

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

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

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ГОЛУБЧИК ХРИСТИНА ОЛЕГІВНА



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

ДИСЕРТАЦІЯ

МОДИФІКОВАНІ ПРИРОДНІ КЛІНОПТИЛОЛІТ І ТРЕПЕЛИ. ОТРИМАННЯ,
ВЛАСТИВОСТІ ТА ВИКОРИСТАННЯ

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

_____ Х. О.Голубчик

Науковий керівник Ракитська Тетяна Леонідівна, доктор хімічних наук, професор

Одеса – 2019

АНОТАЦІЯ

Голубчик Х.О. **Модифіковані природні кліноптилоліт і трепели. Отримання, властивості та використання.** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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 в якості носіїв купрум-паладієвих комплексів, активних в реакції окиснення монооксиду карбону киснем та застосування таких каталізаторів у 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-II) Могилів-Подільського родовища (Вінницька обл.). Для вирішення поставлених завдань було задіяно наступні методи дослідження: 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.

Розроблено фізичні та хімічні методи регулювання функціональних властивостей різних за генезисом, структурою та фазовим складом природних

кліноптилоліту та трепелів в якості носіїв комплексних сполук паладію(II) та купруму(II), каталітично активних в реакції окиснення CO.

Отримано наступні зразки: **Т-Кл**, **Т-Тр** ($T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) – термічно модифіковані; **H₂O-Кл**, **H₂O-Тр** – модифіковані кип'ятінням в дистильованій воді; **ЗН-Кл- τ** ($\tau = 0,5; 1; 3; 6; 9\text{ год.}$) – модифіковані кип'ятінням в 3М HNO₃ за умови варіювання часу контакту τ ; **XН-Кл-0,5** ($\bar{X} = 0,25; 0,5; 1,0; 3,0\text{ М HNO}_3$) – модифіковані при $\tau = 0,5\text{ год.}$ 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; **K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KHal/ \bar{S}** (\bar{S} – природні та модифіковані форми кліноптилоліту та трепелу; Hal = Cl, Br, I) – імпрегнування носія водним розчином компонентів; сушіння при $110\text{ }^{\circ}\text{C}$; **Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S}** – скорочене позначення каталізатора.

Незалежно від способу та умов модифікування зразків, в тому числі закріплення сполук Pd(II) та Cu(II), крім зразків 1000-Кл та Pd(II)-Cu(II)/1000-Кл, кристалічна структура кліноптилоліту не руйнується. Формування Pd(II)-Cu(II)-каталізатора на поверхні природного та модифікованих форм кліноптилоліту перебігає без утворення будь-яких додаткових фаз, а саме, солей Pd(II), Cu(II), оксидів (PdO, CuO, Cu₂O) та відновлених металів (Pd⁰, Cu⁰).

В ІЧ-спектрах зразків Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} ($\bar{S} = \text{П-Кл, H}_2\text{O-Кл, 300-Кл, ЗН-Кл-}\tau, \bar{X}\text{ Н-Кл-0,5}$) по відношенню до кожного носія спостерігається низькочастотний зсув смуги поглинання валентних коливань ОН-групи в асоційованих молекулах води (найбільший зсув $\Delta\nu = -50\text{ см}^{-1}$ 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. Після кислотно-термального модифікування кліноптилоліту відбуваються наступні зміни: збільшується площа питомої поверхні ($S_{\text{пит}}$), знижуються термодинамічна активність адсорбованої води ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) та рН водної суспензії зразків.

Встановлено, що зміна фізико-хімічних та структурних характеристик зразків кліноптилоліту, модифікованих різними способами, впливає на каталітичну активність композицій $\text{Pd(II)-Cu(II)/}\bar{S}$ 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 ($\eta_{\text{ст}}$, %) та отримано наступні ряди активності по відношенню до П-Кл. Для зразків першої серії 1000-Кл (0) \ll П-Кл (0) \ll $\text{H}_2\text{O-Кл}$ (24) $<$ 300-Кл (73); для зразків другої серії (3Н-Кл- τ): 3Н-Кл-0,5 (87,3) $>$ 3Н-Кл-1 (86,6) $>$ 3Н-Кл-3 (84) $>$ 3Н-Кл-6 (83) $>$ 3Н-Кл-9 (82) \gg П-Кл (0) ($C_{\text{квг}} = 2 \cdot 10^{-4}$ 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).

За даними РФА в зразках трепелу з різних родовищ України визначаються однакові кристалічні фази: α -кварц, β -кристобаліт, α -тридиміт, кальцит, але вміст (мас. %) цих фаз суттєво відрізняється. Зразки П-Тр(К-I, К-II) мають низький вміст кальциту (2,0 – 4,0 мас. %), зразок П-Тр(М-II) з високим вмістом кальциту (47,3 %) відноситься до карбонатних трепелів. Сукупність результатів дослідження (ІЧ-спектроскопія, ДТГ-ДТА, адсорбція-десорбція парів води, вимірювання рН суспензії) свідчать про суттєві відмінності властивостей двох типів трепелів.

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 %). Перші два каталізатори в стаціонарному режимі забезпечують очистку повітря від CO до ГПК в робочій зоні; каталізатор на основі П-Тр(М-II) 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.

Доведено, що купрум-паладієві комплекси, закріплені на модифікованих носіях $\text{H}_2\text{O-Тр(К-I, К-II, М-II)}$, 3Н-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 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 активність у реакції окиснення СО киснем. Каталітична активність купрум-паладієвих комплексів, закріплених на H₂O-Тр(К-I, К-II) залежить від природи галогенід-іонів та убыває в такій послідовності $Br^- > Cl^- > I^-$.

За допомогою узагальнюючого термодинамічного параметру ($УТП = \lg a_{H_2O} / (a_{H_3O^+} \cdot a_{Br^-})$), який є універсальною характеристикою носія, здійснено аналіз кінетичних даних, що відображають вплив природи носія (кліноптилоліт, трепел) на активність купрум-паладієвих комплексів у реакції окиснення СО. Виявлено області значень УТП, на які припадає максимальна каталітична активність, встановлено склад поверхневих комплексів та 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 СО.

Запропоновані способи виготовлення каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду карбону КНО-СО-М-Кл та КНО-СО/МТ (Деклараційні патенти № U 2015 07575; № U 2017 08238). Встановлені технічні характеристики каталізаторів на основі кислотного-модифікованого кліноптилоліту (ЗН-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 (H₂O-Тр(К-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 аналізу природних та модифікованих сорбентів та металокомплексних каталізаторів на їх основі», призначених для студентів вищих навчальних закладів.

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

SUMMARY

K.O. Golubchik. Modified natural clinoptilolite and tripolis. Preparation, properties, and use. – A manuscript of a qualifying research work.

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 Sokirnitsky deposit, Zakarpats'ka Oblast', natural tripoli from Konopliansky deposit, Kirovohrads'ka Oblast', as two batches mined at different depths, N-Tr(K-I) and N-Tr(K-II)), and natural tripoli from Mohyliv-Podil's'ky deposit, Vinnyts'ka Oblast', N-Tr(M-P), were used. For the assigned task solution, the following research methods were involved: X-ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscopy with electron probe microanalysis (SEM and EPMA), IR spectroscopy, atomic absorption spectroscopy (AAS), ultraviolet-

visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis DRS), electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy, differential thermal analysis (DTA) and differential thermogravimetric analysis (DTG), adsorption methods (water vapor adsorption-desorption and adsorption-desorption of metal ions), pH-metry, kinetic method for determination of some regularities of CO oxidation as well as the time of protective action of the catalysts under study, and some methods for mathematical treatment of experimental data thus obtained.

Physical and chemical methods for regulation of functional properties of natural clinoptilolite and tripolis with different genesis, structures and phase compositions in order to use them as supports for palladium(II) and copper(II) complex compounds catalytically active in the reaction of CO oxidation have been developed.

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 , 3H-CLI- τ and 3H-Tp-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} 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 $\text{Pd(II)-Cu(II)}/\bar{S}$.

The crystalline structure of clinoptilolite samples does not collapse irrespective of the modification methods (including Pd(II) and Cu(II) compounds anchoring) and conditions of its realization except for the 1000-CLI and $\text{Pd(II)-Cu(II)}/1000\text{-CLI}$ samples. The formation of Pd(II)-Cu(II) catalysts based on natural clinoptilolite or its modified forms occurs without formation of any additional phase i.e. Pd(II) and Cu(II) salts, oxides, PdO, CuO, and Cu_2O , or Pd(II) and Cu(II) reduced to Pd^0 and Cu^0 .

K_2PdCl_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, and KHal anchoring was accompanied by some changes in the IR spectra for all supports based on clinoptilolite, namely, N-CLI, H_2O -CLI, 300-CLI, 1000-CLI, 3H-CLI- τ , and \bar{X} HCLI-0.5: low-frequency shifts of the absorption

band assigned to stretching vibrations of OH group in the associated water molecules (the largest one, $\Delta\nu = -50 \text{ cm}^{-1}$, was observed for 3H-CLI-0.5), and low-frequency shifts of the absorption bands assigned to both stretching vibrations of bridge OH groups and asymmetric stretching vibrations of structural Si–O–Al groups. The changes in the IR spectra indicate that the formation of copper-palladium complexes occurs just on these sites of the clinoptilolite surface. The acid treatment of clinoptilolite results in an increase in its specific surface area, S_{sp} , and a decrease in both a thermodynamic activity of adsorbed water, $a_{\text{H}_2\text{O}}$, and pH values for the clinoptilolite aqueous suspensions.

It has been found that the change in physicochemical and structural properties of differently modified clinoptilolite samples influences the catalytic activity of Pd(II)-Cu(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 Pd(II)-Cu(II)/ \bar{s} compositions. The catalytic activity of these compositions decreased in the following orders: for the I series 300-CLI (73.0) > H₂O-CLI (24.0) >> 1000-CLI (0) = N-CLI (0); for the II series (3H-CLI- τ) 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) ($C_{\text{KBr}} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$); for the III series (\bar{X} H-KЛ-0.5) 3H-KЛ-0.5 (96.6) = 1H-KЛ-0.5 (96.6) > 0.5H-KЛ-0.5 (96.3) > 0.25H-KЛ-0.5 (95.3) >> N-CLI (0) ($C_{\text{KBr}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$).

As can be found from XRD data, tripolis mined at different Ukrainian deposits contain the same crystalline phases: α -quartz, β -cristobalite, α -tridymite and calcite, however their contents are very different. In N-Tr(K-I) and N-Tr(K-II), calcite content is low, 2.0-4.0 wt. %, whereas N-Tr(M-P) is characterized by high calcite content and belongs to carbonaceous tripolis. The data collection obtained by different research methods, namely, IR spectroscopy, DTG-DTA, water vapor adsorption-desorption, pH measuring in aqueous suspensions, shows that properties of these two types of tripolis are substantially different.

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 Pd(II)-Cu(II)/Tr compositions decreased in

the order N-Tr(K-II) (96) \approx N-Tr(K-I) (95) $>$ N-Tr(M-P) (84). Two first compositions purified the contaminated air containing 300 mg CO per 1 m³ down to maximum permissible concentration, MPC_{CO}, in the air of the working area whereas the catalyst based on N-Tr(M-P) was not able to provide this high level of air purification. The significant disadvantage of the catalytic compositions based on natural tripoli was low values of CO conversion during the first 10-50 min of the reaction proceeding and, therefore, an attempt to avoid this disadvantage by modification of natural tripoli was made.

It have been shown that copper-palladium complexes anchored on H₂O-Tr(K-I, K-II, M-P), 3H-Tr(K-I, K-II, M-P)-1, and 300-Tr(K-I, K-II, 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 however, only for Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Tr(K-I), the steady-state mode was attained at the beginning of the tests. The compositions based on 1000-Tr(K-I, K-II, M-P) were completely inactive in the reaction of CO oxidation. The catalytic activity of K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KHal/H₂O-Tr(K-I, K-II) depended on the nature of halide ions and decreased in the order Br⁻ $>$ Cl⁻ $>$ I⁻.

Using a generalizing thermodynamic parameter, $GTP = \lg a_{H_2O}/a_{H_3O^+} \times a_{Br^-}$, which is an universal characteristic of supports, the kinetic data obtained in the current work were analyzed in respect to the effect of the support nature (clinoptilolite and tripolis) on the activity of the copper-palladium complexes in the reaction of CO oxidation. The range of GTP values where catalytic activity of these surface complexes is maximal, their compositions, and thermodynamic constants characterizing the equilibriums of palladium(II) complex formation have been found. The conclusion about similarity of the mechanisms of compositional change for surface and water dissolved palladium(II) complexes which are responsible for the CO molecule activation has been drawn.

The processes of manufacture for two catalysts, KNO-CO/M-KI and KNO-CO/MT, for low-temperature carbon monoxide oxidation have been patented (Ukrainian Declaration Patents U 2015 07575 and U 2017 08238, respectively).

Specifications TU U 28.2-01530125-043:2016 for KNO-CO/M-KI catalyst based on acid modified clinoptilolite, 3H-CLI-0.5, have been developed and registered. This catalyst is used for equipping a “Platan” gas-dust-protection half mask. Specifications TU U28.2-02071091-003:2012 for KNO-CO/MT catalyst based on modified tripoli, H₂O-Tr(K-I), have been developed and registered. This catalyst is used for equipping a “Suprovidnyk” (“Accompanist”) unifying device for human protection in emergencies.

The data obtained as a result of the study are used in undergraduate-level special course “Physicochemical Methods for Investigation of Metal Complex Catalysts and Sorbents” delivered at Inorganic Chemistry and Chemical Ecology Department of Odessa I.I. Mechnikov National University. Methodological guidelines “Thermal Methods for Investigation of Natural and Modified Sorbents and Metal Complex Catalysts Based on Them” for students of universities and other higher education institutions have been published.

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

Список публікацій здобувачки

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.

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., Киосе 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.**, Киосе 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., Кiose 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. , Кiose 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., Кiose Т. О., Еннан 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 NanoBioMatConference Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials*. Zakopane. Poland. 2014. P. 102.

17. Ракитская Т. Л., Кiose 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 монооксиду вуглецю киснем. *Львівські хімічні читання: XV наукова конференція*. Львів. 2015. С. У29.

19. Ракитская Т. Л., Кiose 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 монооксиду 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.**, Кiose 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. *Ukranian 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 по 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 кислотно-модифицированного клиноптилолита. *Десята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення»*.Вінниця. 2017. С.87.

26. **Голубчик Х. О.** Каталізатори окиснення монооксиду вуглецю на основі Pd(II), Cu(II) і кислотно-модифікованого 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 монооксиду вуглецю киснем повітря. *Львівські хімічні читання: XIV наукова конференція*. Львів. 2017. С. У18.

28. Rakitskaya T. L., **Golubchik K. O.**, Kiose T. A. Halide and ammonia palladium-copper complexes supported on modified tripoli in the reaction of carbon monooxide 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., **Голубчик К. 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.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ.....	2
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	21
ВСТУП.....	23
РОЗДІЛ 1.ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	33
1.1. Структура та фізико-хімічні властивості кліноптилоліту та його модифікованих форм.....	33
1.1.1. Структура та морфологія кліноптилоліту.....	33
1.1.2. Хімічний склад кліноптилоліту.....	37
1.1.3. Фазовий склад кліноптилоліту.....	37
1.1.4. Способи та механізми модифікування кліноптилоліту.....	38
1.1.5. Вплив умов модифікування кліноптилоліту на його структурні, структурно-адсорбційні та фізико-хімічні властивості.....	41
1.1.5.1. Структура.....	41
1.1.5.2. Величина $S_{\text{пит}}$	44
1.1.5.3. Термохімічні властивості.....	47
1.1.5.4. Адсорбція парів води.....	48
1.1.5.5. Адсорбція йонів металів.....	50
1.2. Структура та фізико-хімічні властивості дисперсних кремнеземів..	52
1.2.1. Загальні відомості.....	52
1.2.2. Області використання дисперсних кремнеземів.....	52
1.2.3. Хімічний склад.....	54
1.2.4. Фазовий склад і морфологія природних кремнеземів.....	55
1.2.5. ІЧ-спектроскопія зразків трепелу та діатоміту.....	56
1.2.6. Термохімічні властивості.....	57
1.2.7. Адсорбція парів води.....	59
1.2.8. Адсорбція йонів металів.....	59
1.2.9. Способи модифікування природних кремнеземів.....	60
1.3. Вплив природи носія на каталітичну активність комплексних сполук паладію(II) та купруму(II) в реакції окиснення монооксиду карбону киснем.....	61
1.3.1. Загальна характеристика властивостей молекули CO, аква- та галогенідних комплексів Pd(II) та Cu(II).....	61
1.3.2. Вплив фізико-хімічних властивостей носіїв на механізми формування поверхневих комплексів.....	65
1.3.3. Порівняльні характеристики каталізаторів складу Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} (\bar{S} - носій) в реакції окиснення монооксиду карбону киснем.....	67

1.4.	Висновки до розділу.....	71
РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ СПОЛУКИ, МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....		74
2.1.	Способи модифікування природних зразків кліноптилоліту та трепелу.....	74
2.2.	Методика отримання металокомплексних каталізаторів.....	76
2.3.	Рентгенофазовий аналіз.....	77
2.4.	Сканівна електронна мікроскопія з електронно-зондовим мікроаналізом.....	77
2.5	Метод ІЧ-спектроскопії з Фур'є –перетворенням.....	78
2.6	Спектри дифузного відбиття в УФ та видимій області.....	78
2.7	ЕПР-спектри.....	78
2.8	Дослідження адсорбції-десорбції парів води зразками носія та каталізатора.....	79
2.9	Диференційно-термічний аналіз (ДТА) і диференційно-термогравіметричний аналіз (ДТГ).....	80
2.10	Вимірювання рН суспензій.....	80
2.11.	Дослідження адсорбції йонів Cu^{2+} та десорбції Cu^{2+} і Pd^{2+}	80
2.12.	Методика кінетичних досліджень та апаратура.....	82
2.13.	Висновки до розділу.....	86
РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ РІЗНИХ СПОСОБІВ МОДИФІКУВАННЯ ПРИРОДНОГО КЛІНОПТИЛОЛІТУ НА ЙОГО ФІЗИКО-ХІМІЧНІ, СТРУКТУРНО-АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА АКТИВНІСТЬ ЗАКРІПЛЕНИХ КУПРУМ-ПАЛАДІЄВИХ КОМПЛЕКСІВ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ CARBONU КИСНЕМ ПОВІТРЯ.....		87
3.1.	Термічна та гідротермальна обробка кліноптилоліту.....	87
3.1.1.	Фазовий склад.....	87
3.1.2.	ІЧ-спектральні характеристики.....	90
3.1.3.	Адсорбція парів води зразками П-Кл, H_2O -Кл, 300-Кл, 1000-Кл та Pd(II) - Cu(II) -композицій на їх основі	93
3.1.4.	Термохімічні властивості зразків П-Кл, H_2O -Кл, 300-Кл, 1000-Кл та Pd(II) - Cu(II) -композицій.....	95
3.1.5	Протолітичні властивості зразків П-Кл, H_2O -Кл, 300-Кл, 1000-Кл...	97
3.1.6.	Кінетика окиснення CO киснем в присутності комплексів Pd(II) і Cu(II) , закріплених на зразках П-Кл, H_2O -Кл, 300-Кл та 1000-Кл....	97
3.2.	Вплив тривалості кислотно-термальної обробки на фізико-хімічні та структурно-адсорбційні властивості кліноптилоліту та активність Pd(II) - Cu(II) -композицій на їх основі в реакції окиснення CO киснем.....	99

3.2.1	Фізико-хімічні та структурно-адсорбційні властивості кислотномодифікованого кліноптилоліту при різному часі контакту зразка з нітратною кислотою (ЗН-Кл-τ).....	99
3.2.1.1.	Фазовий склад	99
3.2.1.2.	Морфологія та хімічний склад зразків природного кліноптилоліту та його модифікованих форм.....	102
3.2.1.3.	ІЧ-спектральні характеристики.....	106
3.2.1.4.	Адсорбція парів води.....	109
3.2.1.5.	Термохімічні властивості	112
3.2.1.6.	Протолітичні властивості	114
3.2.2.	Кінетика окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності купрум-паладієвих комплексів, закріплених на зразках П-Кл та ЗН-Кл-τ.....	115
3.2.3.	Кінетика окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності купрум-паладієвих комплексів, закріплених на носії ЗН-Кл-0,5.....	117
3.3.	Вплив концентрації нітратної кислоти на фізико-хімічні, структурно-адсорбційні характеристики кліноптилоліту та активність Pd(II)–Cu(II)–композицій на його основі в реакції окиснення СО киснем.....	122
3.3.1	Фізико-хімічні та структурно-адсорбційні властивості кислотномодифікованого кліноптилоліту при різній концентрації нітратної кислоти.....	123
3.3.1.1.	Фазовий склад	123
3.3.1.2.	ІЧ-спектральні характеристики	125
3.3.1.3.	Адсорбція парів води	127
3.3.1.4.	Термохімічні властивості.....	129
3.3.1.5.	Протолітичні властивості.....	131
3.3.1.6.	Вплив умов(концентрації HNO ₃) кислотнотермальної обробки кліноптилоліту на активність зразків Pd(II)-Cu(II)/ \bar{X} Н-Кл-0,5	131
3.4.	Висновки до розділу	133
РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ РІЗНИХ СПОСОБІВ МОДИФІКУВАННЯ ПРИРОДНОГО ТРЕПЕЛУ НА ЙОГО ФІЗИКО-ХІМІЧНІ, СТРУКТУРНО-АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА АКТИВНІСТЬ ЗАКРІПЛЕНИХ КУПРУМ-ПАЛАДІЄВИХ КОМПЛЕКСІВ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ КАРБОНУ КИСНЕМ ПОВІТРЯ.....		137
4.1.	Вплив фазового складу трепелу різних родовищ на фізико-хімічні властивості та каталітичну активність купрум-паладієвих	

