 21с.

Особистий внесок здобувача в опублікованих роботах полягає в наступному: отримання модифікованих різними способами природних мінералів та каталізаторів на їх основі; дослідження кінетики окиснення СО киснем, обробка результатів дослідження; аналіз і узагальнення результатів дослідження зразків фізичними методами; довготривалі випробування каталізаторів; опрацювання літературних джерел; участь у формулюванні висновків та підготовці результатів дослідження до публікації.

АНОТАЦІЯ

Голубчик Х.О. Модифіковані природні кліноптилоліт і трепели. Отримання, властивості та використання. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського Національної академії наук України, Одеса, 2019.

Дисертаційну роботу присвячено розв'язанню низки теоретичних та практичних питань прогнозованого регулювання структурних, структурно-адсорбційних і фізико-хімічних характеристик природних кліноптилоліту та трепелів, а також використання їх як носіїв купрум- паладієвих комплексів, активних в реакції окиснення монооксиду карбону киснем та застосування таких каталізаторів в засобах індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД) працівників різних галузей промисловості від шкідливого впливу токсичної речовини.

У роботі використовували природний кліноптилоліт (П-Кл) Сокирницького родовища (Закарпатська обл.), дві партії природного трепелу П-Тр(К-I), П-Тр(К-II) Коноплянського родовища (Кіровоградська обл.) та трепел П-Тр (М-П) Могилів-Подільського родовища (Вінницька обл.). Отримано наступні зразки: **Т-Кл, Т-Тр** (Т = 300 °С, 1000 °С) – термічно модифіковані; **Н₂О-Кл, Н₂О-Тр** – модифіковані

кип'ятінням в дистильованій воді; **ЗН-Кл- τ** ($\tau = 0,5; 1; 3; 6; 9$ год.) – модифіковані кип'ятінням в $3M HNO_3$ за умови варіювання часу контакту τ ; **$\bar{X}H$ -Кл-0,5** ($\bar{X} = 0,25; 0,5; 1,0; 3,0 M HNO_3$) – модифіковані при $\tau = 0,5$ год. за умови варіювання концентрації (\bar{X}) нітратної кислоти; **ЗН-Тр(К-I, К-II, М-II)-1** – модифіковані кип'ятінням в $3M HNO_3$ впродовж 1 години; **K_2PdCl_4 -Cu(NO $_3$) $_2$ -КHal/ \bar{S}** (\bar{S} – природні та модифіковані форми кліноптилоліту та трепелу; Hal = Cl, Br, I) – імпрегнування носія водним розчином компонентів; сушіння при $110^\circ C$; **Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S}** – скорочене позначення каталізатора.

Встановлено, що зміна фізико-хімічних та структурних характеристик зразків кліноптилоліту, модифікованих різними способами, впливає на каталітичну активність композицій Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} в реакції окиснення CO киснем повітря, яка за певних умов перебігає зі встановленням стаціонарного режиму. За міру активності зазначених композицій обрано ступінь перетворення CO у стаціонарному режимі ($\eta_{ст}$, %) та отримано наступні ряди активності по відношенню до П-Кл: для зразків першої серії 300-Кл (73,0) > H $_2$ O-Кл (24,0) >> 1000-Кл (0) = П-Кл (0); для зразків другої серії (ЗН-Кл- τ): ЗН-Кл-0,5 (87,3) > ЗН-Кл-1 (86,6) > ЗН-Кл-3 (84,0) > ЗН-Кл-6 (83,0) > ЗН-Кл-9 (82,0) >> П-Кл (0) ($C_{квг} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/г); для зразків третьої серії ($\bar{X}H$ -Кл-0,5): ЗН-Кл-0,5 (96,6) = 1Н-Кл-0,5 (96,6) > 0,5Н-Кл-0,5 (96,3) > 0,25Н-Кл-0,5 (95,3) >> П-Кл (0) ($C_{квг} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г).

На відміну від кліноптилоліту купрум-паладієві комплекси на природних зразках трепелу виявляють високу каталітичну активність в реакції окиснення CO, ступінь конверсії якого змінюється наступним чином (П-Тр(К-II)) (96 %) \approx (П-Тр(К-I)) (95 %) > (П-Тр(М-II)) (84 %). Доведено, що купрум-паладієві комплекси, закріплені на модифікованих носіях H $_2$ O-Тр(К-I, К-II, М-II), ЗН-Тр(К-I, К-II, М-II)-1 та 300-Тр(К-I, К-II, М-II) по відношенню до П-Тр(К-I, К-II, М-II) підвищують каталітичну активність та забезпечують ступінь перетворення CO у стаціонарному режимі від 88 до 99 %. При цьому тільки каталізатори на основі модифікованих зразків некарбонатного трепелу (К-I, К-II) у стаціонарному режимі забезпечують вимогу $C_{CO}^k < ГПК_{CO}$.

Ключові слова: кліноптилоліт, трепел, паладій(II), купрум(II), каталітична активність, окиснення монооксиду карбону, засоби індивідуального захисту органів дихання.