	комплексів.....	137
4.1.1.	Фазовий склад природних трепелів.....	137
4.1.2.	ІЧ-спектральні характеристики.....	139
4.1.3.	Адсорбція парів води.....	141
4.1.4.	Термохімічні властивості.....	143
4.1.5.	Протолітичні властивості	145
4.1.6.	Кінетика окиснення СО киснем в присутності комплексів Pd(II) і Cu(II), закріплених на зразках П-Тр(К-I), П-Тр(К-II), П-Тр(М-II)...	145
4.2.	Фізико-хімічні, структурно-адсорбційні властивості та активність закріплених на різних модифікованих формах трепелу купрум-паладієвих комплексів в реакції окиснення СО киснем повітря.....	147
4.2.1.	Модифіковані форми трепелу (К-I).....	147
4.2.1.1.	Рентгенофазовий аналіз.....	147
4.2.1.2.	ІЧ-спектральні характеристики.....	148
4.2.1.3.	Адсорбція парів води.....	150
4.2.1.4.	Термохімічні властивості	152
4.2.1.5.	Протолітичні властивості.....	154
4.2.1.6.	Кінетика окиснення СО киснем в присутності комплексів Pd(II) і Cu(II), закріплених на зразках модифікованих форм трепелу (К-I)..	154
4.2.2.	Модифіковані форми трепелу (К-II).....	156
4.2.2.1.	Рентгенофазовий аналіз	156
4.2.2.2.	Морфологія та хімічний склад трепелу та його модифікованих форм.....	157
4.2.2.3.	ІЧ-спектральні характеристики	160
4.2.2.4.	Адсорбція парів води	162
4.2.2.5.	Термохімічні властивості	163
4.2.2.6.	Протолітичні властивості	165
4.2.2.7.	Кінетика окиснення СО киснем в присутності комплексів Pd(II) і Cu(II), закріплених на зразках модифікованих форм трепелу(К-II)..	165
4.2.3.	Модифіковані форми трепелу (М-II).....	167
4.2.3.1.	Рентгенофазовий аналіз.....	167
4.2.3.2.	ІЧ-спектральні дослідження	168
4.2.3.3.	Адсорбція парів води	170
4.2.3.4.	Термохімічні властивості.....	172
4.2.3.5.	Протолітичні властивості.....	173
4.2.3.6.	Кінетика окиснення СО киснем в присутності комплексів Pd(II) і Cu(II), закріплених на зразках модифікованих форм Тр(М-II)	174
4.3.	Оптимізація складу каталітичної композиції K_2PdCl_4 - $Cu(NO_3)_2$ - $KHal/\bar{S}$ ($KHal = KCl, KBr, KI$; $\bar{S} = H_2O$ -Тр(К-I, К-II)).....	176

4.4	Висновки до розділу.....	183
РОЗДІЛ 5. ФІЗИКО-ХІМІЧНА МОДЕЛЬ ВПЛИВУ ПРИРОДИ НОСІЯ (КЛІНОПТИЛОЛІТУ ТА ТРЕПЕЛУ) НА АКТИВНІСТЬ ЗАКРІПЛЕНИХ КУПРУМ-ПАЛАДІЄВИХ КОМПЛЕКСІВ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ КАРБОНУ.....		
5.1.	Адсорбційно-десорбційні властивості кліноптилоліту стосовно Cu(II) та Pd(II)	187
5.2	Адсорбційно-десорбційні властивості трепелу (К-І) стосовно Cu(II) та Pd(II)	194
5.3.	Геометрія комплексів Cu(II) таPd(II), закріплених на поверхні носіїв 3Н-Кл-0,5 та Н ₂ О-Тр(К-І).....	199
5.4.	Схема поверхневого купрум-паладієвого комплексу та передбачення його складу й активності в реакції окиснення монооксиду карбону.....	203
5.5.	Висновки до розділу.....	214
РОЗДІЛ 6. ОПТИМІЗАЦІЯ УМОВ ВИКОРИСТАННЯ КАТАЛІЗАТОРІВ Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} (\bar{S} =3Н-Кл-0,5 і Н₂О-Тр(К-І))В ЗАСОБАХ ЗАХИСТУ ЛЮДИНИ ВІД МОНООКСИДУ КАРБОНУ.....		
6.1.	Захисні властивості каталізатора K ₂ PdCl ₄ -Cu(NO ₃) ₂ -KBr/3Н-Кл-0,5	217
6.1.1.	Використання каталізатора КНО-СО/М-Кл.....	224
6.2.	Захисні властивості каталізатора K ₂ PdCl ₄ -Cu(NO ₃) ₂ -KBr/Н ₂ О-Тр(К-І).....	226
6.2.1.	Використання каталізатора КНО-СО/МТ.....	232
6.3.	Висновки до розділу.....	233
ВИСНОВКИ.....		235
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....		238
ДОДАТКИ.....		259

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧОК, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ГПК	– гранично припустима концентрація, мг/м ³
ГПС	– газоповітряна суміш
ДТА	– позначка кривої диференціально-термічного аналізу
ДТГ	– позначка диференціально-термогравіметричної кривої
П-Кл (Тр)	– природний кліноптилоліт (трепел)
$\bar{X}H$ -Кл(Тр)- τ	– кислотно-модифікований кліноптилоліт (трепел)
H ₂ O-Кл(Тр)	– гідротермально-модифікований кліноптилоліт (трепел)
Т-Кл(Тр)	– термічно-модифікований кліноптилоліт (трепел)
П-Тр(К-I)	– природний трепел Коноплянського родовища (партія I)
П-Тр(К-II)	– природний трепел Коноплянського родовища (партія II)
П-Тр(М-II)	– природний трепел Могилів-Подільського родовища
ТГ	– позначка кривої термогравіметричного аналізу
C_{CO}^n	– початкова концентрація монооксиду карбону в ГПС, об. %, мг/м ³ , моль/л
C_{CO}^k	– кінцева концентрація монооксиду карбону в ГПС, об. %, мг/м ³ , моль/л
$C_{SO_2}^n$	– початкова концентрація діоксиду сульфуру в ГПС, об. %, мг/м ³ , моль/л
$C_{SO_2}^k$	– кінцева концентрація діоксиду сульфуру в ГПС, об. %, мг/м ³ , моль/л
C_p	– рівноважна концентрація розчину, моль/л
d_p	– внутрішній діаметр реактора, мм, см, м
\bar{d}_3	– 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
K	– константа, яка визначає спорідненість адсорбату до адсорбенту, л/моль
Δd	– величина, що характеризує зсув першого базового відбиття
D	розмір кристалітів, нм
k_I	– кінетична константа першого порядку за CO, с ⁻¹
$k_{ст}$	– кінетична константа першого порядку для стаціонарного режиму (с ⁻¹)
$m_{пит}$	– вміст води у складі зразка після сушіння при 110 °С, ммоль/г

C_{OH}	– вміст поверхневих ОН-груп, ммоль/г
m_k	– маса композиції, г
R^2	– коефіцієнт кореляції експериментальних даних
a_m	– ємність моношару, ммоль/г;
C	параметр, який визначає спорідненість молекул води до адсорбенту
$S_{пит}$	– питома площа поверхні (питома поверхня) носія (композиції), м ² /г
Q_1	– теплота адсорбції Q у першому шарі, Дж/моль
a_{H_2O}	– термодинамічна активність води
T_m	– температура максимуму термічного ефекту, °С
pH_0	– значення рН суспензії з першої хвилини дослідження
$pH_{ст}$	– значення рН суспензії у стаціонарному режимі
ΔpH_c	– суспензійний ефект
$W_{п}$	– початкова швидкість реакції окиснення СО киснем, моль/(г·с)
$W_{ст}$	– швидкість реакції окиснення СО киснем у стаціонарному режимі, моль/(г·с)
ω	– об'ємна швидкість проходження ГПС через шар каталізатора, год ⁻¹
τ	– тривалість дослідження, хв
τ'	– ефективний час контакту ГПС із каталізатором, с
$\eta_{ст}$	– ступінь перетворення СО, %
$Q_{досл}$	– дослідна кількість СО, SO ₂ , що прореагували, моль

ВСТУП

Актуальність теми дисертаційного дослідження. Природні кліноптилоліт і дисперсні кремнеземи, а саме, трепел є найбільш розповсюдженими матеріалами в усьому світі, унікальні властивості яких забезпечують їх різноманітні функціональні можливості та використання в різних галузях промисловості [1]. При розв'язанні питань захисту навколишнього середовища важливим є використання цих матеріалів в технологіях очищення води в якості адсорбентів йонів металів [1 – 6] та органічних барвників [7], а також очищення повітря в якості адсорбентів газоподібних токсичних речовин, наприклад, SO_2 та NO [8 – 10].

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 [1,11]. На нашу думку, саме цим пояснюється величезний обсяг наукової інформації щодо вивчення фізико-хімічних властивостей природних матеріалів та використання їх в різних галузях науки й техніки. В зв'язку з цим актуальним є питання розробки або оптимізації методів гомогенізації природних зразків та регулювання їх структурних, структурно-адсорбційних і важливих фізико-хімічних властивостей. Для оптимізації властивостей кліноптилоліту використовують різні методи: йонний обмін, нагрівання, обробка кислотами, лугами та парами води [1,12,13]. Ефективними є комбіновані методи, які поєднують постадійну обробку кислотою, лугами та прожарювання [11,14]. В останні роки властивості різних матеріалів пов'язують з їх морфологією [15, 16]. Щодо кліноптилоліту інтерес викликає робота авторів [15], які плазменним методом отримали наностержні з мікрочастинок кліноптилоліту. До хімічного модифікування природних матеріалів слід віднести обробку органічними та неорганічними сполуками [17,18]. Серед перелічених методів модифікування природного кліноптилоліту домінує кислотно-термальний, ефективність якого залежить від

природи та концентрації кислоти, часу контакту кислоти зі зразком, кратності обробок, а також співвідношення твердої та рідкої фаз [19 – 28]. Після кислотно-термального модифікування кліноптилоліту суттєво підвищується співвідношення Si/Al і кислотність поверхні [1], змінюється його адсорбційна ємність по відношенню до іонів металів [29,30] і парів води [19, 24], термохімічні властивості [22], відносна кристалічність [25] і розмір кристалітів [20, 24], а також структурно-адсорбційні параметри, такі як питома площа поверхні ($S_{\text{пит}}$), розміри та об'єм пор [19 – 27].

Незважаючи на велику кількість робіт, спрямованих на встановлення властивостей кислотно-модифікованих кліноптилолітів, лише в деяких з них предметом дослідження виступають кліноптилоліти з закріпленими іонами чи солями d-металів в якості каталізаторів редокс-процесів. Так, наприклад, $\text{Ni}^{2+}/\text{Кл}$ використовується для десульфуризації рідкого палива [30], $\text{Ag}^+/\text{Кл}$ [32], Cu^{2+} (Zn^{2+} , Mn^{2+})/Кл [33], Mn^{2+} (Co^{2+} , Cu^{2+})/Кл [34,35] – для розкладання озону; $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/\text{H-Кл}$ – для окиснення монооксиду карбону киснем [36], $\text{CuCl}_2/\text{Кл}$ – для окиснення діоксиду сульфуру [37]. У роботах [38,39] вперше показано, що в разі оксидних носіїв SiO_2 , Al_2O_3 і трепела ТЗК-М величина питомої поверхні носія не є параметром, що визначає каталітичну активність закріплених на них металокомплексних сполук в редокс-реакціях за участю CO і PH_3 . Однак, у разі природних цеолітів, що характеризуються складною будовою, доступність активних центрів поверхні для реагуючих молекул, а таким чином, і каталітична активність закріплених металокомплексів може істотно зростати зі збільшенням $S_{\text{пит}}$ [36].

Природні цеоліти, в тому числі і кліноптилоліт, є хорошими адсорбентами парів води [40– 42], однак лише деякі роботи присвячено дослідженню адсорбції парів води кліноптилолітом, модифікованим кислотою [1,24,40] та йонами перехідних металів [18,43]. Результати таких досліджень є дуже важливими, оскільки каталітична активність поверхневих купрум-паладієвих комплексів істотно залежить від термодинамічної активності адсорбованої води ($a_{\text{H}_2\text{O}} = P/P_s$), яка визначається за допомогою ізотерм адсорбції парів води. Цю величину

необхідно враховувати як при встановленні складу поверхневих комплексів, так і в разі застосування каталізатора в засобах захисту органів дихання і навколишнього середовища для очищення повітря від СО [38,39].

Застосування кислотно-модифікованого кліноптилоліту як носія купрум-паладієвих комплексів обумовлює вимоги до вибору кислоти. Зазвичай для модифікування кліноптилоліту використовують переважно хлоридну та сульфатну кислоти [19–26], менше фосфатну [44] і нітратну [2,27,36] кислоти. Для досягнення відтворюваних результатів, особливо в разі застосування кислотно-модифікованих форм кліноптилоліту для отримання каталізаторів, в процедурі відмивання носія необхідно досягти повного видалення аніонів відповідних кислот. Відомо [45], що адсорбція аніонів кліноптилолітом зменшується в ряді $\text{Cl}^- \gg \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$, тобто десорбція водою нітрат-іонів буде здійснюватися легше, ніж хлорид-іонів. Крім того, активність каталізаторів на основі паладію(II) істотно залежить від вмісту зазначених аніонів. При цьому хлорид-іони найбільш істотно знижують активність каталізатора [38,39]. У зв'язку з цим оптимізацію фізико-хімічних і структурних властивостей кліноптилоліту – носія купрум-паладієвих комплексів доцільно здійснювати за допомогою нітратної кислоти. Аналіз літературних даних показав, що при модифікації кліноптилоліту концентрацію хлоридної кислоти варіювали в широких межах, наприклад, від 0,25 до 30 моль/л [19], від 0,05 до 11,5 моль/л [28], від 0,032 до 5,0 моль/л [24]. Отримання кислотно-модифікованого носія з оптимальними властивостями, при яких спостерігається максимальна каталітична активність купрум-паладієвих комплексів в реакції окиснення монооксиду карбону, вимагає в кожному випадку уточнення інтервалу варіювання концентрації кислоти [46,47].

Природні кремнеземи (трепели, діатоміти), на відміну від кліноптилоліту, мають спрощену структуру, а саме, глобулярну, та характеризуються поліфазністю: наявні α -кварц, α -тридиміт, α -, β -кристобаліт, кальцит, співвідношення яких залежить від походження мінералу. Крім того, визначаються також фази кліноптилоліту, монтморилоніту, оксидів феруму та інші [1,2,49]. Природні кремнеземи головним чином використовуються в якості адсорбентів

важких металів [5,6]. Перспективним напрямом раціонального використання дисперсних кремнеземів є застосування їх в якості носіїв металокомплексних сполук, наприклад Pd(II) і Cu(II), які каталізують окиснення CO киснем повітря. Активність таких каталізаторів істотно залежить від вмісту в них води, яка залишається після сушки при температурі 110 °C і накопичується при контакті каталізатора з газоповітряною сумішшю (ГПС) зі змінною відносною вологістю. Така ситуація реалізується в тому випадку, коли при використанні каталізатора неможливо підтримувати постійну відносну вологість ГПС, наприклад, в засобах індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД)– протигазах, респіраторах.

Для прогнозованого застосування природних кремнеземів в якості носіїв купрум-паладієвих композицій необхідними є дані не тільки про адсорбцію йонів металів (компонентів каталізатора) [50], а й про спорідненість молекул води до поверхні носія [38,39,51]. Вивченню структурно-адсорбційних параметрів природних кремнеземів, в тому числі і деяких трепелів, присвячено ранні роботи [2, 48], які, по суті, є класичними в цій галузі досліджень. Проте практично в усіх випадках застосування природних матеріалів в якості носіїв металокомплексних каталізаторів для досягнення ними високої активності є необхідною попередня обробка носія, в результаті якої змінюються співвідношення фаз, структурно-адсорбційні параметри і фізико-хімічні властивості носія. Якщо для таких носіїв, як кліноптилоліт і бентоніт (домінує фаза монтморилоніту) ці питання є досить добре вивченими багатьма дослідниками та результати узагальнені нами в роботах [52, 53], то для трепела такі дані відсутні. Трепели різного генезису (походження) відрізняються фазовим складом і співвідношенням домінуючих фаз, які безсумнівно будуть змінюватися при обробці мінералів.

Закріплені на різних носіях металокомплексні каталізатори (ЗМКК) за своєю активністю і здатністю забезпечувати при низькій температурі стабільне очищення повітря від монооксиду карбону не поступаються оксидним, металевим і оксидно-металевим каталізаторам, в тому числі, промислового гопкаліту і нанесеним на оксид алюмінію металами платинової групи. Обов'язковою складовою ЗМКК є солі паладію(II) і купруму(II), а зміна їх каталітичної

активності досягається переважно шляхом варіювання природи носія, прекурсорів паладію(II) і купруму(II), введення лігандів (L), а також зміни співвідношення Pd(II):Cu(II):L . При цьому найкращий результат отримано, коли $L = \text{Br}^-$. Найчастіше в якості носіїв використовують Al_2O_3 , активоване вугілля, вуглецеві волокнисті матеріали, технологія отримання яких є досить складною, що істотно підвищує вартість каталізатора [38].

В останні роки показано перспективність застосування дешевих і доступних природних матеріалів (цеоліти, дисперсні кремнеземи, бентоніти, базальтові туфи) в якості носіїв не тільки металокомплексних [54, 55], але й оксидних [56], і металвмісних [57] каталізаторів окиснення монооксиду карбону.

Незважаючи на те, що каталізатори $\text{Pd(II)-Cu(II)/}\bar{\text{S}}$ ($\bar{\text{S}}$ – кислотномодифікований базальтовий туф – Н-БТ [54] і бентоніт – Н-Бент [55]) визнані придатними для використання в ЗІЗОД робітників від монооксиду карбону, актуальними залишаються питання пошуку нових каталізаторів з підвищеною активністю та отримання нових даних про вплив природи носіїв і способів їх модифікування на склад і активність купрум-паладієвих комплексів в реакції низькотемпературного окиснення монооксиду карбону, що є необхідним для прогнозованого вибору носія.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано 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.), в яких здобувач була виконавцем.

Мета роботи – отримати модифіковані зразки природних кліноптилоліту й трепелів та встановити вплив способів модифікації та властивостей отриманих зразків на каталітичну активність купрум-паладієвих комплексів при низькотемпературному окисненні монооксиду карбону киснем повітря.

Задачі 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 моно оксиду карбону 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 респіраторах, 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 трепелу різного походження.

Предмет дослідження. Вплив різних методів модифікування на структурні, структурно-адсорбційні та фізико-хімічні властивості кліноптилоліту й трепелів та активність закріплених купрум-паладієвих комплексів при окисненні моно оксиду карбону.

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 іонів 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; визначено першорядні, загальні для обох 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 $[\equiv\text{TO-Cu}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}\text{Pd}(\text{OH})_i\text{Br}_j]^{3-i-j}$ (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^- -іонів в координаційній сфері паладію(II). На відміну від кліноптилоліту, а також базальтового туфу й бентоніту, на природному трепелі формується також комплекс складу $[\equiv\text{TO-Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{x-1}\text{Pd}(\text{OH})_i\text{Br}_j]^{2-i-j}$ (III), в якому купрум(II) знаходиться у вигляді гідроксокомплексу, що зумовлює 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; розраховані 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 отримано 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 $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/\bar{S}$ ($\bar{S} = 3\text{Н-Кл-0,5}$; $\text{H}_2\text{O-Тр(К-I)}$) 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 інших природних цеолітних або кремнеземних носіях.

Запропоновано способи виготовлення каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду карбону KHO-CO-M-Кл та KHO-CO/MT (Деклараційні патенти № U 2015 07575; № U 2017 08238). Встановлені технічні характеристики каталізаторів на основі кислотного модифікованого кліноптилоліту (3Н-Кл-0,5) (ТУ У 28.2-01530125-043:2016, KHO-CO/M-Кл), який використовується для

спорядження газопилозахисної напівмаски «Платан», а також на основі модифікованого трепелу ($\text{H}_2\text{O-Tr(K-I)}$) (ТУ ТУ 28.2-02071091-003:2012, КНО-СО/МТ), який застосовують в комплексних засобах захисту людини типу «Супровідник» за умов 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). 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 імені О.В.Богатського НАН України). Адсорбцію парів води вивчено спільно зі н.с. Длубовським Р.М. (ФХІЗНСіЛ). Випробування захисних властивостей зразків КНО-СО/МТ та КНО-СО/М-Кл та рекомендація щодо їх використання в ЗІЗОД типу «Платан» (ТУ У 28.2-01530125-038:2015) та саморятівник термозахисний термокомпенсуючий «Супровідник» (ТУ У 86.9-01530125-034:2013) проведено під керівництвом д.х.н., проф. Еннана А.А. та за участю зав. відділу «Теоретичні основи розробки ЗІЗОД» ст.н.с. Абрамової Н.М. (ФХІЗНСіЛ).

Апробація матеріалів дисертації. Основні результати дисертації апробовано на наукових конференціях та симпозіумах: Львівські хімічні читання: XIV, XV та XVI наукова конференція (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 Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених (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: Всеукр. конф. 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 сьогодення» (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 у фахових виданнях, 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 і складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел (224 найменування) та додатків, містить 87 рисунків і 88 таблиць.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Структура та фізико-хімічні властивості кліноптилоліту та його модифікованих форм

1.1.1. Структура та морфологія кліноптилоліту

Цеоліти – мікропористі алюмосилікатні кристалічні мінерали, що містять лужні та лужноземельні метали. Загальна хімічна формула цеолітів $Me_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, де Me – катіон лужного або лужноземельного металу, а n – його валентність. Цеоліти складаються з тетраедрів SiO_4 та AlO_4 - «первинних будівельних комірок», з'єднаних між собою спільним атомом кисню, в результаті чого формуються «вторинні будівельні комірки» (рис. 1.1) [1,2,58-60].

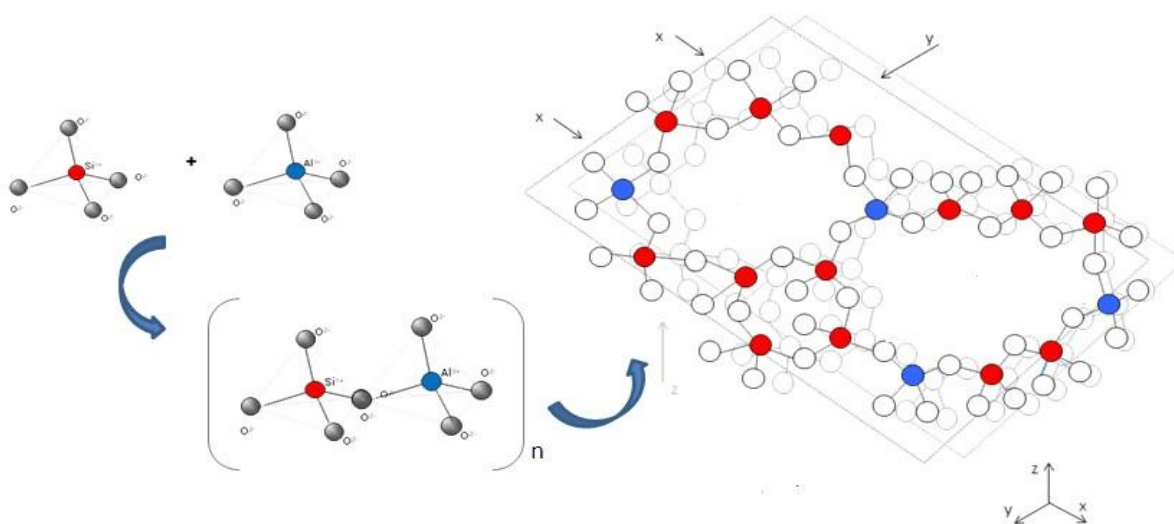


Рис.1.1. Структура цеоліту (на прикладі кліноптилоліту)

Така будова призводить до утворення у внутрішньокристалічному просторі цеолітів системи з'єднаних між собою «мікропорожнин» – пор, в яких розташовуються обмінні катіони і молекули води. Спосіб з'єднання тетраедрів визначає форму і розміри «вікон» порожнин і каналів і тим самим – адсорбційні властивості цеолітів. На відміну від інших алюмосилікатів, природні цеоліти мають специфічну мікропористу кристалічну структуру. Розмір пор коливається від 0,3 до 1 нм. В цеолітній структурі кожен атом алюмінію має один негативний заряд, який компенсується катіонами, що знаходяться поза каркасом. Оскільки такі катіони не входять до складу кристалічної решітки, вони можуть легко обмінюватися на інші катіони, і тому отримали назву обмінних. В природних

цеолітах катіони натрію, калію, кальцію, рідше магнію, барію, стронцію є обмінними катіонами. Силіцій та алюміній не обмінюються за звичайних умов і називаються тетраедричними, або каркасними атомами.

Цеоліти за своїм складом і структурою поділяються на 7 груп [1,2,58-61]: анальциму, содаліту, шабазиту, натроліту, філіпситу, морденіту та гейландиту (HEU). До останньої групи належить кліноптилоліт. Загальну хімічну формулу кліноптилоліту записують як $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 20-22$) або вказують повний склад обмінного комплексу $[(\text{K},\text{Na})_4\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O})]$ [1, 2, 58-60, 62, 63]. Дослідження великої кількості зразків (понад 200) показало, що Сокирницький кліноптилоліт П-Кл(С) має переважно калій-натрієвий склад обмінного комплексу та співвідношення Si/Al в межах 3,84–4,13 [64]. Кліноптилоліт має моноклінну сингонію з параметрами елементарної комірки $a = 1,762$ нм, $b = 1,791$ нм, $c = 0,79$ нм, $\beta = 116^\circ 18'$. Для П-Кл (С) встановлено незначну зміну значень цих параметрів в межах $a = 1,7656-1,7695$ нм, $b = 1,7894-1,7948$ нм, $c = 0,7391-0,7404$ нм, $\beta = 116,22-116,7^\circ$ [64]. Кристалічна структура кліноптилоліту характеризується двовимірним рядом каналів, які утворюються з тетраедричних шарів SiO_4 і AlO_4 . Канали А (10-членний, діаметр $0,44 \times 0,72$ нм) і В (8-членний, діаметр $0,41 \times 0,47$ нм) є паралельними один до одного (рис.1.2) [65]. Канал С (8-членний, діаметр $0,40 \times 0,55$ нм) перетинає канали А і В під кутом 50° (рис.1.3) [66].

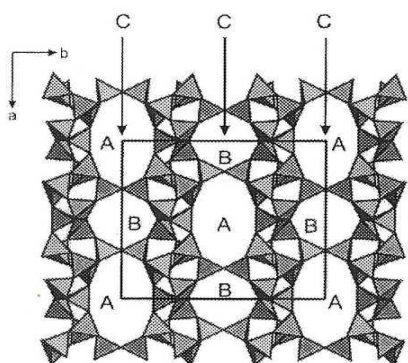


Рис. 1.2

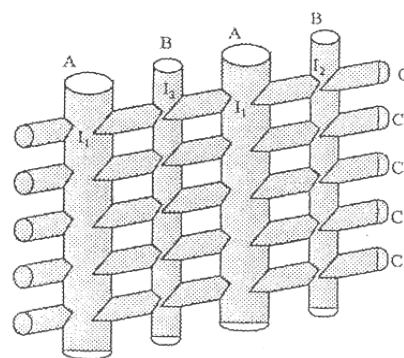


Рис. 1.3

Тетраедрична модель каркасу HEU (проекція вздовж осі c), що демонструє 10-членні канали А і 8-членні канали В; 8-членні канали С (вказані стрілками) з'єднують канали А і В (рис. 1.2)[65]. Схематичне зображення структури кліноптилоліту (рис. 1.3) [66].

Це є класичним описом кристалічної структури кліноптилоліту, який наведено у відомих монографіях [1,2,58-60] та численних публікаціях [24,28,67-69]. Нами наведено розміри каналів для П-Кл(С) [69]. Ці значення можуть відрізнятися залежно від походження мінералу. Сумарний об'єм пор в кліноптилоліті становить 34%. Важливою характеристикою цеолітів є кінетичний діаметр пор, який визначає їх здатність пропускати молекули певного розміру. За даними [1] для кліноптилоліту він становить 0,35 нм.

Вивченню морфології природного кліноптилоліту присвячено багато праць, але, як справедливо зауважують автори [70], спостерігається невідповідність морфоструктур, які представлені на електронно-мікроскопічних знімках різними дослідниками. На їх думку, це може бути пов'язано з використанням різних методик електронно-мікроскопічного дослідження та отримання ілюстративного матеріалу. Треба зауважити, що в літературі з хімічних наук, головним чином описують морфологічні ознаки мінералу виходячи з його зовнішнього вигляду, а саме стовпчастий, пластинчастий, таблітчастий, листовий, лускатий та інші, назви яких визначаються на основі співвідношення розмірів кристалів за трьома головними осями (a,b,c). Залежно від походження можна зустріти наступні описи морфології кліноптилоліту: пластинчаста текстура [71,72], агломерована, нерегулярна, шорстка поверхня з пластинчастою текстурою [15], агломеровані листові кристали [14], кристали, подібні лускам [73], голчасті, пластинчасті та подібні лезу кристали [74-77]. На наш погляд, коректними та узгодженими є результати з дослідження морфології кліноптилоліту, які представлені в дискусійній публікації [70] та у дисертаційній роботі [64]. Слід керуватись тим, що кліноптилоліт має два морфологічні типи: I тип – це агреговані дрібнокристалічні частинки, середній розмір яких знаходиться в межах 70-90 нм, які становлять основну масу мінералу; II тип - це кристалічний (поруватий), у якому спостерігаються добре огранені кристали, розміри яких сягають 100 мкм. На рис.1.4 в якості прикладу наведено СЕМ-знімок кліноптилоліту з Туреччини, який автори [78] отримали за умов $\times 5000$ збільшення. Розмір кристалів становить 5-10

мкм. Дуже схожі знімки кристалів кліноптилоліту отримали автори [70], використовуючи растрову електронну мікроскопію (РЕМ).

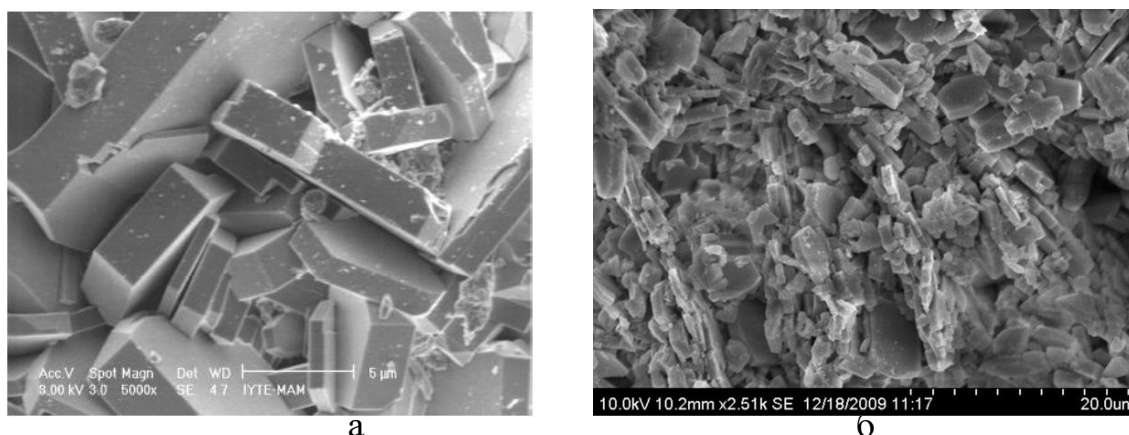


Рис. 1.4. СЕМ-знімки кліноптилоліту з родовища Маніса (Туреччина) [78] (а) та родовища New Mexico [79](б)

Із рис.1.4 та висновків авторів [64,70] випливає, що кристали різного розміру мають призматичну форму та пластинчато-призматичний і таблітчасто-призматичний обриси (вигляд). Саме такі морфоструктури має Сокирницький кліноптилоліт [64, 70, 80]. Також зустрічаємо опис його морфології таким чином – цеоліт має шорстку поверхню [81].

З численних прикладів відомо, що для поліморфних форм оксиду мангану (IV) зміна морфології кристалів викликає зміну властивостей, наприклад каталітичних [82, 83]. У разі кліноптилоліту є відомою поки що лише одна робота [15]. Трансформація кліноптилоліту з пластинчастою структурою в кліноптилоліт зі стовпчастою (стрижневою) структурою (рис. 1.5) супроводжується

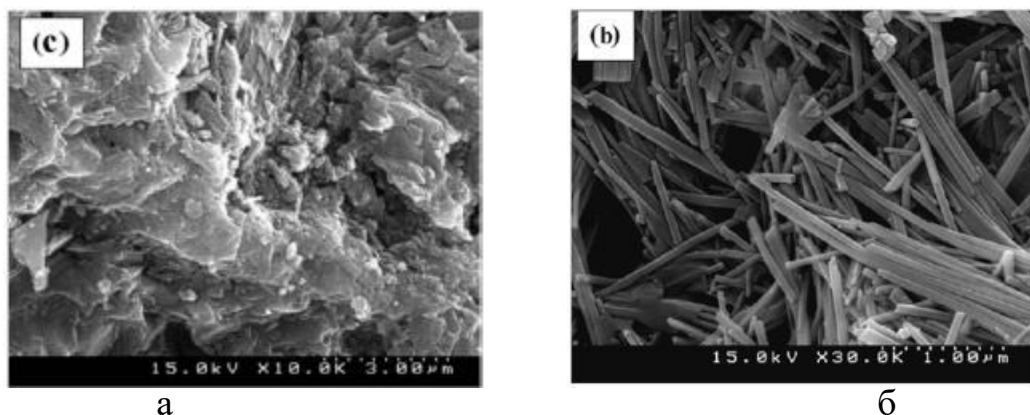


Рис.1.5. СЕМ-знімки кліноптилоліту пластинчастої (а) та стовпчастої (б) структури [15]

підвищенням каталітичної активності Fe-імпрегнованого кліноптилоліту в реакції знебарвлення стічних вод текстильного виробництва.

1.1.2. Хімічний склад кліноптилоліту

У табл.1.1 наведено приклади хімічного складу природного кліноптилоліту з різних родовищ, розрахованого на оксидні форми та значення співвідношення Si/Al. Видно, що кліноптилоліти відрізняються вмістом силіцію та алюмінію, які відповідають за будову цеолітного каркасу. Сокирницький кліноптилоліт за цими компонентами більш за все схожий на кліноптилоліт з Греції. Помітно відрізняються зразки за вмістом Fe_2O_3 , лужних та лужноземельних металів. Останні формують обмінний комплекс кліноптилоліту. За даними [64] П-Кл(С) має переважно калій-натрієвий склад, а за результатами [69] треба враховувати наявність кальцію. Загальна формула П-Кл(С) має наступний вигляд: $[(\text{K}_{2,3}, \text{Na}_{0,5}, \text{Ca}_{2,1}, \text{Mg}_{0,6}, \text{Fe(III)}_{0,9}, \text{Fe(II)}_{0,2}, \text{Ti}_{0,2}) \times (\text{Si}_{31,4}, \text{Al}_{6,5}, \text{O}_{44}) \times 21,8\text{H}_2\text{O}]$. За показником Si/Al Сокирницький кліноптилоліт є висококремнистим.

Таблиця 1.1. – Хімічний склад кліноптилоліту (мас.%) з різних родовищ

Родовище	Мас. % в перерахунку на оксидні форми									Si/Al	Літ-ра
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O		
Сокирницьке (Україна)	67,29	12,32	1,26	0,26	0,29	3,01	0,66	2,76	10,9	5,46	[69]
Manisa-Demira (Turkey)	76,53	11,75	1,59	-	2,97	2,55	0,26	3,28	-	6,52	[13]
Gördes (Turkey)	75,428	13,245	1,17	-	0,64	2,572	0,657	5,88	-	5,2	[84]
Bigadiç (Turkey)	71,75	10,91	0,54	0,17	1,08	2,3	1,19	4,3	7,77	6,22	[24]
Pentalofos (Greece)	67,24	12,66	0,15	-	0,49	3,01	0,48	1,62	-	5,3	[12]
Texas (USA)	62,23	11,88	1,12	-	0,64	2,21	1,0	1,68	-	5,23	[14]

1.1.3. Фазовий склад кліноптилоліту

Результати РФА кліноптилоліту з багатьох родовищ світу узагальнені в роботі [85]. Залежно від походження, кліноптилолітові туфи містять >65 мас.% домінуючої фази та різні домішки, а саме, α -кварц, морденіт, глинисті мінерали, гетит, іліт, лосняк та інші [12, 67, 69]. Ідентифікують кліноптилоліт за трьома

базовими відбиттями, які характеризуються найбільшою інтенсивністю. Як приклад в табл. 1.2 наведено значення міжплощинних відстаней (d , Å) базових рефлексів для зразків П-Кл з деяких родовищ.

Таблиця 1.2. – Міжплощинні відстані (d , Å) базових рефлексів зразків П-Кл різного походження

Зразок	d , Å (I, %) базових рефлексів	Література
Кліноптилоліт (Сокирниць, Україна)	9,058 (90) – 3,98 (100) – 2,98 (80)	[69]
Кліноптилоліт (Agoura, USA)	8,92 (100) – 3,96 (55) – 2,97 (80)	ICPDS 22-1236
Кліноптилоліт (San Bernardino Country, USA)	8,99 (85) – 3,91 (70) – 2,97 (100)	ICPDS 21-1349

Можна зробити висновок, що значення базових рефлексів є близькими один до одного, але спостерігаються деякі відмінності в значеннях відносної інтенсивності, що може бути пов'язаним з деякими змінами в кристалічній решітці. За параметрами цих рефлексів, як правило, характеризують будь-які зміни в структурі кліноптилоліту під час його модифікування.

1.1.4. Способи та механізми модифікування кліноптилоліту

Структурні та фізико-хімічні властивості природного кліноптилоліту змінюють шляхом модифікування його різними методами. Їх можна поділити на три групи методів: I – хімічні; II – фізичні; III – комбіновані методи. Хімічні методи базуються на реакціях йонного обміну (головним чином, з NH_4^+) та взаємодії з різними кислотами та лугами [1,13,28,61]. На нашу думку, до методів хімічного модифікування треба віднести обробку кліноптилоліту солями металів шляхом адсорбції йонів металів або імпрегнування [29, 33, 34]. Серед фізичних методів найбільш поширений термічний [28, 63], але останнім часом з'явилися публікації, в яких описують модифікування кліноптилоліту киснем в плазмовому реакторі [86], у плазмі тліючого розряду [15]. Ці методи автори зазначених праць

називають «сухими» методами, оскільки вони не потребують використання розчинників. Очевидно, обробку кліноптилоліту парою [1, 13] також можна віднести до фізичних методів. Поширенішими є комбіновані методи, які поєднують процедури хімічних та фізичних методів. Наприклад, йоний обмін – кислотна обробка – прожарювання [20,25], кислотна обробка – прожарювання [11,26]. Комбінований хімічний метод використовували в роботі [14], суть якого полягає в багаторазовій обробці кліноптилоліту хлоридною кислотою, або гексафторсилікатом амонію для здійснення процесу деалюмінівання, а потім такий зразок обробляли один раз розчином NaOH для видалення Si та досягнення необхідного співвідношення Si/Al в зразку, який далі використовували для адсорбції Cu^{2+} і *метиленового блакитного*, а також в якості каталізатора алкілювання толуола.

Треба зазначити, що в кожній групі методів використовують безліч варіантів зміни умов модифікування. Але переважно ці роботи спрямовано на дослідження впливу різних чинників на структурні та фізико-хімічні властивості кліноптилоліту без подальшого використання отриманих результатів для прогнозу (передбачення), наприклад адсорбційних та каталітичних властивостей. Крім наших публікацій [34,36,37,87-89] та роботи [33], кліноптилоліт та його модифіковані форми не вивчалися як носії металокомплексних сполук, що виявляють каталітичні властивості в реакціях окиснення CO, SO₂ та розкладання озону.

Як наголошують в роботах [28, 90], найпоширенішим та ефективним методом модифікування природного кліноптилоліту є обробка його кислотою. Під дією кислоти відбувається: i) очищення мінералу від домішок; ii) йонообмінна реакція між обмінним катіонним комплексом цеоліту та йонами гідроксонію кислоти (процес декатіонування); iii) видалення атомів алюмінію з кристалічної решітки (деалюмінівання). Остання стадія викликає структурну модифікацію кліноптилоліту [91]. З моменту першої публікації [19] уявлення про механізм деалюмінівання цеоліту не зазнавали суттєвих змін [1,58, 92]. Сучасні погляди на

процеси декатіонування та деалюмінівання викладено в роботах [90,91,93-95]. Схематично вказані процеси можна представити таким чином [90]:

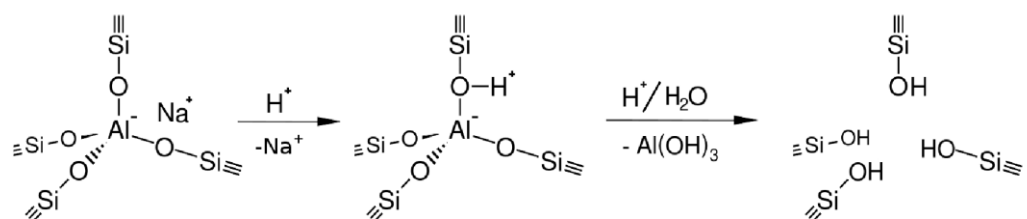


Рис.1.6. Схематичне представлення реакцій природного кліноптилоліту в розчині сильної кислоти [90]

Під дією сильної кислоти цеоліт спочатку перетворюється на кислотну форму: на поверхні формуються бренстедівські кислотні центри, обмінні катіони заміщуються на йони гідроксонію. Із збільшенням часу контакту кислоти з цеолітом формується так зване сіланольне «гніздо», тобто кластер $[\equiv\text{Si}-\text{OH}]_4$. В каналах цеоліту утворюється полімерний гель $\text{Al}(\text{OH})_3$, який за умов багаторазової дії кислоти розчиняється, катіони Al^{3+} залишають канали цеоліту. Повернення катіону Al^{3+} до кристалічної решітки не відбувається [90]. Із залученням квантово-хімічних розрахунків та результатів ^{27}Al MAS ЯМР встановлено, що деалюмініванню підлягає тетраедричний алюміній $\text{Al}(\text{IV})$. В структурі цеоліту в положенні T2 (рис.1.7) виникає вакансія за рахунок видалення тетраедричного алюмінію, $\text{Al}(\text{IV})$. Деалюмінівання до 50 % не викликає втрати кристалічності кліноптилоліту [90, 91].

У роботі [95] відзначено, що порядок та ступінь вилучення з цеолітів обмінних катіонів і структуроутворюючих атомів є приблизно однаковими та

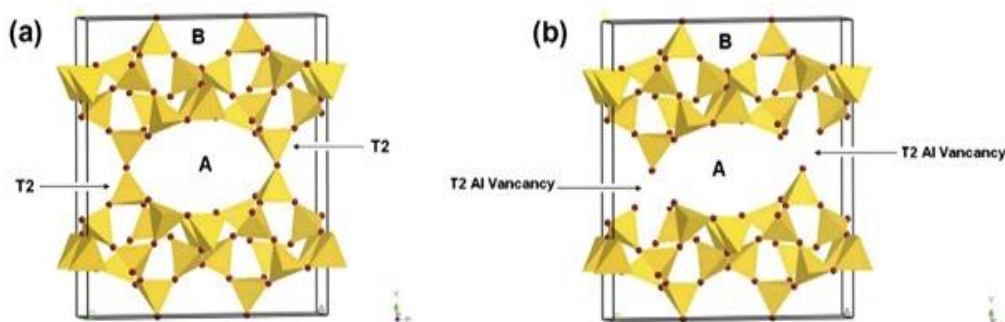


Рис.1.7. Кліноптилолітова решітка. Вид перпендикулярно осі С. Атом алюмінію в тетраедричній позиції T2 (a). Вакансії алюмінію у позиції T2 (b) [93]

відповідають рядові $\text{Si} > \text{Al} > \text{K} > \text{Ca} > \text{Na}$, який корелює зі зменшенням міцності зв'язків цих атомів в структурі. Міцність зв'язку залежить від радіусу гідратованого катіона, заряду (йонного потенціалу) та локалізації його в структурі цеоліту. Доведено [96], що чим слабшим є зв'язок катіона з решіткою, тим енергійніше він взаємодіє з молекулами, що адсорбуються.

1.1.5. Вплив умов модифікування кліноптилоліту на його структурні, структурно-адсорбційні та фізико-хімічні властивості

1.1.5.1. Структура

Аналіз численних літературних джерел показав, що існує безліч варіацій умов модифікування природного кліноптилоліту. Визначальними параметрами кислотного модифікування є природа та концентрація кислоти, час контакту кислоти з цеолітом, кратність обробок, співвідношення твердої (Т) й рідкої (Р) фаз (Т:Р) та температура. Після кислотної обробки кліноптилоліту змінюються структурні параметри, кристалічність, розмір кристалітів, співвідношення Si/Al , адсорбційні властивості відносно парів води та йонів металу, кислотність поверхні, структура пор та величина питомої поверхні [19-29, 87-89].

Результати рентгенофазового дослідження свідчать про те, що при варіюванні концентрації кислоти, головним чином HCl , від $1 \cdot 10^{-3}$ до 2,0 моль/л положення базових рефлексів кліноптилоліту (табл.1.2) майже не змінюється [23, 28, 84, 97-100]. При збільшенні концентрації кислот ($\text{C}_{\text{HNO}_3} = 8$ моль/л, $t = 80^\circ\text{C}$) [26], ($\text{C}_{\text{HCl}} = 6$ моль/л, $t = 20^\circ\text{C}$) [22, 100] структура не руйнується, але в деяких роботах є інформація про незначне стискання кристалічної решітки. Так, при варіюванні C_{HCl} від 0 до 2,0 моль/л об'єм елементарної комірки кліноптилоліту зменшується з $2,115 \text{ нм}^3$ до $2,096 \text{ нм}^3$ [23]. Зменшення об'єму елементарної комірки є результатом видалення Al та заміни на коротші зв'язки Si-O-Si [23, 84]. Для зазначених прикладів варіювання концентрації кислоти позначається на інтенсивності базових рефлексів, яка знижується, що свідчить про зменшення кристалічності зразків. Аналіз результатів показав, що відносна кристалічність ($I_R, \%$) кислотного-модифікованих зразків залежить не тільки від концентрації

кислоти та інших умов модифікування, але й від походження кліноптилоліту. Так наприклад для зразка кліноптилоліту з Туреччини навіть за умов $C_{\text{HCl}} = 6$ моль/л $I_R = 92\%$ [100], а у разі кліноптилоліту з Куби ($C_{\text{HCl}}=1$ моль/л) кристалічність суттєво знижується до $I_R=45\%$ [99]. В роботі [23] показано, що зі зростанням C_{HCl} від $1 \cdot 10^{-3}$ до 2,0 моль/л розмір кристалітів зменшується від 80,1 до 5,8 нм. У разі високих концентрацій ($C_{\text{HCl}} \geq 11$ моль/л) автори спостерігали руйнування кристалічної решітки та утворення аморфної фази [19, 28].