SUMMARY

Golubchik K.O. Modified natural clinoptilolite and tripolis. Preparation, properties, and use. – Manuscript.

Thesis for a candidate degree in chemistry, specialty 02.00.01 – Inorganic Chemistry. – A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the Ukrainian National Academy of Sciences, Odessa, 2019.

This dissertation work deals with the resolution of some theoretical issues and practicalities of the predictable control of structural, structural-adsorption and physicochemical parameters of natural clinoptilolite and tripolis and the use of the latter as supports for copper-palladium complexes exhibiting remarkable catalytic activity in the reaction of low-temperature carbon monoxide (CO) oxidation with air oxygen. Such properties make the catalysts thus obtained applicable in some personal respiratory protective devices for workers occupied in various industries where carbon monoxide is contained in the air of the working areas.

In the work, natural clinoptilolite, N-CLI, from deposit Sokirnitskyu, Zakarpats'ka Oblast', natural tripoli from deposit Konoplianskyu, Kirovohrads'ka Oblast', as two batches mined at different depths, N-Tr(К-I) and N-Tr(К-II)), and natural tripoli from deposit Mohyliv-Podil's'kyu, Vinnyts'ka Oblast', N-Tr(М-P), were used.

The following samples were obtained: thermally modified samples, T-CLI and T-Tr ($T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ or $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$); samples modified by boiling in distilled water, H_2O -CLI and H_2O -Tr; samples modified by boiling in 3M HNO_3 , $3\text{H-CLI-}\tau$ and 3H-Tr-1 (τ is the contacting time that can be varied for CLI from 0.5 to 9 h whereas for all tripolis, τ is 1 h); samples modified by boiling in HNO_3 of different concentrations for 0.5 h, $\bar{X}\text{HCLI-0.5}$ (\bar{X} – HNO_3 concentrations varied from 0.25 to 3.0 M); samples prepared by impregnation of a support (natural or modified clinoptilolite or tripoli), \bar{S} , with mixed aqueous solution containing K_2PdCl_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, and KHal (Hal – Cl, Br or I) followed by drying of the samples at $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. The latter samples are denoted as $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KHal}/\bar{S}$ or $\text{Pd}(\text{II})\text{-Cu}(\text{II})/\bar{S}$.

It has been found that the change in physicochemical and structural properties of differently modified clinoptilolite samples influences the catalytic activity of $\text{Pd}(\text{II})\text{-Cu}(\text{II})/\bar{S}$ compositions in the reaction of CO oxidation with air oxygen that occurs under certain conditions with attainment of a steady-state mode. CO conversion in the steady-state mode, η_{st} [%], was chosen for measuring the catalytic activity of $\text{Pd}(\text{II})\text{-Cu}(\text{II})/\bar{S}$ compositions. The catalytic activity of these compositions decreased in the following orders: for the I series 300-CLI (73.0) > $\text{H}_2\text{O-CLI}$ (24.0) >> 1000-CLI (0) = N-CLI (0); for the II series ($3\text{H-CLI-}\tau$) 3H-CLI-0.5 (87.3) > 3H-CLI-1 (86.6) > 3H-CLI-3 (84.0) > 3H-CLI-6 (83.0) > 3H-CLI-9 (82.0) >> N-CLI (0) ($C_{\text{KBr}} = 2.0 \times 10^{-4}$ mol/g); for the III series ($\bar{X}\text{H-K}\bar{\text{I}}\text{-0.5}$) $3\text{H-K}\bar{\text{I}}\text{-0.5}$ (96.6) = $1\text{H-K}\bar{\text{I}}\text{-0.5}$ (96.6) > $0.5\text{H-K}\bar{\text{I}}\text{-0.5}$ (96.3) > $0.25\text{H-K}\bar{\text{I}}\text{-0.5}$ (95.3) >> N-CLI (0) ($C_{\text{KBr}} = 1.0 \times 10^{-4}$ mol/g).

The copper-palladium complexes anchored on tripolis showed a much higher catalytic activity than those anchored on clinoptilolite. Values of CO conversion, η_{st} [%], in the reaction of CO oxidation over $\text{Pd}(\text{II})\text{-Cu}(\text{II})/\text{Tr}$ compositions decreased in the order $\text{N-Tr}(\text{K-II})$ (96) \approx $\text{N-Tr}(\text{K-I})$ (95) > $\text{N-Tr}(\text{M-P})$ (84).

It has been shown that copper-palladium complexes anchored on $\text{H}_2\text{O-Tr}(\text{K-I}, \text{K-II}, \text{M-P})$, $3\text{H-Tr}(\text{K-I}, \text{K-II}, \text{M-P})\text{-1}$, and $300\text{-Tr}(\text{K-I}, \text{K-II}, \text{M-P})$ demonstrate a higher catalytic activity than the compositions based on natural tripolis: the η_{st} for them is within the range from 88 to 99 %. The final CO concentrations in the steady-state mode were lower than MPC in the case of the catalysts based on noncarbonaceous tripoli.

Keywords: clinoptilolite, tripolis, palladium(II), copper(II), catalytic activity, carbon monoxide oxidation, personal respiratory protective devices.