Одним з надійних методів контролю здійснення кислотного модифікування поверхні кліноптилоліту є ІЧ-спектроскопія. Для природних цеолітів сьомої групи, до якої відноситься кліноптилоліт, всі смуги можна розділити на 4 основні групи [101]:

- 1 – валентні коливання всередині тетраедрів алюмінію і сіліцію ($\nu = 400-1100 \text{ см}^{-1}$);
- 2 – валентні коливання ОН-групи молекул води ($\nu = 1590-1670 \text{ см}^{-1}$ та $3400-3700 \text{ см}^{-1}$);
- 3 – зовнішні коливання тетраедрів ($\nu = 300-500 \text{ см}^{-1}$ та $1100-1250 \text{ см}^{-1}$);
- 4 – поступально-обертальні коливання комірки і молекул води ($\nu = 200-700 \text{ см}^{-1}$).

Найбільш чутливим до дії кислоти є структурний фрагмент Si-O-Al, валентні коливання якого визначаються в області $1000-1250 \text{ см}^{-1}$. За даними табл. 1.3 можна виділити наступні серії: вплив C_{HCl} [28] та кратності обробки [93] на значення ν_{ac} структурного фрагменту Si-O-Al. Інші результати відображають зміну ν_{ac} у кислодно модифікованих зразках кліноптилоліту за однієї концентрації [22, 26, 44]. У табл. 1.3 прийнято наступні позначення зразків: природний кліноптилоліт – П-Кл; в разі кислодно модифікованих зразків, наприклад, 0,6HCl-Кл-2(1) перша цифра позначає молярну концентрацію використовуваної кислоти, друга – час контакту зразка з кислотою (годин), цифра в дужках – кратність кислодної обробки. Слід звернути увагу на те, що значення ν_{ac} відрізняються між собою для зразків П-Кл різного походження, що свідчить про мінливий хімічний склад мінералу та різне співвідношення Si/Al. Але в усіх випадках у спектрах кислодно модифікованих зразків кліноптилоліту смуга асиметричних валентних коливань структурного фрагмента Si-O-Al зазнає високочастотного зсуву, що зумовлено видаленням алюмінію. Слід звернути

увагу на той факт, що аналітичне визначення ступеню деалюмінування кліноптилоліта найчастіше не корелює з високочастотним зсувом ν_{ac} . Наприклад, з даних [28] випливає, що найбільший високочастотний зсув ($+\Delta\nu_{ac}$) у порівнянні з П-Кл спостерігається в області C_{HCl} від 0,05 до 2,0 М HCl; подальше збільшення C_{HCl} до 11,5 викликає зростання $\Delta\nu_{ac}$ всього на 3 cm^{-1} . При C_{HCl} 0,032 М (75 °С) і 1,6 М (100 °С) ступінь деалюмінування зростає до 39,4%, а величина $\Delta\nu$ практично не змінюється [24].

Таблиця 1.3. – Хвильові числа (ν , cm^{-1}) максимумів смуг поглинання асиметричних валентних коливань структурної групи Si-O-Al природного та кислотного модифікованого кліноптилоліту

Родовище	Зразок	ν_{ac} , cm^{-1}	Літ-ра
Кушін (Словаччина)	П-Кл	1066	[28]
	0,05HCl-Кл-4	1070	
	0,1HCl-Кл-4	1073	
	0,25HCl-Кл-4	1081	
	0,5HCl-Кл-4	1085	
	1HCl-Кл-4	1085	
	2HCl-Кл-4	1089	
	5HCl-Кл-4	1089	
	8HCl-Кл-4	1092	
	11,5HCl-Кл-4	1092	
Bigadiç (Турція)	П-Кл	1056	[24]
	0,32HCl-Кл-3 (75 °С)	1080	
	1,6HCl-Кл-3 (100 °С)	1081	
Castillas(Куба)	П-Кл	1047	[93]
	4H ₃ PO ₄ -Кл-1/3	1079	
Nor Kokhb (Вірменія)	П-Кл	1028	[22]
	6HCl-Кл-2/3(1)	1092	
Pentalofos(Греція)	П-Кл	1034	
	6HCl-Кл-2/3(1)	1090	
Khekordzula(Грузія)	П-Кл	1032	
	6HCl-Кл-2/3(1)	1090	
Caimanes(Куба)	П-Кл	1062	[44]
	0,6HCl –Кл-2	1073	
	0,6HCl -Кл-2 (1)	1082	
	0,6HCl -Кл-2 (2)	1083	
	0,6HCl -Кл-2 (3)	1085	
Mianeh (Іран)	П-Кл	1060	[26]
	8HNO ₃ -Кл-8	≈1080	

За даними [22] при кислотній обробці кліноптилоліти з трьох різних родовищ встановлено максимальні значення $+ \Delta \nu_{ac}$ (64, 56, 58 cm^{-1}).

Відомо, що тривалість контакту кислоти зі зразком кліноптилоліту істотно впливає на його структурні і фізико-хімічні властивості [87,89]. Згідно з даними табл.1.3, тривалість контакту зразків кліноптилоліта з кислотою, що застосовується в різних роботах, розрізнялася в широких межах – від 20 хвилин [22] до 8 годин [26]. Систематичні дослідження впливу тривалості обробки зразка на значення ν_{ac} відсутні. Треба зазначити, що кратність обробки мало впливає на значення ν_{ac} [93]. Отримані на різних зразках результати свідчать про те, що ступінь вилучення алюмінію при варіюванні концентрації кислоти змінюється неоднаково (непропорційно). До наведених вище прикладів можна додати ще такі. При обробці кліноптилоліту (Castillas, Куба) 4М H_3PO_4 при співвідношенні Р:Т = 2:1 вже за 20 хв. ступінь вилучення алюмінію досягає 26% і це викликає високочастотний зсув $\Delta \nu_{ac} = +32 \text{ cm}^{-1}$ який, на думку авторів [44], спричиняється не тільки втратою алюмінію, але й формуванням поліфосфатів з тетраедричним фосфором. Для Сокирницького кліноптилоліту встановлено, що ступінь деалюмінівання при $C_{\text{HCl}} = 0,5$ моль/л становить 18,55% та майже не змінюється при $C_{\text{HCl}} > 1$ моль/л ($\sim 33 \%$).

1.1.5.2. Величина $S_{\text{пит}}$

За даними [38, 39] величина питомої поверхні синтетичних носіїв (Al_2O_3 , SiO_2) не є параметром, що визначає каталітичну активність закріплених комплексних сполук Pd(II) і Cu(II) в реакції окиснення монооксиду карбону киснем. Але у випадку природних цеолітів, які характеризуються складною будовою, доступність активних центрів поверхні для реагуючих молекул, а тим самим каталітична активність металокомплексів може суттєво зростати зі збільшенням $S_{\text{пит}}$. Літературні дані [19-21, 24-26, 28, 93] щодо впливу кислотно-термального модифікування кліноптилоліта різного походження на величину $S_{\text{пит}}$ узагальнено в табл. 1.4. Кислотно-термальне модифікування здійснювали, як правило, хлоридною кислотою, рідше – нітратною, при температурі кипіння (або близької до неї) і різному співвідношенні твердої і рідкої фаз. При цьому в

широкому діапазоні змінювали концентрацію кислоти; тривалість і кратність обробки. Величину $S_{\text{пит}}$ автори визначали розрахунковим шляхом в більшості випадків за ізотермами адсорбції азоту; а в разі [24] – за адсорбцією парів води. У низці випадків величину $S_{\text{пит}}$ розраховували не тільки за рівнянням БЕТ, а й за рівнянням Ленгмюра. Як правило, значення $S_{\text{пит}}$ за БЕТ є меншим у 1,5-2 рази, що вказує на можливість утворення другого адсорбційного шару до того, як повністю сформувався моношар [21, 24, 93].

Дані, представлені в табл. 1.4, є вельми суперечливими, ймовірно, через те, що їх отримано для природних кліноптилолітів різного походження і за різних умов. Так, зразки П-Кл з різних родовищ, якщо виходити з ізотерм адсорбції азоту, характеризуються невеликою питомою поверхнею (10-51 м²/г). Проте розрахунки за ізотермами адсорбції парів Н₂О [24] дали набагато більше значення – 299 м²/г. Зі збільшенням концентрації кислоти $S_{\text{пит}}$ або зростала [20-22, 25, 26,93], або проходила через максимум [19, 24, 28]. За даними [21] зі збільшенням кратності обробки кліноптилоліту з трьох мексиканських родовищ 0,5 М НСІ величина $S_{\text{пит}}$ зростала, проте, різним чином, в залежності від конкретного родовища. Після обробки 6 М НСІ трьох зразків П-Кл з Вірменії, Грузії та Греції найменше значення $S_{\text{пит}} = 35,4$ м²/г було встановлено для кліноптилоліту з Грузії, хоча природні зразки характеризувалися близькими значеннями питомої поверхні. На основі результатів [97] можна зробити висновок про вплив природи кислоти (хлоридної, нітратної та ацетатної) на $S_{\text{пит}}$ кліноптилоліта. Видно, що в межах концентрації кислоти від 0,1 до 1,0 моль/л ацетатна кислота не впливає на $S_{\text{пит}}$; найбільшу зміну спричиняє хлоридна кислота, при варіюванні концентрації якої $S_{\text{пит}}$ набуває максимального значення при $C_{\text{НСІ}} = 0,5$ моль/л. В той час під дією нітратної кислоти питома площа поверхні збільшується. Не знаходять логічного пояснення дані про вплив температури та $C_{\text{НСІ}}$ на $S_{\text{пит}}$ в разі кліноптилоліта з Туреччини [24]. Таким чином, єдиний висновок, який випливає з літературних даних, полягає в тому, що в усіх випадках $S_{\text{пит}}$ кислотного-модифікованих зразків є більшою, ніж для П-Кл.

Таблиця 1.4. – Вплив умов кислотно-термального модифікування на величину питомої поверхні кліноптилолітів з різних родовищ

Родовище	Співвідно- шення Т:Р	Позначення зразків	S _{пит} , м ² /г за N ₂		Література
			БЕТ	рівняння Ленгмюра	
Mount Hector, США, Каліфорнія	1:15	П-Кл	30	-	[19]
		0,25HCl-Кл-4(1)	190	-	
		0,5HCl-Кл-4(1)	210	-	
		1HCl-Кл-4(1)	370	-	
		2HCl-Кл-4(1)	380	-	
		5HCl-Кл-4(1)	340	-	
		10HCl-Кл-4(1)	290	-	
		15HCl-Кл-4(1)	250	-	
		30HCl-Кл-4(1)	90	-	
Castilla, Куба	1:5	П-Кл	51	-	[20]
		5HCl-Кл-4(1)	200	-	
Оахаса, Мексика	1:15	П-Кл	10,70	14,87	[21]
		0,5HCl-Кл-4(1)	11,81	10,88	
		0,5HCl-Кл-4(3)	44,10	63,95	
		0,5HCl-Кл-4(5)	109,6	158,7	
Sonora, Мексика		П-Кл	12,53	17,81	
		0,5HCl-Кл-4(1)	15,18	17,45	
		0,5HCl-Кл-4(3)	18,12	26,38	
		0,5HCl-Кл-4(5)	101,20	150,40	
Puebla, Мексика		П-Кл	11,74	19,01	
		0,5HCl-Кл-4(1)	37,39	54,40	
		0,5HCl-Кл-4(3)	65,06	100,50	
		0,5HCl-Кл-4(5)	162,2	230	
Nor Kokhb, Вірменія	1:10	П-Кл	19,6	-	[22]
		6HCl-Кл-2/3(1)	126,0	-	
Khekordzula, Грузія		П-Кл	16,8	-	
		6HCl-Кл-2/3(1)	35,4	-	
Pentalofos Evros Area, Греція		П-Кл	17,1	-	
		6HCl-Кл-2/3(1)	140,0	-	
Skalomaarea, Греція	1:15	П-Кл	11,3	-	[25]
		1HCl-Кл-3	125	-	
		1HCl-Кл-4	143	-	
Caimanes deposit, Моа, Куба	1:10	П-Кл	20	29,8	[26]
		0,6HCl-Кл-2	248,3	357	
Mianeh mine, East Azerbaijan, Іран	1:20	П-Кл	13	-	[27]
		8HNO ₃ -Кл-8	61	-	
Kučin, Словаччина	1:15	П-Кл	33,5	-	[28]
		0,05HCl-Кл-4	44,1	-	
		0,1HCl-Кл-4	59,1	-	
		0,25HCl-Кл-4	98,1	-	
		0,5HCl-Кл-4	143,3	-	
		1HCl-Кл-4	164,7	-	
		2HCl-Кл-4	140,2	-	
		5HCl-Кл-4	80,9	-	

Продовження табл. 1.4					
		8HCl-Кл-4	79,1	-	[28]
		11,5HCl-Кл-4	90,0	-	
Tilden, Техас США	1:25	П-Кл	60	-	[97]
		0,1HCl-Кл-24	90	-	
		0,5HCl-Кл-24	105	-	
		1,0HCl-Кл-24	65	-	
		0,1HNO ₃ -Кл-24	78	-	
		0,5HNO ₃ -Кл-24	100	-	
		1,0HNO ₃ -Кл-24	117	-	
		0,1HAc-Кл-24	60	-	
		0,5 HAc-Кл-24	61	-	
		1,0 HAc -Кл-24	59	-	
Bigadiç, Турція	1:20	Розрахунок по H ₂ O			[24]
		П-Кл	299	384	
		0,16HCl-Кл-3	298	383	
		1,6HCl-Кл-3	319	395	
		5HCl-Кл-3	273	306	

1.1.5.3. Термохімічні властивості

Термохімічні властивості кліноптилоліту залежать головним чином від співвідношення Si/Al у каркасі та типу обмінних катіонів. Кліноптилоліт відрізняється високою термостабільністю. В більшості випадків до 700 °С втрата маси відбувається без суттєвих змін в каркасі мінералу [1, 2, 12,13, 58, 59,61,72,102-105]. Сокирницький кліноптилоліт не зазнає суттєвих змін до 850 °С (тільки незначне стискання елементарної комірки з $\Delta d = 0,02$ нм) [64]. За умови 900 °С структура цеоліта руйнується [64], хоча в роботі [69] про це не повідомлялось. Під час нагрівання зразка кліноптилоліту втрата маси відбувається за рахунок видалення води. Загалом розрізняють три типи молекул води в цеолітах [13]: фізично-зв'язана вода ($\leq 100^\circ\text{C}$); вода, зв'язана з позакаркасними катіонами та алюмінієм (100-400°C), та вода сіланольних поверхневих груп ($\geq 400^\circ\text{C}$). Найбільша втрата маси спостерігається в області 100-400 °С. Видалення води є ендотермічним процесом. Кількість ендоефектів залежатиме від родовища кліноптилоліту, але найчастіше спостерігається лише один ендоефект в області 100-130 °С, пов'язаний із втратою фізично адсорбованої води [12, 69, 103, 105]. Видалення води за рахунок дегідроксилювання поверхневих ОН-груп ($\geq 400^\circ\text{C}$) відбувається навіть до 600 °С та може супроводжуватися слабким ендоефектом при ~ 500 °С [103]. У деяких випадках спостерігається екзоэффект, наприклад при

880 °C [12], який обумовлений фазовою трансформацією мінералу. Загальна втрата маси зразками природного кліноптилоліту коливається в межах від 8 до 16 % [69, 84, 105]. У разі кислотного модифікування, через декатіонування та деалюмініування, гідрофільність кліноптилоліту знижується [13, 84], тобто зменшується вміст води. Це можна показати на наступних прикладах. Для зразків П-Кл з двох родовищ Туреччини загальна втрата маси (за рахунок води) становить 9,95 та 11,59 %. Після обробки цих зразків 1М НСІ впродовж 30 хв загальна маса втрати води зменшилась до 4,70 та 2,57 % [13]. При варіюванні $C_{\text{НСІ}}$ від 0,1 до 2,0 моль/л також загальна маса втрати води зменшилась від 8,54 до 7,96 %. В роботі [69] розглядається природний, кислотно модифікований та модифікований йонами паладію кліноптилоліт (Сокирницьке родовище). Автори відзначають незначний вплив обробки на загальну втрату маси зразками у порівнянні з природним.

Аналіз літературних даних показав, що відсутні систематичні дослідження впливу умов хімічного модифікування кліноптилоліту (кислотна обробка та закріплення металокомплексних сполук) на його термохімічні властивості відсутні.

1.1.5.4. Адсорбція парів води

Попередні результати (п. 1.1.5.3) показали, що, зразки П-Кл з різних родовищ характеризуються неоднаковою спорідненістю до молекул води, визначити яку можна за допомогою дослідження адсорбції-десорбції парів води. Результати опрацювання ізотерм адсорбції-десорбції парів води дають інформацію про ємність моношару (a_m) та величину питомої площі поверхні ($S_{\text{пит}}$), максимальну величину адсорбції (a_∞), параметр C , який характеризує спорідненість молекул води до мінералу та теплоту адсорбції (Q) [31,43,88,89]. Крім того, вперше [38,39] було запропоновано використовувати ізотерми адсорбції для визначення термодинамічної активності адсорбованої води ($a_{\text{H}_2\text{O}}=P/P_s$), яка є узагальнюючою термодинамічною характеристикою пористих мінералів, у тому числі й кліноптилоліту. Треба зазначити, що інформація в такому обсязі не завжди

присутня в публікаціях інших дослідників. Ізотерма адсорбції парів води кліноптилолітом є типовою, а саме різке зростання при $P/P_s < 0,1$ [1,73,105,106], що вказує на мікро-мезопористу структуру кліноптилоліту.

За даним авторів [1, 24] можна зробити деякі висновки про вплив кислотного модифікування на адсорбційні властивості кліноптилоліту. Так, при варіюванні C_{HCl} від 0,25 до 12 моль/л змінюється профіль ізотерми адсорбції парів води від Г-подібної до S-подібної та в 1,5-2 рази зменшується величина адсорбції [1]. Детально адсорбційні властивості природного та кислотно модифікованого при різних температурах кліноптилоліту вивчено в роботі [24]. Концентрацію HCl варіювали від 0,032 до 5,0 моль/л при 25, 40, 75 та 100 °С. Встановлено, що ізотерми адсорбції кислотно-модифікованих при 25 °С зразків майже накладаються, тобто властивості (структурно-адсорбційні та фізико-хімічні) не змінюються. При 100 °С кислотне модифікування ($C_{HCl} = 0,16-5,0$ моль/л) викликає зменшення величини адсорбції, а також величини параметра C (з 327 до 37).

Ми використали ізотерми адсорбції парів води зразками кліноптилоліту з різних родовищ (Грузія, Греція), щоб оцінити активність води. Так, із даних авторів [1] знайдено, що при величині адсорбції $a = 4,0$ ммоль/г зі збільшенням C_{HCl} термодинамічна активність води зростає:

C_{HCl} , моль/л	0	2,0	3,0	5,0	7,0
a_{H_2O}	0,01	0,08	1,12	0,22	0,39

За даними [73], за умов, що величини адсорбції $a = 4,0$ ммоль/г активність адсорбованої кліноптилолітом води є також низькою ($a_{H_2O} = 0,02$).

В роботі [107] досліджували адсорбцію парів води зразками П-Кл (Словаччина) та фізично модифікованого зразка (дія імпульсного магнітного поля). Треба зазначити деякі відмінності профілей ізотерм цих зразків від тих, що отримано в [1, 73], а саме, значне зростання величини адсорбції при $P/P_s > 0,7-0,8$. Автори [107] встановили, що після дії імпульсного магнітного поля на зразок ємність моношару кліноптилоліту зменшується з 3,82 до 0,81 ммоль/г. Нами

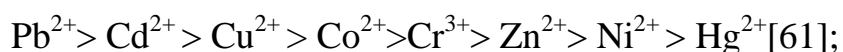
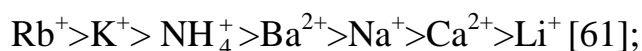
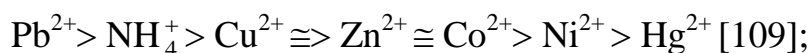
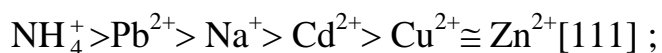
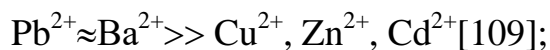
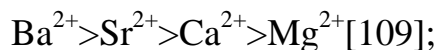
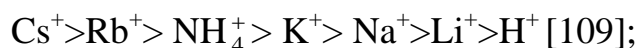
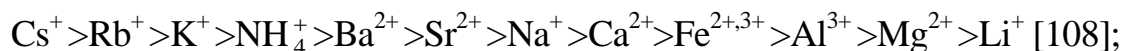
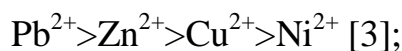
знайдено, що при $a = 4,0$ ммоль/г активність води складає 0,65 та 0,9 для П-Кл та фізично-модифікованого. Ці значення набагато більші за наведені вище.

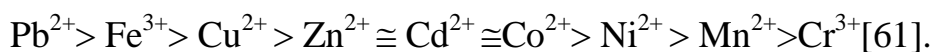
Аналіз літературних даних показав, що дослідження адсорбції парів води природним та модифікованим різними способами кліноптилолітом не мають системного характеру. Не досліджено вплив на адсорбцію парів води закріплення компонентів каталізатора. Для Сокирницького кліноптилоліту відомо, що після модифікування його оксидною формою Mn(IV) деякі зміни спостерігалися для десорбційної кривої, а саме гістерезисна петля стає дещо ширшою та подовжується [106].

1.1.5.5. Адсорбція йонів металів

Кліноптилоліти будь-якого походження визнано ефективними адсорбентами йонів важких металів та перспективними в технологіях очищення води [2-4, 61, 78, 108]. Дослідження адсорбційних властивостей кліноптилолітів зосереджено на розв'язанні низки теоретичних питань: селективність адсорбції; локалізація йонів металів в каналах цеоліту; механізм адсорбції [2-4, 61, 78, 108-117].

Важливою властивістю природних сорбентів є їх селективність (вибірковість) відносно певних типів йонів. Селективність залежить від розміру і заряду катіона, структури і розподілу місць локалізації катіонів в цеоліті [1, 59, 61]. Нижче представлені ряди селективності природного кліноптилоліту різного походження відносно одно-, дво- і тризарядних катіонів:





З наведених даних можна зробити наступні висновки: серед двозарядних катіонів Ba^{2+} і Pb^{2+} мають найбільшу спорідненість до кліноптилоліту; положення Cu^{2+} в зазначених рядах селективності змінюється; положення Pd(II) в жодному з вказаних рядів не визначено, і, очевидно, це обумовлено його специфічними властивостями – паладій(II) або не адсорбується [118, 119], або утворює важкорозчинні гідроксиди. Локалізація катіонів перехідних металів в структурі цеолітів має впливати на їх каталітичну активність. У разі кліноптилоліта така інформація обмежується даними авторів [65, 120] про локалізацію $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$. Практично весь купрум(II) знаходиться в каналах А(45%) та В(43%): в каналі А у вигляді октаедричного комплексу, в каналі В – у вигляді плоскочватратного. В каналі С купрум(II) не визначається. Також встановлено, що під час дегідратації композиції $\text{Cu}^{2+}/\text{Кл}$ при температурі 250-400 °С катіони Cu^{2+} мігрують (переходять) в канал С та повертаються знову в канали А і В під час адсорбції парів води.

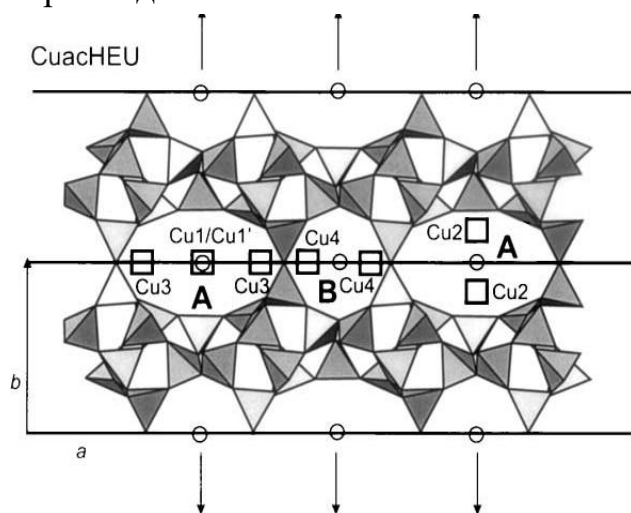
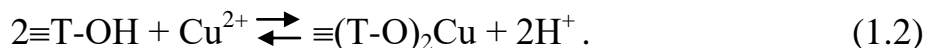
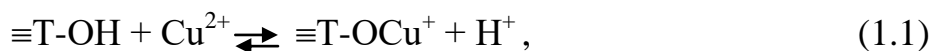


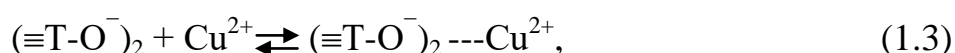
Рис.1.8. Локалізація Cu^{2+} в каналах кліноптилоліту [65]

Аналіз великої кількості робіт показав, що іммобілізація катіонів металів цеолітами здійснюється за механізмом йонного обміну і/або адсорбції. Згідно з йонообмінним механізмом, йони, присутні в порах кристалічної решітки цеолітів (H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} та ін.), замінюються на йони металів з розчинів. Хемосорбція, яка є альтернативним механізмом сорбції, завжди призводить до формування стійких внутрішньо-та зовнішньосферних комплексів, в яких функціональні групи

каркасу цеоліту утворюють хімічні зв'язки з йонами металів [45,120]. Внутрішньосферні комплекси купруму(II) утворюються внаслідок наступних реакцій:



Зовнішньосферний комплекс формується в результаті електростатичної взаємодії:



де Т – символ, що відповідає центральному атому поверхні, а саме Si, Al.

Зазвичай при адсорбції йонів металів водночас існують внутрішньо- та зовнішньосферні комплекси, співвідношення між якими можна визначити дослідженням десорбції металів.

1.2. Структура та фізико-хімічні властивості дисперсних кремнеземів

1.2.1. Загальні відомості

Дисперсні кремнеземи є вторинними, тобто осадовими породами, що утворилися в результаті руйнування раніше існуючих гірських порід, а також з продуктів життєдіяльності організмів [121]. Відомо три типи кремнеземних порід: діатоміт, трепел і опока, які відрізняються за своїм генезисом. Діатоміт має рослинне походження (діатомові водорості); трепел – мінеральне. Опоки супроводжують трепел та діатоміт. Деякі узагальнюючі дані з хімічного складу та структури дисперсних кремнеземів представлено у монографіях [2,122].

У цьому розділі представлено огляд сучасних публікацій (2000 – 2018 рр.). Проаналізовано питання використання дисперсних кремнеземів, хімічного та фазового складу, структури, морфології та фізико-хімічних властивостей.

1.2.2. Області використання дисперсних кремнеземів

Аналіз наукової та технічної інформації про області використання дисперсних кремнеземів, в основному трепелу та діатоміту, узагальнені в табл. 1.5.

Таблиця 1.5. – Данні про використання природних дисперсних кремнеземів

Кремнезем	Область використання	Література
Трепел Діатоміт	Корегуючі добавки до сировинних матеріалів при отриманні цементу, різних марок неорганічного клею та відбілюючих глин; виготовлення теплоізоляційних матеріалів	[123-128]
Трепел Діатоміт	Гідрофобізуючі наповнювачі при отриманні полімерних композитних матеріалів	[129,130]
Трепел	Препарат «Пермамік» для профілактики та лікування хвороб, пов'язаних з порушенням мінерального обміну у продуктивних тварин	[131]
Трепел	Фільтрувальні порошки для очистки продуктів харчування; медичних препаратів; промислової сировини – нафти, природного газу та різних технічних масел.	[132]
Діатоміт Трепел Опока	Адсорбенти йонів важких металів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Th^{4+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cs^{+} , Sr^{2+}	[5, 133-143]
Діатоміт	Модифікований оксидом мангану (MnO) діатоміт для адсорбції Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}	[6, 142]
Діатоміт Трепел	Адсорбція органічних сполук, у тому числі текстильних барвників	[7, 144-146]
Діатоміт	Виготовлення композицій $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /діатоміт для уловлювання SO_2 при його вмісті 5000 ppm і 338K	[147]
Діатоміт	Використання в газовій хроматографії як носія	[148]
Діатоміт	Носій оксидного (Fe_2O_3) і оксидно-металевого Fe_2O_3 -Pt (або Pd) каталізатора окиснення бензолу	[149]
Діатоміт	Ефективний каталізатор реакції гідроксилювання фенолу пероксидом водню	[150]
Трепел активованій (ТЗК-М)	Носій металокомплексних сполук, що проявляють каталітичний ефект в реакціях окиснення фосфіну та монооксиду карбону киснем.	[38, 39]

Видно, що практично відсутні дані про використання природних кремнеземів як носіїв металокомплексних каталізаторів. В роботах [38, 151, 152] описано використання спеціально обробленого природного трепелу марки ТЗК-М.

1.2.3. Хімічний склад

Хімічний склад дисперсних кремнеземів визначається генезисом та місцезнаходженням родовища. Діатоміти та трепели містять значну кількість аморфного кремнезему – опалу ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Вміст кристалічного SiO_2 (α -кварц) на прикладі вітчизняної сировини коливається від 42 до 88%. В табл.1.6 наведено приклади хімічного складу трепелу та діатоміту з різних родовищ з низьким (CaO –0,7-7,0 мас.%) та високим (CaO –24-27 мас.%) вмістом кальциту. Взагалі, чим більшим є вміст кальциту, тим меншим – вміст SiO_2 . Трепели та діатоміти з підвищеним вмістом кальциту мають назву карбонатних.

Таблиця 1.6 – Хімічний склад зразків трепелу та діатоміту

Родовище	Вміст, мас.%					Література
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	
Трепел (Коноплянське, Україна)	75,8-88,4	3,6-10,0	1,1-7,8	0,7-7,0	0,9-1,3	ТУ У 14.2-00374485-004:2005
Трепел (Зікеєвське, Калузька обл., Росія)	68,28-86,4	1,98-7,41	2,22-8,97	1,54-5,16	-	[157]
Трепел (Могилів-Подільськ, Україна)	42,38	13,35	6,80	21,20	1,1	[153]
Трепел (Каїн-Кабак, Башкортостан)	47,59	1,91	1,22	27,25	0,36	[155]
Діатоміт (Demia, Egypt)	64,5	10,7	2,3	1,8	-	[156]
Діатоміт (Linjiang, China)	85,54	3,78	1,81	0,40	1,23	[157]
Діатоміт (KersEl-Sagha, Egypt)	38,2	3,9	2,7	26,4	-	[156]

У табл. 1.6 наведено сумарний вміст силіцію (в перерахунку на SiO_2), який складається з аморфного та кристалічного SiO_2 , силіцію в цеолітах та глинистих мінералах. В деяких роботах [158,159] поділяють загальний та аморфний SiO_2 . Так, у трепелі Хотинецького родовища (Росія) загальний вміст SiO_2 становить 62,6%, з них 26% – аморфний [158]. В діатоміті Ірбітського родовища (Росія) вміст загального SiO_2 складає 78,02%, з них 46,29% – аморфний [159]. Треба

зауважити, що склад трепелів та діатомітів суттєво відрізняється вмістом за Al_2O_3 та Fe_2O_3 .

1.2.4. Фазовий склад і морфологія природних кремнеземів

Природні кремнеземи – це тонкодисперсні полімінеральні системи, що складаються в основному з кремнезему (опал-кристобаліт-тридиміт, кварц), глини (монтморилоніт, хлорит, гідролосняк) і цеоліту (кліноптилоліт) [135, 138, 140, 150, 155, 161].

На рис. 1.9 показано дифрактограми зразків трепелу [155] та діатоміту [160] з підвищеним вмістом кальциту. Незалежно від походження та генезису кремнеземів (трепел чи діатоміт), положення та інтенсивності рефлексів домінуючої фази кальциту не відрізняються. Крім рефлексів домінуючої фази кальциту (Δ) на дифрактограмі (а) визначаються рефлекси наступних фаз: кварц (\circ), тридиміт (\square), мусковіт (\bullet) та гетит (\blacktriangledown). У разі діатоміту з Єгипту [160] фаза кальциту становить 67,60, монтморилоніту – 17,2, кварцу – 15,2%. В зразках трепелу (Стальне, Могилівська обл., Білорусь) окрім вказаних фаз (кальцит, опал-кристобаліт, монтморилоніт) визначається цеолітна фаза кліноптилоліту (12,4 – 20,2%) [162]. У разі некарбонатних трепелів і діатомітів з різних родовищ домінуючою фазою є кварц, фази β -кристобаліт і α -тридиміт, що знаходяться у різних співвідношеннях [49, 150, 156].

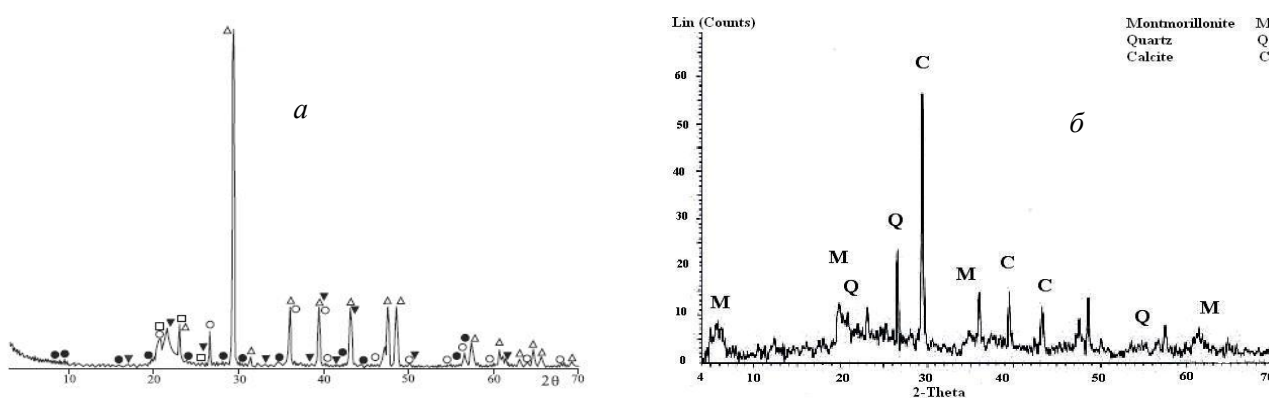


Рис.1.9. Дифрактограми зразків трепелу (а) [155] та діатоміту (б) [160] з високим вмістом кальциту

Трепели і діатоміти за зовнішнім виглядом і за даними хімічного та фазового аналізу розпізнати практично не можливо. Але ці мінерали мають

морфологічні відмінності. Так, в некарбонатному трепелі (Стальне, Білорусь) опал-кристобалітова фаза має форму глобул (рис. 1.10) розміром 1–3 $\mu\text{м}$ з поліпоподібними відростками, розміри яких в 20–40 разів менше за розміри глобул [161,162].

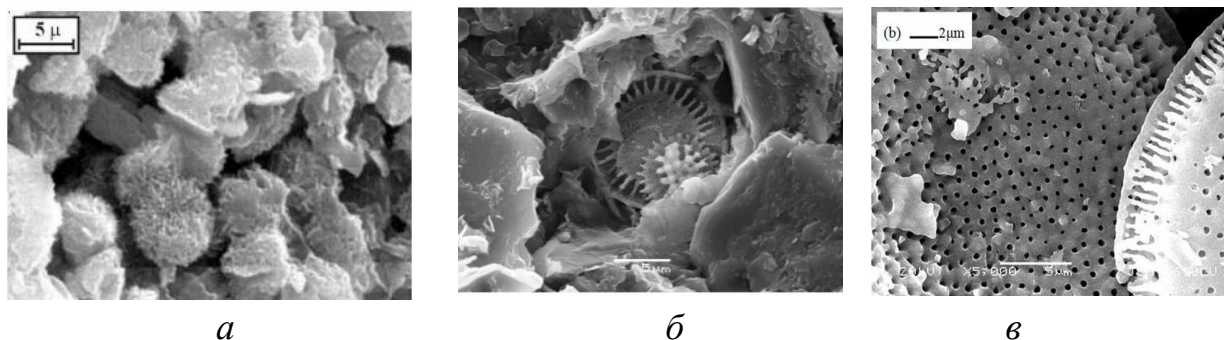


Рис.1.10. СЕМ-знімки порошкових препаратів некарбонатної фракції ($>0,01\text{мм}$) трепелу (Стальне, Білорусь) [162] (а); діатомітів [163] (б), [157] (в)

В діатомітах, на відміну від трепелу, завжди виявляються панцири, подібні до дисків [155, 163].

1.2.5. ІЧ-спектроскопія зразків трепелу та діатоміту

ІЧ-спектроскопія дає важливу інформацію про структуру та фазовий склад природних трепелів та діатомітів. Для трепелів і діатомітів, а також кварцу, аморфного кремнезему (опалу), кристобаліту та тридиміту ІЧ-спектри є подібними [155,157,159,162-168]. Відмінності полягають в тому, що смуги поглинання в спектрах поліфазних мінералів більш дифузні та менш інтенсивні, ніж в перелічених монофазних мінералах. Крім того, в спектрах ідентифікуються смуги поглинання тих чи інших алюмосилікатних і кальцитних домішок. В табл.1.7 представлені деякі приклади ідентифікації ІЧ-спектрів зразків діатоміту та трепелу різних родовищ. Основу складають смуги поглинання структурних груп кремнезему, які віднесені до асиметричних ($\nu_{\text{ас}}$), симетричних ($\nu_{\text{сим}}$) та деформаційних (δ) коливань Si-O-Si-зв'язків. Окремо наведено значення для аморфного SiO_2 (опалу). Як видно, залежно від походження зразків діатоміту та трепелу спостерігається зсув смуги поглинання асиметричних валентних коливань Si-O-Si-зв'язків, що обумовлено різним вмістом кристалічного кварцу та аморфного опалу ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) та наявністю алюмосилікатних домішок.

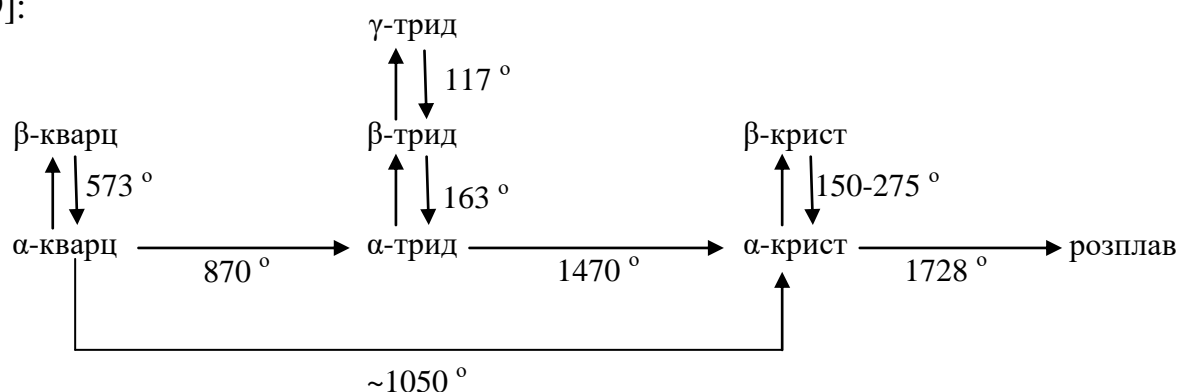
Таблиця 1.7. – Хвильові числа (ν , см^{-1}) максимумів смуг поглинання зразків діатоміту та трепелу з різних родовищ

Структурні групи	ν , см^{-1}				
	Діатоміт [163]	Діатоміт [159]	Діатоміт [157]	Діатоміт [166]	Трепел [165]
Al-OH (алюмосилікати)	3694	-	-	-	-
Si-(OH)-Al (алюмосилікати)	3612	3623	-	-	-
H ₂ O					
ν_{OH}	3436	3430	-	3440	-
$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	1632	1638	-	1638	-
Si-O (аморфний)	1093	1103	1100	1218	-
ν_{ac} Si-O-Si	1039	1103	-	1098	1048
$\nu_{\text{сим}}$ Si-O-Si	649	628	-	649	-
δ Si-O-Si	468	473	471	470	468
Si-O-Al	529	576	-	524	-
CO ₃ ²⁻	-	-	-	-	1480
Si-O-Si (кварц)	792	798	795	799	798

В деяких роботах [157,159,163] є спроби за ІЧ-спектрами визначити наявність окремих кремнеземних фаз. Так, для кварцу характерним є дублет 780-798 см^{-1} і наявність смуги при 695 см^{-1} ; для тридиміту – смуга поглинання при 560-580 см^{-1} ; для кристобаліту – смуги поглинання в області 1200 і 625 (або 616) см^{-1} . Фаза кальциту визначається в області 1400-1500 см^{-1} .

1.2.6. Термохімічні властивості

Поліморфні перетворення кремнеземів відбуваються за наступною схемою [169]:



Треба зазначити, що перетворення за горизонталлю відбуваються повільніше, ніж за вертикаллю. Звісно, на термічні процеси діатомітів і трепелу будуть впливати хімічний і фазовий склад та співвідношення домінуючих і домішкових фаз (табл.1.8). В зв'язку з цим результати ДТГ-ДТА-аналізу зразків з різних родовищ в більшості не співпадають.

Таблиця 1.8. – Термічні ефекти зразків трепелу та діатоміту

Зразок	Температура ендо-, екзоефектів, °C Процес	Літ- ра
Трепел (Каїн-Кабак, Башкортостан) СаО=27,25мас.%	І ендоэффект: 90 °C – видалення адсорбованої води ІІ ендоэффект: 850 °C – розкладання кальциту І екзоефект: 910 °C – утворення силікату кальцію	[155]
Діатоміт (Linjiang, China) СаО=0,40мас.%	І ендоэффект: 91 °C – видалення адсорбованої води ІІ ендоэффект: 696 °C – розкладання домішки кальциту І екзоефект: 335,7 °C – окиснення органічних домішок ІІ екзоефект: 930,7 °C – фазова трансформація опалу на кристобаліт	[157]
Діатоміт (Вишкауці, Молдова) СаО=12,8мас.%	І ендоэффект: 90 °C – видалення адсорбованої води ІІ ендоэффект: 780 °C – розкладання кальциту	[165]
Діатоміт (Інзенськ, Росія) СаО=0,36мас.%	І ендоэффект: 91,7 °C – видалення води ІІ ендоэффект: 515 °C – фазовий перехід $\alpha \rightarrow \beta$ -кварц ІІІ ендоэффект: 776,3 °C І екзоефект: 1106 °C } без коментарів	[166]
Діатоміт (Klidi-Florina, Greece) СаО – незначна кількість	І ендоэффект: 100 °C – видалення води ІІ ендоэффект: 600 °C – дегідроксилування каолініту ІІІ ендоэффект: ~780 °C – дегідроксилування іліту ІV ендоэффект: ~1000 °C – дегідроксилування мусковіту	[163]
Діатоміт (Drimos-Sarantaporo, Greece) СаО – незначна кількість	І ендоэффект: 100 °C – видалення води ІІ ендоэффект: 600 °C – дегідроксилування каолініту та вермікуліту	

Слід зазначити, що тільки авторам [166] вдалося спостерігати ендоефект при 515 °С, який вони віднесли до фазової трансформації α -кварц \rightarrow β -кварц. Фазові трансформації в діатоміті з низьким вмістом кальциту ($\text{CaO} = 0,4$ мас. %) за представленою вище схемою вивчали автори [157] за умови $T \geq 1000$ °С. В той час методом РФА доведено, що прожарювання діатоміту з високим вмістом кальциту (67,60 мас. %) при 900 °С впродовж 3 годин супроводжується утворенням фази воластоніту (100 %) [160], тобто реакція синтезу нової речовини переважає над фазовим перетворенням поліморфних форм кремнеземів.

1.2.7. Адсорбція парів води

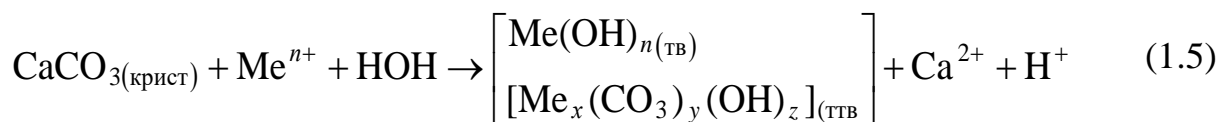
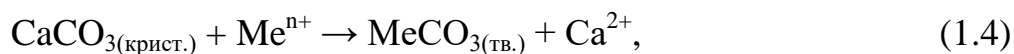
Дані про адсорбційно-десорбційні властивості кремнеземів (опока, трепел, діатоміт) відносно парів води є дуже обмеженими. Представлена ізотерма адсорбції-десорбції парів води зразком опоки [122] вказує на те, що спорідненість молекул води до адсорбенту незначна майже до значення $P/P_s = 0,70$, а потім спостерігається різке зростання величини адсорбції, яке обумовлене капілярною конденсацією – ізотерма по класифікації БЕТ відноситься до III типу. В роботах [38, 39] вперше досліджено вплив хімічного модифікування (закріплення металокомплексних сполук) на адсорбцію парів води трепелом марки ТЗК-М (трепел Зікеєвського кар'єра, модифікований) та вплив концентрації галогенід-іонів у складі каталізаторів на термодинамічну активність води.

Відсутні дані про вплив фазового складу трепелів різного походження, розміру кристалітів і способів модифікування трепелу на адсорбцію-десорбцію парів води, структурно-адсорбційні параметри та термодинамічну активність води.

1.2.8. Адсорбція йонів металів

Аналіз результатів дослідження [5, 6, 133-134] показав, що природні кремнеземи є перспективними адсорбентами йонів важких металів, радіонуклідів Cs, Co, Th, U. Відмічається висока поглинальна здатність карбонатвмісного трепелу у відношенні йонів Cr^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} [138] і Fe^{3+} [137], а також високу вибірковість відносно йонів тривалентного заліза у присутності двовалентного

нікелю(II) [137]. Ці властивості карбонатвмісного трепелу, по суті, зумовлені перебігом реакцій утворення йонами металів, що адсорбуються, слабо розчинних карбонатів, гідроксокарбонатів і гідроксидів [138,170].



де n – ступінь окиснення Me , $nx = 2y + z$

Утворення продуктів реакції підтверджено даним РФА. У той же час трепел з низьким вмістом карбонату кальцію має невисоку йонообмінну ємність [138] і для поліпшення цього показника трепел активують, наприклад, багаторазовою обробкою соляною кислотою (1М, 5М) [135] або гамма-опроміненням [171].

Діатоміти в якості адсорбентів йонів металів вивчені більш детально. Так, за даними [6] адсорбція йонів металів діатомітом убиває в ряді $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$; в такій же послідовності зменшується константа Ленгмюра (K_L), яка характеризує спорідненість іонів металів до поверхні адсорбента. Модифікування діатоміту оксидними формами мангану призводить до зростання максимальної адсорбції та K_L перелічених йонів металів.

Автори роботи [5] провели порівняльні дослідження адсорбційної здатності природних сорбентів Сербії – цеоліту (Vzanjska Banja), глини (Koceljeva) і діатоміту (Kolubara) стосовно іонів купруму(II) та дійшли висновку, що максимальна адсорбційна ємність убиває майже у 3 рази в ряді цеоліт > глина > діатоміт. На прикладі діатоміту (Kom Oshim, Egypt) встановлено наступний ряд селективності: $\text{Pb}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Al}^{3+}$ [170].

1.2.9. Способи модифікування природних кремнеземів

Як і кліноптилоліт (розділ 1.1.4), трепел і діатоміт можна модифікувати фізичними, хімічними та комбінованими методами. До фізичних методів включають термічну обробку (температура 200-300 °С, але не більше 600 °С) [172,

173]; гідротермальну обробку за умов високих температур та тиску [174]; дія γ -випромінювання [171] та мікрохвильового випромінювання [175]. Хімічні методи включають багаторазову обробку трепелу концентрованою HNO_3 та HCl при кімнатній температурі [135], гарячими лужними розчинами AlCl_3 [165]. Для розкладання карбонату кальцію в діатоміті використовують 1М HCl при 100 °С [156]. Комбіновані методи активації кремнеземів є мало дослідженими та включають головним чином стадії хімічної та термічної модифікації [172]. Треба зауважити, що на відміну від кліноптилоліту систематичні дослідження про вплив модифікування на структурні, структурно-адсорбційні та фізико-хімічні властивості кремнеземів відсутні.

На основі аналізу літературних даних можна зробити висновок, що дослідження фізико-хімічних властивостей трепелу і діатоміту різних родовищ вкрай обмежені. Майже відсутні порівняльні та систематичні дослідження природних кремнеземів України з метою використання їх в якості носіїв металокомплексних каталізаторів знешкодження газоподібних токсичних речовин. В роботах кафедри вперше показана можливість використання природного трепелу для закріплення ацидокомплексів Pd(II) та Cu(II) – каталізаторів окиснення монооксиду карбону [38].

1.3. Вплив природи носія на каталітичну активність комплексних сполук паладію(II) та купруму(II) в реакції окиснення монооксиду карбону киснем

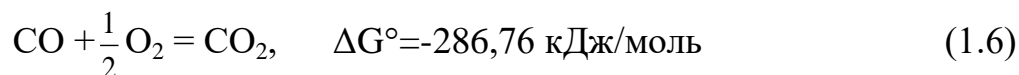
1.3.1. Загальна характеристика властивостей молекули CO, аква- та галогенідних комплексів Pd(II) та Cu(II)

В цьому розділі ми зосередились тільки на деяких фундаментальних характеристиках молекули CO та аква- і галогенідних комплексів Pd(II) та Cu(II) , оскільки ці питання докладно висвітлені в монографіях [38, 176] та дисертаційних роботах [54, 55, 177], що виконувалися на кафедрі неорганічної хімії та хімічної екології.

Монооксид карбону – газоподібна токсична речовина, без запаху та кольору, 4 класу небезпеки. Гранично припустимі концентрації CO: в повітрі робочої зони – 20 мг/м³, середньодобова для повітря населених пунктів – 1,0 мг/м³. Джерела

потрапляння цієї речовини до атмосфери є різноманітними та найбільш загрозливими є підприємства чорної та кольорової металургії, фосфорної промисловості, зварювальне виробництво, транспорт та інші [38]. З цього випливає необхідність створення засобів захисту навколишнього середовища та людини від монооксиду карбону, токсична дія якого полягає в блокуванні та порушенні процесу переносу кисню в організмі людини.

Досвід показав, що нейтралізація монооксиду карбону за реакцією



за умов низьких температур та нормального тиску відбувається в присутності каталізаторів, які за формою знаходження активних компонентів поділяються на металеві, оксидні, оксидно-металеві та металокомплексні [38, 178-180]. Узагальнення літературних даних про активність таких каталізаторів та перспективи використання їх в засобах індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД) людини за період після 2005 року наведено в наших публікаціях [178-180]. Реакційна здатність молекули СО визначається її будовою та термодинамічними властивостями. Навіть за допомогою найпростішого способу описання електронної будови молекули СО, а саме методу молекулярних орбіталей у валентному наближенні, можна пояснити важливі властивості цієї молекули. Гетероядерна двоатомна молекула СО, яка утворена атомами елементів другого періоду, характеризується наступною сукупністю молекулярних орбіталей: $\text{CO} [(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_y)^2=(\pi_z)^2(\sigma_x)^2(\pi_y^*)^2=(\pi_z^*)(\sigma_x^*)]$. Порядок зв'язку в молекулі дорівнює 3, а енергія зв'язку є найбільшою для двоатомних гетероядерних молекул і становить 1076,0 кДж/моль[38]. Молекула СО виявляє здатність утворювати лінійні або місткові карбоніли з каталізатором будь-якої форми завдяки наявності пари електронів на σ -МО (σ -донорний зв'язок) та вільних π^* -МО (π -дативний зв'язок). Зниження порядку та енергії зв'язку в координованій молекулі СО відбувається саме за рахунок π -дативного зв'язку – перенос електронної густини із зайнятої d-орбіталі центрального атома каталізатора на вільні π^* -акцепторні молекулярні орбіталі молекули СО [38, 176].

У разі металокомплексних каталізаторів шляхом уведення до координаційної сфери простих донорних лігандів, а саме Cl^- , Br^- , OH^- , які знижують заряд центрального атома, можна посилити π -акцепторну взаємодію і тим самим активувати молекулу CO. Саме від природи зазначених вище донорних лігандів, їх числа в координаційній сфері паладію(II) – головного компонента розчинених та закріплених на різних носіях каталізаторів окиснення CO, залежить їх активність у реакції окиснення монооксиду карбону киснем [38, 181].

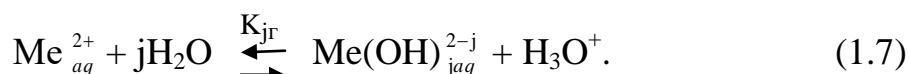
З-поміж термодинамічних властивостей молекули CO слід звернути увагу на низький редокс-потенціал пари CO_2/CO (-0,12В). Незважаючи на це та високий редокс-потенціал молекули кисню (+1,23 В), реакція (1.6) безпосередньо не відбувається через заборону симетрії. Відновні властивості молекули CO по відношенню до таких окисників, як Pd^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Au^{3+} виявляються навіть за кімнатної температури, а найбільшу активність по відношенню до CO показує Pd^{2+} [181, 182].

У багатьох працях, узагальнених у монографіях та оглядових статтях [38, 178-181] показано, що металокомплексні каталізатори низькотемпературного окиснення CO киснем обов'язково складаються із галогенідних сполук Pd(II) та Cu(II). Як видно із даних табл.1.9, аква- та галогенідні комплекси паладію(II) та купруму(II) значно різняться за своїми властивостями. Центральні атоми мають різну електронну конфігурацію. Атоми цих металів характеризуються набором ступеней окиснення, найвищий ступінь окиснення паладію – +6, купруму +3; акваований Pd_{aq}^{2+} має більший йонний радіус ніж Cu_{aq}^{2+} . Аква- та галогенідні комплекси паладію(II) і купруму(II) суттєво відрізняються значеннями редокс-потенціалів. З наведених даних можна зробити наступні висновки: i) через високі значення редокс-потенціалів пар $\text{Pd}^{4+}/\text{Pd}^{2+}$ і $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ молекули кисню не здатні окиснювати паладій(II) та купрум(II); ii) паладій(II) є сильнішим окисником, ніж купрум(II); iii) комплексоутворення з хлорид-іонами впливає на окиснювальні властивості: у разі паладію(II) вони знижуються, а у разі купруму(II), навпаки, підвищуються.

Таблиця 1.9. – Порівняльна характеристика аква- та галогенідних комплексів Pd(II) і Cu(II)

Характеристика	Значення		Літ-ра
	Pd(II)	Cu(II)	
Електронна конфігурація Me^{2+}	$4d^8 5s^0$	$3d^9 4s^0$	[183]
Ступінь окиснення	0,+1,+2,+4,+6	+1,+2,+3	[183]
Йонний радіус, Me_{aq}^{2+}	0,86	0,77	[184]
Редокс-потенціал, В	Pd^{4+}/Pd^{2+} ; 1,6 Pd^{2+}/Pd^0 ; 0,987 Pd_4^{2-}/Pd^0 ; 0,62	Cu^{3+}/Cu^{2+} ; 1,8 Cu^{2+}/Cu^+ ; 0,153 $CuCl^+/CuCl$; 0,538	[185]
Константа гідролізу (pK_{1r})	2,0; 1,6; 1,4	8,0; 7,64-7,80	[186, 187]
Послідовні константи стійкості $lg\alpha_j$ ($j = 1,2,3,4$)	$[PdCl_j]^{2-j}$: 4,47; 3,29; 2,41; 1,37 $[PdBr_j]^{2-j}$: 5,17; 4,25; 3,30; 2,22	$[CuCl_j]^{2-j}$: 0,60; 0,07; -0,38; -0,94 $[CuBr_j]^{2-j}$: 0,33; -0,7	[38, 181, 186, 188]

Оскільки реакції за участю комплексів Pd(II) і Cu(II) відбуваються у водному розчині або в присутності адсорбованої води (у разі закріплених на носіях металокомплексних сполук), то важливими є дані про здатність аквакомплексів до гідролізу:



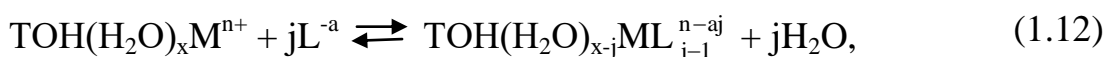
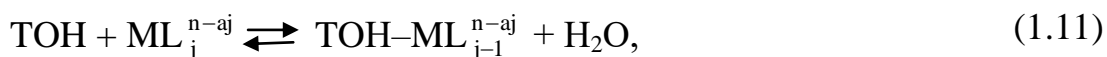
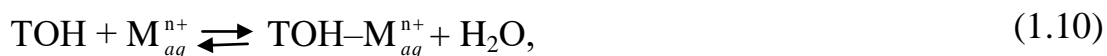
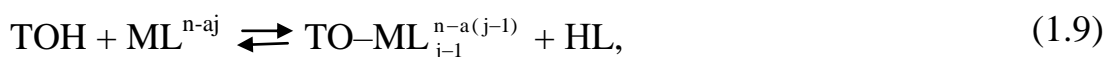
Відповідно до значень першої константи pK_{1r} , Pd_{aq}^{2+} має суттєво більшу здатність до гідролізу, ніж Cu_{aq}^{2+} . Так, при $pH=2$ в розчині в однакових частках існують Pd^{2+} , $PdOH^+$, $Pd(OH)_2$. Гідроліз Cu_{aq}^{2+} спостерігається тільки при $pH>7$ і максимальна частка $CuOH^+$ припадає на $pH=9$ [186]. Треба зазначити, що гідроліз аквакомплексів знижується у разі координації донорних лігандів. При утворенні карбонільних комплексів паладію(II) кислотна дисоціація координованих молекул води підсилюється [181]. Це треба враховувати при встановленні складу комплексів паладію(II), що відповідають за каталіз. З табл.1.9 видно, що хлорид- та бромід-іони утворюють з паладієм(II) більш стійкі комплекси, ніж з купрум(II). Оскільки редокс-потенціал пари $I_2/2I^-$ дорівнює 0,64В, то йодид-

іони відновлюють Pd(II) та Cu(II) і не утворюють з ними термодинамічно стабільних комплексних сполук.

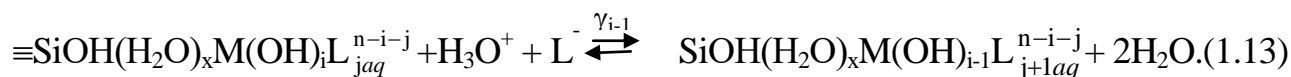
В роботах [38, 39, 181, 182] на багатьох прикладах редокс-реакцій між металокомплексами та молекулярними відновниками PH_3 , CO , SO_2 , H_2S було доведено, що ці реакції відбуваються за внутрішньосферним механізмом. Константа швидкості у кожному разі залежить від редокс-потенціалу центрального атома, константи стійкості комплексів, утворених лігандом з окисненою та відновленою формами центрального атома, редокс-потенціалу ліганда, який виконує в проміжному комплексі роль місткового ліганду для переносу електрона між окисником (центральним атомом) і відновником. Як показали дослідження, ці закономірності також зберігаються у разі закріплених металококомплексних сполук, що підтверджує подібність механізмів редокс-реакцій за участю розчинених та закріплених на різні носії металокомплексів [38, 39].

1.3.2. Вплив фізико-хімічних властивостей носіїв на механізми формування поверхневих комплексів

В роботах [38, 39, 47, 189] вперше доведено, що носії суттєво впливають на каталітичну активність металокомплексних сполук шляхом зміни лігандного оточення центрального атома. Запропоновано теоретичну модель, яка враховує фізико-хімічні властивості носія, а саме кислотні (йонобмінні) властивості поверхневих OH-груп та здатність носія змінювати термодинамічну активність йонів гідроксонію ($a_{\text{H}_3\text{O}^+}$) та адсорбованих молекул води ($a_{\text{H}_2\text{O}}$). За участю поверхневих кислотних груп відбуваються наступні реакції:



які демонструють зв'язок металокомплексу з поверхнею за рахунок йонних взаємодій (1.8, 1.9), фізичних сил (1.10, 1.11) та водневих зв'язків (1.12). У разі комплексів (1.8, 1.9) зв'язок досить міцний та руйнується під дією кислот. У фрагменті $[\text{ТОН-M}_{aq}^{n+}]$ зв'язок йонів металу з поверхнею ослаблений протоном ОН-групи; такий зв'язок руйнується навіть під час адсорбції парів води, в результаті чого утворюються комплекси, в яких зв'язок з функціональною групою носія здійснюється через молекулу води ($\text{ТОН}(\text{H}_2\text{O})_x\text{M}^{n+}$). Для такого типу поверхневих комплексів зміна лігандного оточення центрального атома (1.12) відбувається у розчині, тому число лігандів L у внутрішній координаційній сфері буде визначатися активностями води ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) та лігандів (a_L) або співвідношенням $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_L$. В тому разі, якщо поверхневі комплекси є повністю або частково гідролізованими, треба враховувати також вплив йонів гідроксонію на процес комплексоутворення за реакцією:



В цьому випадку склад поверхневих комплексів буде залежати від активностей води, лігандів і йонів гідроксонію, тобто від співвідношення $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_L$, якому дали назву узагальнюючий термодинамічний параметр (УТП). Природа носія суттєво впливає на такі термодинамічні показники як активність адсорбованої води (визначають за допомогою ізотерм адсорбції парів води), активності йонів гідроксонію (визначають за величиною рН суспензії у рівноважному стані) та активності лігандів (розраховують за формулою $a_L = f \cdot C_L$, де f – коефіцієнт активності, який дорівнює 0,7 [38]). Залежно від природи носія значення УТП змінюються в широкому діапазоні, і тому краще використовувати логарифмічну функцію, тобто $\text{УТП} = \lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_L$.

Процес формування біметальних комплексних сполук ускладнюється конкурентною адсорбцією йонів металів. Виходячи з літературних даних (розділ 1.2.8 і розділ 1.5.5) та наших власних досліджень [47, 54, 55], можна запропонувати наступну схему утворення біметальних комплексів за умови, що

селективність катіону M_I перевищує селективність другого йону металу M_{II} . Тоді відбуваються наступні реакції:

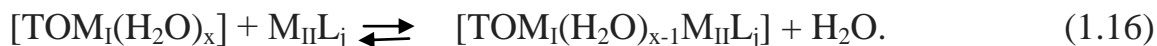
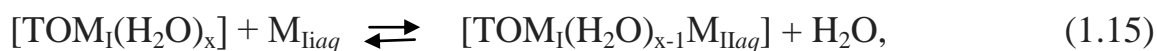


Схема відображає участь однієї функціональної групи носія у формуванні поверхневого комплексу. Не виключається перебіг реакції на двох центрах:



Згідно реакції (1.14) перший йон металу, який характеризується більшою спорідненістю до носія, за йонообмінним механізмом утворює міцний зв'язок з поверхнею, а другий іон або комплексний фрагмент M_{IIL_j} приєднується через молекулу води до поверхневого комплексу.

1.3.3. Порівняльні характеристики каталізаторів складу $Pd(II)-Cu(II)/\bar{S}$ (\bar{S} - носій) в реакції окиснення монооксиду карбону киснем

Аналіз літературних даних про закріплені на різні носії металокомплексні каталізатори окиснення CO показав, що їх частка серед низькотемпературних каталізаторів становить приблизно 20% [180]. Усі вони є активними при температурі навколишнього середовища та у своєму складі містять сполуки паладію і купруму. Для коректного зіставлення отриманих різними авторами результатів ми привели до однієї розмірності концентрації монооксиду карбону за формулами

$$C \text{ (мг/м}^3\text{)} = \frac{C(\text{ppm}) \cdot M}{V_m}, \quad (1.18)$$

$$C \text{ (мг/м}^3\text{)} = \frac{C(\text{об.}\%) \cdot 10^4 \cdot M}{V_m}, \quad (1.19)$$

де M – молярна маса CO (M_{CO}); V_m – молярний об'єм, 22,4 л; ppm – концентрація CO, виражена у млн⁻¹; об. % – об'ємна концентрація речовини.

Крім того, в тих випадках, де можливо, з урахуванням відомої величини об'ємної швидкості газової суміші (ω , год⁻¹) розраховували ефективний час контакту (τ') газової суміші з каталізатором:

$$\tau' = \frac{3600}{\omega}, \text{ с} \quad (1.20)$$

Оскільки наважки каталізаторів відрізнялися, використовували показник який характеризує питому витрату газової суміші $\omega_{\text{пит.}}$, мл/г·год. В деяких оригінальних роботах дисперсність каталізатора або носія (розмір зерен каталізатора або носія) представлена в одиницях виміру mesh (USA) (меш), яка не використовується в інших країнах, тому до уваги брали таблицю переведення меш у мм й мкм (<http://wood-flour.ucoz.com/index>).

В табл. 1.10 узагальнено дані про склад ЗМКК, умови їх тестування та активність у реакції окиснення СО. Слід зазначити, що як носії традиційно використовуються Al_2O_3 та активоване вугілля (АВ). Останнім часом як вугільні матеріали (ВМ) запропоновано «Карбопон» та «Бусофіт», які виробляються в Білорусі та мають високорозвинену поверхню 670-780 м²/г, але композиції, до складу яких додатково ввели $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, показали низьку активність – ступінь перетворення СО становила всього 57 та 28% [190]. Звертає на себе увагу каталізатор складу $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, який забезпечує 100 % очищення повітря від СО навіть при 0 °С та -10 °С [191, 192]. Крім того, встановлено, що за 25 °С активність каталізатора не змінюється протягом 30 годин, хоча каталізатор має однаковий склад, але отриманий імпрегуванням носія ізопропаноловим розчином, стабільно працює тільки 5 годин [193]. Сполуки Pd(II) та Cu(II), закріплені на активованому вугіллі навіть при високому вмісті паладію(II) є малоактивними [190, 194]. Каталізатор [190] забезпечує 98 % ступінь очистки повітря від СО за умови, що ефективний час контакту ГПС з каталізатором становить 3,21 с. Носій АВ автори [194] модифікували прожарюванням при 400 °С, обробкою пероксидом водню та фосфатною кислотою, в результаті чого збільшилась $S_{\text{пит.}}$, але ступінь перетворення СО зріс усього на 10-30% та не відповідав нормі очистки повітря. Розглянуто каталітичні композиції на основі

Таблиця 1.10 – Закріплені металокомплексні каталізатори окиснення монооксиду карбону киснем

Склад каталізатора	Характеристика носія	$m_k, \text{г}$	$C_{\text{CO}}^n, \text{мг/м}^3$	$\omega, \text{год}^{-1}$ або $w_{\text{пит}}, \text{л/г} \cdot \text{год}$	$\tau', \text{с}$	Показники активності			Літ-ра
						$\eta, \%$	$t, ^\circ\text{C}$	Час стаб. роботи, год	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Pd(II)-Cu(II)-Fe(III)/BM 0,35 мас. % Pd 5,25 мас % Cu 0,28 мас % Fe	BM=AB (зернистий) $S_{\text{пит}}=950 \text{ м}^2/\text{г}$ $d_3=1-2 \text{ мм}$	2,5	6250	1120 год^{-1}	3,21	98	20	2,5	[190]
Pd(II)-Cu(II)-Fe(III)/BM 1,25 мас. % Pd 6,25 мас. % Cu 0,50 мас. % Fe	BM = Карбопон $S_{\text{пит}}=780 \text{ м}^2/\text{г}$ $d_b=5-10 \text{ мкм}$	1,0	375	10000 год^{-1}	0,36	57	20	2,5	[190]
	BM = Бусофіт $S_{\text{пит}}=670 \text{ м}^2/\text{г}$ $d_3=5-10 \text{ мкм}$	1,0	375	10000 год^{-1}	0,36	28	20		
PdCl ₂ -CuCl ₂ /Al ₂ O ₃ 1,7 мас. % Pd 3,3 мас. % Cu Імпрегнування носія водним розчином	$d_3=0,25-0,42 \text{ мм}$	0,2	1875	$15000 \text{ мл/г} \cdot \text{год}$	-	100	0	-	[191, 192]
Імпрегнування носія спиртовим розчином		0,2	1875	$15000 \text{ мл/г} \cdot \text{год}$		100	-10	30 (25 °C)	
PdCl ₂ -CuCl ₂ / Al ₂ O ₃ 1,7 мас. % Pd 3,3 мас. % Cu Імпрегнування спиртовим розчином (ізопропанол)		0,2	1875	$15000 \text{ мл/г} \cdot \text{год}$	-	100 100	60 25	30 5	[193]

Продовження табл. 1.10									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
PdCl ₂ -CuCl ₂ /AB 1,7 мас. % Pd 6,5 мас. % Cu Імпрегнування водним розчином	AB S _{пит} = 953 м ² /Г AB (400) S _{пит} = 1012 м ² /Г AB (H ₂ O ₂) S _{пит} = 1153 м ² /Г AB (H ₃ PO ₄) S _{пит} = 1016 м ² /Г	-	1875	24000 год ⁻¹	0,15	45 58 76 65			[194]
PdCl ₂ -CuCl ₂ -Cu(NO ₃) ₃ /Pal 0,2 мас. % Pd 12, мас. % Cu 140 °C Pd(II)-Cu(II)/Pal 300 °C Pd(II)-Cu(II)/ Pal	Pal – палигорськіт S _{пит} = 107 м ² /Г S _{пит} = 24,0 м ² /Г S _{пит} = 86,0 м ² /Г	0,3 0,3	6250 6250	6000 мл/Г·год	- -	30 ~100	25 25	- >20	[195]
K ₂ PdCl ₄ -Cu(NO ₃) ₂ -KBr/6Н-Бент(Д)-1 0,3 мас. % Pd 0,2 мас. % Cu 0,8 мас. % Br	6Н-Бент(Д)-1 - кислото- модифікований бентоніт	10,0	300	6000 мл/Г·год	0,6	96	25	>100	[55]
K ₂ PdCl ₄ -Cu(NO ₃) ₂ -KBr/3Н-БТ-6 0,24 мас. % Pd 0,53 мас. % Cu 1,18 мас. % Br	3Н-БТ-6 – кислото- модифікований базальтовий туф	10,0	300	6000 мл/Г·год	0,69	93	20	>80	[54]

АВ та Al_2O_3 , отримані методом імпрегнування носія водним або спиртовим розчином; недоліком зазначених каталізаторів є високий вміст Pd(II) (1,7 та 1,25 мас.%). Комплексні каталізатори на основі природних носіїв, а саме палигорськіт (Pal) [195], бентоніт (Бент(Д)) [196] та базальтовий туф (БТ) [54] виявили високу активність за наступних умов. Каталізатор $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-Cu(NO}_3)_3/\text{Pal}$ показав високу активність після прожарювання при 300 °С. Необхідно зауважити, що цей каталізатор отримували з додаванням розчину амоніаку. Бентоніт та базальтовий туф попередньо модифікували киплячою нітратною кислотою (6М та 3М) впродовж 1 та 6 годин. Дані про кінетику окиснення СО в присутності каталізаторів вказують на те, що високий ступінь перетворення СО досягається лише за 120 хв для каталізатора на основі Pal та через 60 хв для каталізаторів на основі бентоніту й базальтового туфу. У разі використання таких каталізаторів для спорядження ЗІЗОД є потрібною їх попередня активація, наприклад, «тренування» у потоці повітря з певним вмістом монооксиду карбону.

1.4. Висновки до розділу

1. Актуальним є питання прогнозованого вибору дешевих, доступних вітчизняних матеріалів як носіїв купрум-паладієвих комплексів, активних у реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря з метою використання каталізаторів в засобах індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД) працівників різних галузей промисловості від шкідливого впливу токсичної речовини. Серед природних матеріалів як носіїв комплексних сполук Pd(II) і Cu(II) відомо базальтові туфи та бентоніти з деяких родовищ України. Для розв'язання низки теоретичних питань в галузі розробки нових функціональних неорганічних матеріалів, розширення асортименту каталізаторів для ЗІЗОД та раціонального використання природних ресурсів доцільно визначити перспективи використання інших природних матеріалів, а саме кліноптилоліту та трепелу.

2. Аналіз літературних даних показав, що кліноптилоліт головним чином використовується як адсорбент йонів металів, газів (SO_2), барвників та кислотних

каталізаторів реакцій органічного синтезу. 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 у більшості ці роботи спрямовані на дослідження впливу різних чинників на структурні та фізико-хімічні властивості кліноптилоліту без подальшого використання отриманих результатів для прогнозування (передбачення), наприклад, адсорбційних або каталітичних властивостей. Оскільки в кожному разі накладаються особливості генезису мінералу, отримані результати можна розглядати як такі, що характеризують загальні тенденції зміни тих чи інших властивостей. За такої ситуації неможливо скористатися конкретними кількісними даними для пояснення власних результатів. Так наприклад, структурна модифікація кліноптилоліту (положення та інтенсивність базових рефлексів, розміри кристалітів, відносна кристалічність), яка відбувається за рахунок деалюмінування, суттєво залежить від походження мінералу; значення $S_{\text{пит}}$ для різних природних та модифікованих зразків можуть відрізнятися в десятки разів.

3. Аналіз літературних даних показав відсутність систематичних досліджень впливу умов хімічного модифікування кліноптилоліту (кислотна обробка та закріплення металокомплексних сполук) на його термохімічні та адсорбційні властивості відносно парів води.

4. На відміну від кліноптилоліту, систематичні дослідження впливу модифікування на структурні, структурно-адсорбційні та фізико-хімічні властивості кремнеземів відсутні. На основі аналізу літературних даних можна зробити висновок, що дослідження фізико-хімічних властивостей трепелу і діатоміту різних родовищ є вкрай обмеженими. Також відсутні порівняльні та систематичні дослідження природних кремнеземів України з метою використання їх в якості носіїв металокомплексних каталізаторів знешкодження газуватих токсичних речовин.

5. Аналіз рівня теоретичних досліджень та розробки закріплених на носіях різного походження купрум-паладієвих каталізаторів окиснення монооксиду карбону для використання в СІЗОД показав, що через вимоги до таких каталізаторів їх кількість є дуже обмеженою та, більш того, у деяких випадках вони потребують попередньої активації. В теоретичному плані ці дослідження потребують подальшого вивчення та узагальнення впливу структурних, фізико-хімічних властивостей носіїв на механізм формування, склад закріплених купрум-паладієвих комплексів та їхню каталітичну активність в реакції окиснення СО киснем повітря.

РОЗДІЛ 2

ВИХІДНІ СПОЛУКИ, МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Способи модифікування природних зразків кліноптилоліту та трепелу

У роботі використовували зразки природного та модифікованого цеоліту – кліноптилоліту (Сокирницьке родовище, Закарпатська обл.) ТУ У14.5-00292540.001-2001 та дисперсного кремнезему – трепелу (Коноплянське родовище, Кіровоградська обл., партії I, II, ТУ У 14.2-00374485-004; Могилів-Подільське родовище, Вінницька обл.). У табл.2.1 наведено хімічний склад природних матеріалів у перерахунку на оксидні форми.

Таблиця 2.1. – Хімічний склад матеріалів у перерахунку на оксиди

Вміст хімічних компонентів, мас. %	Родовище України		
	Кліноптилоліт, Сокирницьке (Закарпатська обл.)	Трепел, Коноплянське (Кіровоградська обл.)	Трепел, Могильов-Подільське (Вінницька обл.) [153]
SiO ₂	71,50	75,80-88,40	42,38
Al ₂ O ₃ + TiO ₂	13,60	3,60-10,00	13,35
Fe ₂ O ₃ + FeO	0,90	1,10-7,80	6,80
CaO	3,40	0,70-7,00	21,20
MgO	0,68	0,40-0,90	0,20-0,80
K ₂ O+ Na ₂ O	3,03	0,90-1,30	1,10
SO ₃	-	0,10-0,30	0,20-0,60

У табл.2.2. узагальнені методики отримання зразків, які використовували в якості носіїв (\bar{S}) металокомплексних сполук.

Таблиця 2.2. – Перелік зразків природних і модифікованих форм сорбентів та їх позначення

№ з/п	Природні та модифіковані зразки	Умовне позначення
Кліноптилоліт		
1	Природний кліноптилоліт сушили при 110 °С впродовж 3 годин	П-Кл
2	Природний кліноптилоліт кип'ятили 1 годину у дистильованій воді, а потім промивали гарячою водою і сушили при 110 °С впродовж 3 годин	H ₂ O-Кл
3	Природний кліноптилоліт прожарювали при 300 °С впродовж 1 год.	300-Кл
4	Природний кліноптилоліт прожарювали при 1000 °С впродовж 1 год.	1000-Кл
Загальне позначення зразків серії 3Н-Кл-τ (τ=0,5; 1; 3; 6; 9)		
5	Кліноптилоліт кип'ятили 0,5 годин безперервно у 3М HNO ₃ при співвідношенні Т:Р=1:2, потім відмивали до рН≈ 5,0 і сушили при 110 °С впродовж 3 год.	3Н-Кл-0,5
6	Кліноптилоліт кип'ятили 1 год. безперервно у 3М HNO ₃ . Далі, як у п.5	3Н-Кл-1
7	Кліноптилоліт кип'ятили 3 год. безперервно у 3М HNO ₃ . Далі, як у п.5	3Н-Кл-3
8	Кліноптилоліт кип'ятили 6 год. безперервно у 3М HNO ₃ . Далі, як у п.5	3Н-Кл-6
9	Кліноптилоліт кип'ятили 9 год. безперервно у 3М HNO ₃ . Далі, як у п.5	3Н-Кл-9
Загальне позначення зразків серії XН-Кл-0,5 (X=0,25; 0,5; 1; 3)		
10	Кліноптилоліт кип'ятили 0,5 год. безперервно у 0,25М HNO ₃ . Далі, як у п.5	0,25Н-Кл-0,5
11	Кліноптилоліт кип'ятили 0,5 год. безперервно у 0,5М HNO ₃ . Далі, як у п.5	0,5Н-Кл-0,5
12	Кліноптилоліт кип'ятили 0,5 год. безперервно у 1М HNO ₃ . Далі, як у п.5	1Н-Кл-0,5
13	Кліноптилоліт кип'ятили 0,5 год. безперервно у 3М HNO ₃ . Далі, як у п.5	3Н-Кл-0,5
Трепел (Коноплянське родовище, партія І)		
14	Природний трепел сушили при 110 °С впродовж 3 год.	П-Тр(К-І)

15	Трепел кип'ятили 1 год. у дистильованій воді. Потім промивали гарячою водою і сушили при 110 °С впродовж 3 годин	H ₂ O-Тр(К-I)
16	Трепел кип'ятили 1 год. у 3М HNO ₃ при співвідношенні Т:Р=1:2, потім відмивали до рН≈ 5,0. Далі, як в п.14.	3Н-Тр(К-I)-1
17	Трепел прожарювали протягом 1 год. при температурах 300 і 1000 °С	300-Тр(К-I) 1000-Тр(К-I)
Трепел (Коноплянське родовище, партія II)		
18	Природний трепел сушили при 110 °С впродовж 3 год.	П-Тр(К-II)
19	Трепел кип'ятили 1 год. у дистильованій воді. Далі, як в п.14.	H ₂ O-Тр(К-II)
20	Трепел кип'ятили 1 год. у 3М HNO ₃ при співвідношенні Т:Р=1:2, потім відмивали до рН≈ 5,0. Далі, як в п.14.	3Н-Тр(К-II)-1
21	Трепел прожарювали протягом 1 години при температурах 300 і 1000 °С	300-Тр(К-II) 1000-Тр(К-II)
Трепел (Могилів-Подільське родовище)		
22	Природний трепел сушили при 110 °С впродовж 3 год.	П-Тр(М-II)
23	Трепел кип'ятили 1 год. у дистильованій воді. Далі, як в п.14.	H ₂ O-Тр(М-II)
24	Трепел кип'ятили 1 год. у 3М HNO ₃ при співвідношенні Т:Р=1:2, потім відмивали до рН≈ 5,0. Далі, як в п.14.	3Н-Тр(М-II)-1
25	Трепел прожарювали протягом 1 години при температурах 300 і 1000 °С	300-Тр(М-II) 1000-Тр(М-II)

2.2. Методика отримання металокомплексних каталізаторів

Металокомплексні каталізатори складу K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KHal/ \bar{S} (Hal=Cl, Br, I; \bar{S} —носії, умовні позначення яких наведені в табл.2.2) отримували методом імпрегнування носія масою 10 г за вологоємністю водним розчином, що містить у заданих співвідношеннях компоненти каталізатора, а саме солі металів та галогенід-іони. Вологу масу витримували в закритій чашці Петрі за умови 20-25 °С протягом 20-24 годин, потім сушили в термошафі в повітряному середовищі при 110 °С до сталої маси. Зразки охолоджували в ексікаторі до кімнатної температури.

2.3. Рентгенофазовий аналіз

Рентгенофазовий аналіз здійснювали на порошковому дифрактометрі Siemens D500 у мідному випромінюванні CuK_α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) з графітовим монохроматором на вторинному пучку. Зразки після розтирання в ступці вміщували до скляної кювети з робочим об'ємом $2 \times 1 \times 0,1 \text{ см}^3$ для реєстрації дифрактограм. Дифрактограми отримано в інтервалі кутів $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$ із кроком $0,03^\circ$ і часом накопичення 60 с. в кожній точці. Для ідентифікації фаз в зразках кліноптилоліту та каталізаторів на їх основі використовували літературні дані [69, 85], програму PowderX та картотеку PDF-1, що є частиною програмного забезпечення дифрактометру. Базові відбиття на дифрактограмах зразків кліноптилоліту проаналізовано з урахуванням наступних параметрів: кут відбиття ($2\theta^\circ$); міжплощинна відстань (d , \AA) (експериментальні та довідкові дані); нормована відносна інтенсивність (I_N); відносна кристалічність зразків (I_R , %), яку розраховували як відношення суми відносних інтенсивностей трьох базових рефлексів на дифрактограмах модифікованих зразків до суми цих величин природного чи відповідного модифікованого носія. Дифрактограми зразків трепелу та каталізаторів на їх основі обробляли за методом Рітвельда.

2.4. Сканівна електронна мікроскопія з електронно-зондовим мікроаналізом

Електронно-мікроскопічні дослідження морфології та визначення локального складу проводилися методом електронно-зондового мікроаналізу на сканівному електронному мікроскопі JSM-6390LV з енергодисперсійним спектрометром (AZtechEnergy X-maxⁿ 50). Роздільна здатність мікроскопу становила 10 нм.

Система EDS мікроаналізу дозволяє проводити аналіз елементного складу матеріалів з енергетичною роздільною здатністю – 127 eV за $\text{K}\alpha$ -лінією марганцю. Елементи, що аналізуються – від ${}^4\text{Be}$ до ${}^{94}\text{Pu}$. Дослідження проводилися при

прискорюючій напрузі $U=15$ kV. Локальність аналізу становила 1-5 мкм. Для кількісного аналізу використовувалася корекція матричних ефектів методом ХРР (розширений метод Pouchou/Pichoir), що дозволяє визначати хімічний склад з точністю 0,1 мас.%. За допомогою цього методу виконано якісний (спектри) та кількісний аналіз хімічного складу.

2.5. Метод ІЧ-спектроскопії з Фур'є –перетворенням

ІЧ-спектри таблетованих зразків знімали на приладі Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Frontier (діапазон хвильових чисел $400-4000$ cm^{-1} , роздільна здатність 4 cm^{-1}). Суміш в співвідношенні 1 мг речовини на 200 мг KBr пресували під тиском 7 т/ cm^2 протягом 30 с.

2.6. Спектри дифузного відбиття в УФ та видимій області

Спектри дифузного відбиття в координатах $F(R) = f(\lambda, \text{нм})$, де $F(R)$ - функція Кубелки-Мунка, знімали на спектрофотометрі Lambda-9 (Perkin-Elmer) зі спеціальною приставкою в кюветах з товщиною шару досліджуваного порошкоподібного матеріалу 3 мм щодо зразка порівняння MgO. Всі матеріали ретельно розтирали в агатовій ступці безпосередньо перед записом спектрів дифузного відбиття.

2.7. ЕПР-спектри

Спектри ЕПР реєстрували за допомогою ЕПР спектрометра PX-100 Adani Instruments при температурі -196 ° С; величини g-факторів визначали щодо стандарту ДФПГ.

2.8. Дослідження адсорбції-десорбції парів води зразками носія та каталізатора

Сорбцію водяної пари зразками носія та каталізатора досліджували в термостатованій при 21 °С вакуумній установці з кварцовими пружинними

вагами Мак Бена-Бакра. Для термостатування адсорбенту під час відкачки та в процесі адсорбції використовували повітряний термостат з оргскла і пластика. Термостатування системи контролювали за допомогою термостата ТС-80М-2 з похибкою $\pm 0,2$ ° С. Попередньо висушені при 110 ° С зразки масою 0,1-0,2 г вміщували у чашки ваг. Вакуум в установці створювали за допомогою форвакуумного і пароолійного дифузійного насосів. Вакуумування здійснювали протягом декількох годин. Залишковий тиск (10^{-3} - 10^{-4} мм. рт. ст.) контролювали іонізаційно-термопарним вакуумметром ВІТ-2М. Після досягнення зразками постійної маси здійснювали напуск водяної пари. Парціальний тиск газу-сорбату реєстрували U-подібним ртутним манометром з похибкою $\pm 2,6$ Па ($2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.). Час встановлення рівноваги – 24 год. Зміну маси зразка в результаті сорбції та різницю рівнів U-подібного манометра контролювали за допомогою катетометра КМ-6. Похибка вимірювання не перевищувала $\pm 2\%$.

Отримані ізотерми адсорбції аналізували за допомогою моделі полімолекулярної адсорбції Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ) та лінійного рівняння:

$$\frac{P/P_s}{a(1 - P/P_s)} = \frac{1}{a_m \cdot C} + \frac{C - 1}{a_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_s}, \quad (2.1)$$

де a – величина адсорбції при рівноважному відносному тиску P/P_s ; a_m – ємність моношару; C – константа, що характеризує спорідненість адсорбата до адсорбенту.

Питому поверхню адсорбенту визначали за формулою:

$$S_{уд} = a_m \cdot N_A \cdot \omega \cdot 10^{-20}, \text{ м}^2/\text{г}, \quad (2.2)$$

де a_m – ємність моношару, ммоль/г; N_A – число Авогадро; ω – площа поперечного перерізу молекули адсорбата, м^2 . Для молекули води $\omega = 10,8 \text{ \AA}^2$ ($10,8 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$) [1, 2, 10, 18].

2.9. Диференційно-термічний аналіз (ДТА) та диференційно-термогравіметричний аналіз (ДТГ)

Термогравіметричні дослідження зразків природного і модифікованого кліноптилоліту та трепелу, а також каталізаторів на їх основі здійснювали за допомогою дериватографа Paulik, Paulik and Erdey. Наважка зразка становила 0,25 г. Температуру печі підвищували з лінійною швидкістю нагрівання 10 °C/хв у температурному інтервалі 25-1000 °C. Похибка вимірювань становить $\pm 5\%$.

2.10. Вимірювання рН суспензій

Для характеристики протолітичних властивостей поверхневих функціональних груп носіїв використовували рівноважне значення рН при контакті 0,2 г зразків природного і модифікованого кліноптилоліту та трепелу з 20 мл дистильованої води. Визначення рН проводили за допомогою приладу рН-340 зі скляним електродом марки ЕСЛ 43-07 та з хлор-срібним електродом марки ЕВЛ 1МЗ при 20 °C і постійному перемішуванні суспензії.

Величину суспензійного ефекту (ΔpH_c) розраховували за рівнянням:

$$\Delta \text{pH}_c = \text{pH}_{\text{ст}} - \text{pH}_0 \quad (2.3)$$

де pH_0 , $\text{pH}_{\text{ст}}$ – значення рН суспензії, виміряні через 15 с та після досягнення рівноваги, відповідно.

2.11. Дослідження адсорбції йонів Cu^{2+} та десорбції Cu^{2+} і Pd^{2+}

Адсорбцію Cu^{2+} зразками природних сорбентів із середнім розміром зерен (\bar{d}_3) 0,75 мм з водних розчинів $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ досліджували при 20 °C в статичних умовах, постійно струшуючи колбу, протягом 2 годин (час встановлення рівноваги); співвідношення маса зразка : об'єм розчину = 1 : 100.

Вміст Cu^{2+} у розчині визначали атомно-абсорбційним методом із використанням спектрофотометра «Сатурн». Визначення здійснювали із застосуванням полум'яного (ацетилен-повітря) варіанта методу. Величину

атомного поглинання – абсорбційність (A) – реєстрували, використовуючи аналітичну спектральну лінію купруму $\lambda = 324,8$ нм. Нижня межа визначуваних концентрацій купруму становила 0,1 мкг/мл. При цьому величина відносного стандартного відхилення (S_r), що характеризує відтворюваність результатів вимірів (A), не перевищувала 0,05.

Аналіз ізотерм адсорбції здійснювали за допомогою рівняння Ленгмюра у лінійному вигляді:

$$\frac{C_p}{A_{Cu^{2+}}} = \frac{1}{A_{\infty} K_L} + \frac{1}{A_{\infty}} C_p, \quad (2.4)$$

де C_p – рівноважна концентрація Cu^{2+} , моль/л; $A_{Cu^{2+}}$ – величина питомої адсорбції при рівноважній концентрації, моль/г; A_{∞} – гранична величина питомої адсорбції, яка відповідає моношаровому заповненню поверхні адсорбенту йонами Cu^{2+} , моль/г; K_L – константа, яка визначає спорідненість Cu^{2+} до адсорбенту, л/моль.

Значення рН розчинів до і після адсорбції іонів Cu^{2+} вимірювали за допомогою рН-метра рН-150М.

Десорбцію Pd(II) і Cu(II) з каталізаторів, виготовлених на основі кислотного модифікованого зразку кліноптилоліту, здійснювали в статичних умовах. У конічну колбу вміщували 0,5 г зразка та доливали 10 мл відповідного десорбенту (H_2O ; 1,5 HCl; HNO_3 (1:1)). Десорбцію здійснювали при 20 і 100 °C, час контактування 10, 90 хв. Вміст десорбованих Pd(II) і Cu(II) у розчинах визначали атомно-абсорбційним методом з використанням атомно-абсорбційного спектрофотометра AAS-1N фірми CarlZeissJena (Німеччина). Визначення здійснювали із застосуванням полум'яного варіанта метода (пропан-бутан-повітря). З метою усунення заважаючого впливу матричних компонентів розчину застосовано метод добавок з корекцією фону. Зокрема, довжина хвилі резонансного випромінювання під час вимірювання концентрації паладію дорівнювала 247,6 нм з корекцією фону при $\lambda = 246,7$ нм, а визначення концентрації купруму здійснювали при $\lambda = 324,8$ нм з корекцією фону при $\lambda = 323,1$ нм. Помилка визначення Pd(II) і Cu(II) дорівнювала ± 5 %.

2.12. Методика кінетичних досліджень та апаратура

Випробування каталізаторів складу $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$ (\bar{S} – відповідний носій з табл. 2.2) здійснювали в проточній за газом термостатованій при 293 К установці, в скляному реакторі з нерухомим шаром каталізатора. Розміри реактора, фракційний склад зразків каталізатора, лінійна швидкість газоповітряної суміші (ГПС) відповідають режиму ідеального витискування та перебігу реакції в кінетичній області.

ГПС із заданою концентрацією CO отримували шляхом розведення концентрованого газу (98-99 об.% CO) очищеним повітрям до необхідної концентрації - 300 мг/м³ або $10,72 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Початкову (C_{CO}^n) і кінцеву (C_{CO}^k) концентрації монооксиду вуглецю визначали за допомогою газоаналізатора 621EX04 ("Аналітприлад", Україна) чутливістю 2 мг/м³. Вологість ГПС ($\phi_{ГПС}$) підтримували постійною (67%). Лінійна швидкість ГПС у всіх дослідях, крім спеціально обговорених, становила 4,2 см/с.

Швидкість реакції розраховували за формулою:

$$W = \frac{\omega(C_{CO}^n - C_{CO}^k)}{m_k}, \text{ моль}/(\text{г} \cdot \text{с}) \quad (2.5)$$

де $\omega = 1,67 \cdot 10^{-2}$ – об'ємна витрата, л/с; C_{CO}^n , C_{CO}^k – початкова та кінцева концентрації CO, моль/л; m_k – маса зразка каталізатора, г.

На підставі експериментальних даних для стаціонарного режиму розраховували константу швидкості першого порядку:

$$k_I = \frac{1}{\tau'} \ln \frac{C_{CO}^n}{C_{CO}^k}, \text{ с}^{-1} \quad (2.6)$$

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

Ступінь перетворення CO у стаціонарному режимі ($\eta_{ст}$) та стехіометричний коефіцієнт (n) визначали за формулами:

$$\eta_{ст} = \frac{(C_{CO}^n - C_{CO}^k)}{C_{CO}^n} \cdot 100, \% \quad (2.7)$$

$$n = Q_{\text{досл}}/Q_{\text{Pd(II)}} \quad (2.8)$$

Аналіз впливу макрокінетичних факторів на швидкість окиснення СО киснем.

Для визначення області перебігу реакції та режиму роботи реактора до уваги брали загальновідомі методологічні прийоми та критерії [54, 55].

Щоб виключити вплив зовнішньодифузійного гальмування, за умови постійної об'ємної витрати ГПС ($w = 1,68 \cdot 10^{-2}$ л/с), маси зразка і середньому діаметрі зерен варіювали лінійну швидкість (U) ГПС від 3,2 до 7,0 см/с шляхом зміни площі поперечного перетину реактора. Видно (табл. 2.3), що швидкість реакції окиснення СО киснем зі зростанням U від 3,2 до 4,2 см/с збільшується, тобто процес лімітується зовнішньою дифузією; при подальшому збільшенні лінійної швидкості $W_{\text{ст}}$ практично не змінюється, тобто зовнішньодифузійне гальмування є відсутнім.

Таблиця 2.3. – Вплив лінійної швидкості ГПС на швидкість реакції окиснення СО киснем в присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$ ($\bar{S}=3H-KЛ-0,5; H_2O-Tr(K)$)

$$(C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г; } C_{CO}^n = 300 \text{ мг/м}^3)$$

Носій	$U, \text{см/с}$	$d_p \cdot 10^2, \text{м}$	$W_{\text{ст}} \cdot 10^9, \text{моль/г} \cdot \text{с}$
3Н-КЛ-0,5	$C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г; } \bar{d}_3 = 0,75 \text{ мм; } m_k = 5 \text{ г}$		
	3,2	3,00	15,6
	4,2	2,25	16,4
	7,0	1,70	16,5
$H_2O-Tr(K-I)$	$C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г; } \bar{d}_3 = 1,5 \text{ мм; } m_k = 10 \text{ г}$		
	3,2	3,00	17,4
	4,2	2,25	17,6
	7,0	1,70	17,7

Вплив внутрішньої дифузії на швидкість реакції визначали наступним чином. Виготовлено зразки каталітичних композицій $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3H-KЛ-0,5$, в яких середній діаметр зерен носія становив від 0,375 до 2,5 мм. У разі каталізаторів на основі $H_2O-Tr(K-I)$ середній діаметр зерен носія становить від 0,75 до 2,5 мм. З кінетичних даних (рис 2.1, 2.2) видно, що в усіх випадках у системі встановлюється стаціонарний режим окиснення СО киснем. При \bar{d}_3 0,375 і

0,75 мм у разі $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3H-Кл-0,5$ кінетичні криві (1,2) практично збігаються. Істотне зменшення швидкості реакції спостерігається при $\bar{d}_3 \geq 1,5$ мм (табл. 2.4). При використанні каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3H-Кл-0,5$ з $\bar{d}_3 \leq 0,75$ мм внутрішньодифузійним гальмуванням можна знехтувати. У разі використання в якості носія $H_2O-Tr(K-I)$ швидкість реакції змінюється незначно при варіюванні \bar{d}_3 від 0,75 до 2,5 мм, тобто внутрішня дифузія не лімітує реакцію.

З наведеного аналізу впливу різних типів дифузії на перебіг реакції окиснення монооксиду карбону в присутності закріплених на носіях $3H-Кл-0,5$ і

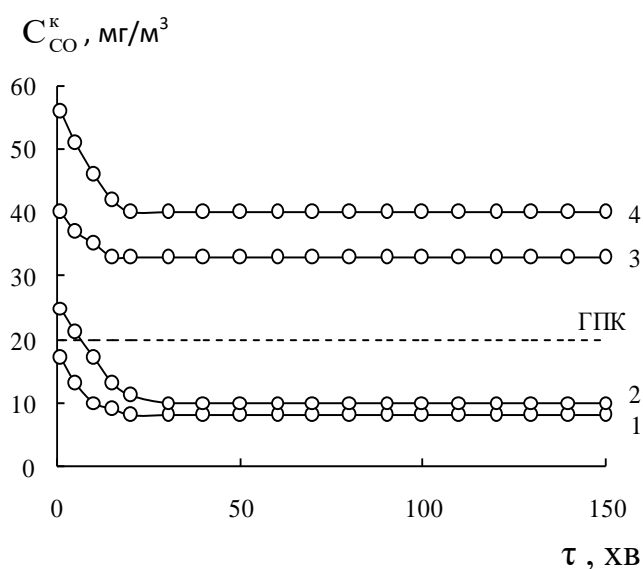


Рис.2.1. Зміна C_{CO}^k у часі в реакції окиснення СО киснем в присутності зразків $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3H-Кл-0,5$ при \bar{d}_3 , мм: 1 – 0,375; 2 – 0,75; 3 – 1,5; 4 – 2,5 ($m_k = 10$ г; $w = 1,68 \cdot 10^{-2}$ л/с, $U = 4,2$ см/с; $C_{CO}^n = 300$ мг/м³; $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

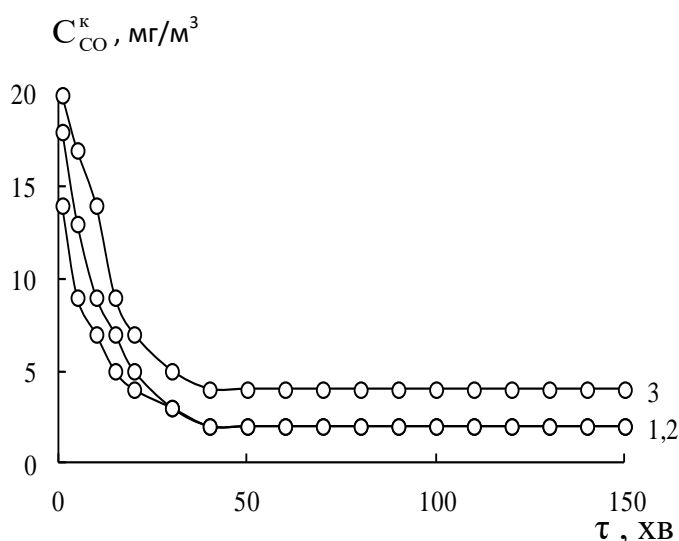


Рис.2.2. Зміна C_{CO}^k у часів реакції окиснення СО киснем в присутності зразків $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/H_2O-Tr(K-I)$ при \bar{d}_3 , мм: 1 – 0,75; 2 – 1,5; 3 – 2,5 ($m_k = 10$ г; $U = 4,2$ см/с; $C_{CO}^n = 300$ мг/м³; $C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

$H_2O-Tr(K-I)$ комплексів паладію(II) та купруму(II) можна зробити висновок, що за умов експерименту: об'ємна витрата ГПС $1,68 \cdot 10^{-2}$ л/с, лінійна швидкість ГПС 4,2 см/с, висота шару каталізатора $2,5 \cdot 10^{-2}$ м ($3H-Кл-0,5$) та $4,2 \cdot 10^{-2}$ м ($H_2O-Tr(K-I)$) і розмір зерен носія $\bar{d}_3 \leq 0,75$ мм реакція перебігає в кінетичній області.

Таблиця 2.4. – Вплив \bar{d}_3 на швидкість реакції окиснення СО киснем в присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$ ($\bar{S}=3H-KЛ-0,5$; $H_2O-Tr(K-I)$)

$$C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г; } m_k = 10 \text{ г; } U = 4,2 \text{ см/с; } C_{CO}^n = 300 \text{ мг/м}^3$$

Носій	\bar{d}_3 , мм	C_{CO}^n , мг/м ³	$W_{ст} \cdot 10^9$, моль/(г·с)
3H-KЛ-0,5	$C_{Pd(II)}=2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)}=5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г		
	0,38	8	17,5
	0,75	10	17,4
	1,50	33	16,0
	2,50	40	15,6
H ₂ O-Tr(K-I)	$C_{Pd(II)}=3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)}=8,8 \cdot 10^{-5}$ моль/г		
	0,75	2	17,9
	1,50	2	17,9
	2,50	4	17,8

Обґрунтування використання формули (2.5) для розрахунку швидкості реакції базується на виконанні таких вимог. В проточному реакторі з нерухомим шаром каталізатора має реалізовуватися режим ідеального витискування, якому відповідає відсутність повздовжньої дифузії (виконання нерівності $\bar{d}_3/h \ll 1$, де h – висота шару зразка) та впливу пристінкового ефекту (виконання нерівності $d_p/\bar{d}_3 \geq 30$, де d_p – внутрішній діаметр реактора). В усіх кінетичних дослідженнях, що виконаних при $U = 4,2-7,0$ см/с і розмірі зерен носія 0,75 і 1,5 мм, спостерігається виконання критеріїв режиму ідеального витискування (значення d_p/\bar{d}_3 знаходяться у межах 60,0-30,0; значення \bar{d}_3/h – в межах 0,019–0,030). 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 (2.5).

2.13. Висновки до розділу

Описано вихідні матеріали та фізико-хімічні методи дослідження, які були використані в роботі. Описано способи модифікування зразків кліноптилоліту та трепелів з двох родовищ України: термічний, гідротермальний (кип'ятіння в

дистильованій воді), кислотно-термальний (кип'ятіння в нітратній кислоті). У разі кліноптилоліту отримано три серії зразків: i) H_2O -Кл; Т-Кл ($T=300, 1000\text{ }^\circ\text{C}$); ii) 3H -Кл- τ ($\tau=0,5; 1; 3; 6; 9$), в якій варіювали час контакту (τ , год) зразка з 3M HNO_3 за умови кип'ятіння; iii) $\bar{\text{X}}\text{H}$ -Кл-0,5 ($\bar{\text{X}}=0,25; 0,5; 1; 3$), в якій при сталому часі контакту варіювали концентрацію ($\bar{\text{X}}$) нітратної кислоти від 0,25 до 3 моль/л.

Для встановлення структурних, структурно-адсорбційних та фізико-хімічних властивостей використано: рентгенофазовий аналіз (РФА); сканівну електронну мікроскопію з електронно-зондовим мікроаналізом (СЕМ-ЕЗМ); ІЧ-спектроскопію; спектроскопію дифузного відбиття (СДВ), ЕПР-спектроскопію; атомно-абсорбційна спектроскопію; диференційно-термічний аналіз (ДТА) і диференційно-термогравіметричний аналіз (ДТГ); адсорбційні методи (адсорбція-десорбція парів води, адсорбція-десорбція йонів металів); рН-метрію; кінетичний метод для встановлення закономірностей окиснення CO , а також для визначення часу захисної дії каталітичних композицій.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ РІЗНИХ СПОСОБІВ МОДИФІКУВАННЯ ПРИРОДНОГО КЛІНОПТИЛОЛІТУ НА ЙОГО ФІЗИКО-ХІМІЧНІ, СТРУКТУРНО- АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА АКТИВНІСТЬ ЗАКРІПЛЕНИХ КУПРУМ-ПАЛАДІЄВИХ КОМПЛЕКСІВ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ КАРБОНУ КИСНЕМ ПОВІТРЯ

3.1. Термічна та гідротермальна обробка кліноптилоліту

3.1.1. Фазовий склад

Дифрактограми зразків природного (П-Кл), термічно- (300-Кл, 1000-Кл) і гідротермально-модифікованого (H_2O -Кл) кліноптилоліту та купрум-паладієвих композицій на їх основі представлені на рис.3.1. Природний кліноптилоліт (П-Кл) – поліфазний мінерал, домінуючою фазою є кліноптилоліт ($> 70\%$). Серед інших фаз (α -кварц, морденіт) найбільш інтенсивні відбиття належать фазі α -кварцу. Дифрактограми зразків П-Кл, 300-Кл, H_2O -Кл проаналізовано за трьома базовими рефlekсами для фази кліноптилоліту при $2\theta^\circ$ (d , Å): 9,865 (8,966); 22,146 (3,963) та 30,070 (2,972). Зразок 1000-Кл проаналізовано за методом Рітвельда.

Дифрактограма П-Кл демонструє високу кристалічність зразка. При аналізі отриманих даних виявлено, що в порівнянні з П-Кл для модифікованих зразків нормована інтенсивність (I_N) першого базового відбиття зростає, двох інших – зменшується (рис.3.1, табл.3.1). Розрахунки показали, що величина I_R , яка характеризує відносну кристалічність, незначно збільшується для модифікованих зразків, 101 та 105 % для H_2O -Кл, 300-Кл, відповідно, та корелює з даними [20]. При нанесенні компонентів каталізатора величина I_R зростає лише в разі використання в якості носія H_2O -Кл. Для двох інших каталізаторів відносна кристалічність знижується на 2 та 4 %. За даними [64], Сокирницький кліноптилоліт головним чином складається з агрегованих дрібнокристалічних частинок, середній розмір яких знаходиться в межах 70-90 нм. За нашими розрахунками за формулою Шеррера (до уваги беруться рентгеноспектральні

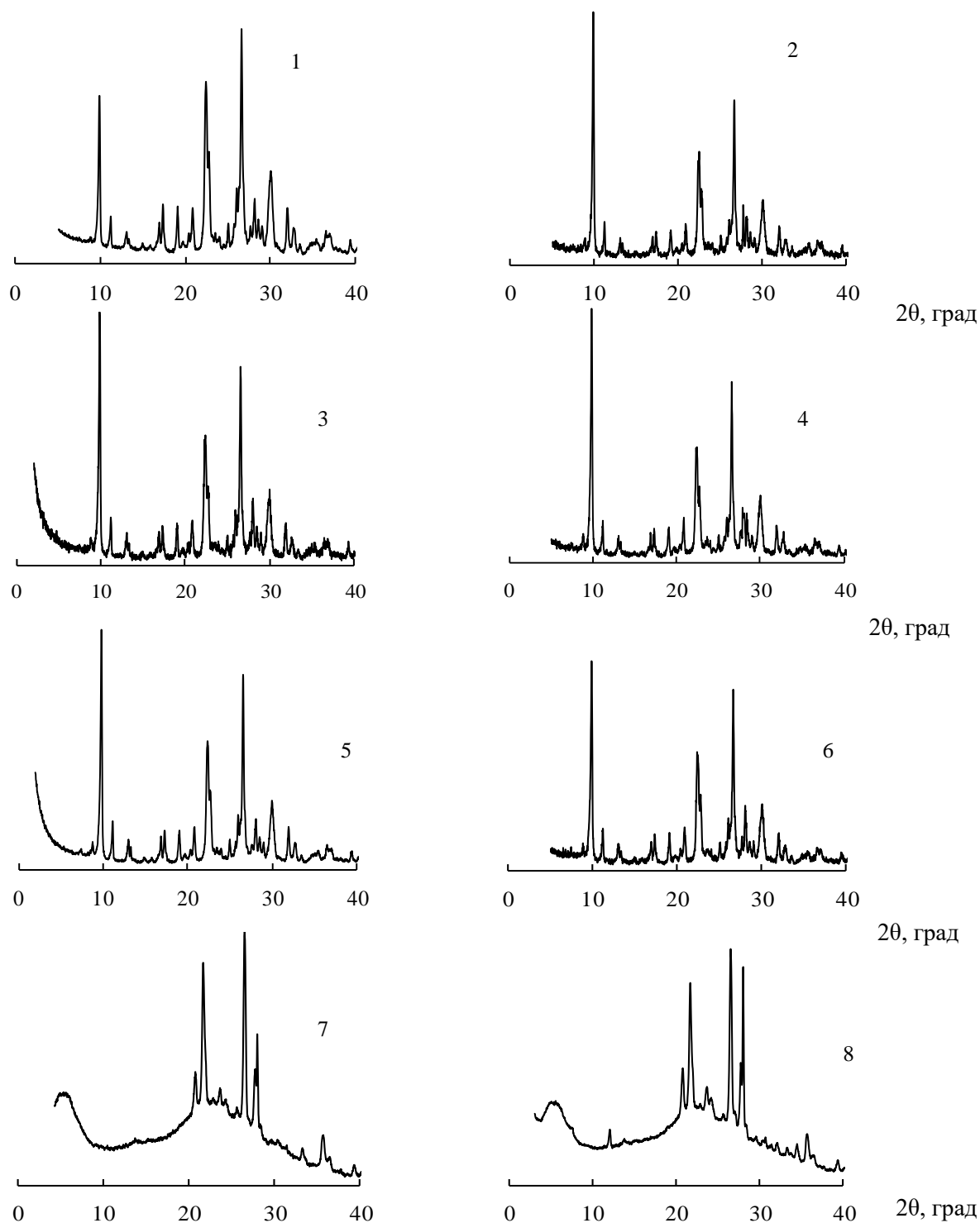


Рис.3.1. Дифрактограми зразків природного та модифікованого кліноптилоліту: 1 – П-Кл; 2 – Pd(II)-Cu(II)/П-Кл; 3 – H₂O-Кл; 4 – Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Кл; 5 – 300-Кл; 6 – Pd(II)-Cu(II)/300-Кл; 7 – 1000-Кл; 8 – Pd(II)-Cu(II)/1000-Кл

характеристики першого відбиття) отримано, що для П-Кл розмір кристалітів становить 52 нм та коливається в межах 78-130 нм для модифікованих зразків (табл.3.1, табл.3.8, табл.3.19).

Дані про міжплощинні відстані трьох базових відбиттів свідчать про те, що найбільш чутливим до структурних змін, що відбуваються при активації кліноптилоліту та закріпленні Pd(II) та Cu(II), є перше базове відбиття. Дані про положення першої лінії на дифрактограмах досліджуваних зразків, а також відхилення величин d узагальнено в табл. 3.2

Таблиця 3.1. – Рентгеноспектральні характеристики зразків П-Кл, 300-Кл, H₂O-Кл та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Зразок	d , Å (8,966)	I_N	d , Å (3,963)	I_N	d , Å (2,972)	I_N	I_R , %	D , нм
П-Кл	8,966	622	3,963	705	2,970	335	100	52,28
H ₂ O-Кл	8,981	1000	3,967	460	2,969	223	101	130,87
300-Кл	9,005	1000	3,972	500	2,977	247	105	130,78
Pd(II)-Cu(II)/П-Кл	8,978	1000	3,959	385	2,974	212	96	112,09
Pd(II)-Cu(II)/H ₂ O-Кл	8,938	1000	3,962	518	2,970	268	106	112,09
Pd(II)-Cu(II)/300-Кл	9,015	1000	3,974	414	2,977	213	98	112,09

Таблиця 3.2. – Рентгеноспектральні характеристики першого базового відбиття зразків П-Кл, 300-Кл, H₂O-Кл та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Зразок	2θ , °	d , Å	Δd_1 , Å	Δd_2 , Å
П-Кл	9,865	8,966	0	0
H ₂ O-Кл	9,848	8,981	+0,015	-
300-Кл	9,822	9,005	+0,039	-
Pd(II)-Cu(II)/П-Кл	9,851	8,978	-	+0,012
Pd(II)-Cu(II)/H ₂ O-Кл	9,896	8,938	-	-0,043
Pd(II)-Cu(II)/300-Кл	9,811	9,015	-	+0,010

Величина Δd_1 характеризує зсув рефлексів на дифрактограмах модифікованих зразків H₂O-Кл та 300-Кл, а Δd_2 – для зразків Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} . Знак (+) означає зсув положення лінії в область більших значень d і відповідає розширенню кристалічної комірки, а знак (-) – зсув в область менших значень d і відповідає стискуванню кристалічної комірки. Для носіїв величина Δd_1 приймає додатні значення. Внаслідок нанесення купруму(II) та паладію(II), крім зразка

Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Кл, спостерігається зсув величини d в область більших значень ($\Delta d_2 > 0$), що може вказувати на переважну локалізацію йонів металів між гранями кристалітів і в одній з цеолітових порожнин.

У зразках 1000-Кл та Pd(II)-Cu(II)/1000-Кл (рис.3.1 (7,8)) спостерігається руйнування фази кліноптилоліту – відсутні рефлекси при $2\theta = 9,865^\circ$; $22,146^\circ$ та $30,070^\circ$, і домінуючою фазою стає α -кварц. Слід відзначити появу нових фаз – альбіту ((Na_{0.84}Ca_{0.16})Al_{1.16}Si_{2.84}O₈) та анортиту (Ca_{0.64}Na_{0.35}(Al_{1.63}Si_{2.37}O₈)). Вміст фаз у зразках можна представити у вигляді наступного ряду (мас.%): α -кварц(35,3-37,6) > анортит (24,6-24,3) > кристобаліт (23,2-21,3) > альбіт(16,7-16,9). Звертає на себе увагу те, що після нанесення купруму(II) та паладію(II) майже у 2 рази збільшуються розміри кристалітів фаз альбіту та анортиту (з 46 нм до 105 нм), в той час як розміри кристалітів α -кварцу та кристобаліту не змінюються.

3.1.2. ІЧ-спектральні характеристики

На рис. 3.2 показано фрагменти ІЧ-спектрів зразків П-Кл, H₂O-Кл, 300-Кл, 1000-Кл, та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі в області 4000-3000 та 2000-400 см⁻¹. Як видно з рисунку, для П-Кл смуга в області 4000-3000 см⁻¹ є складною: крім валентних коливань ОН-групи в асоційованих молекулах води при 3437 см⁻¹, у вигляді плеча на високочастотній компоненті виявляються коливання місткової бренстедівської ОН-групи у фрагменті Si(OH)Al при 3618 см⁻¹. Смуга середньої інтенсивності з максимумом 1633 см⁻¹ відноситься до деформаційних коливань молекул води. Дуже інтенсивна широка смуга складної форми з максимумом при 1063 см⁻¹ і плечем при 1205 см⁻¹ відноситься до асиметричних валентних коливань зв'язків Si-O-Al. В області 800-400 см⁻¹ знаходяться смуги, що відповідають валентним симетричним коливанням структурного фрагменту Т-О-Т (Т=Si, Al). Також спостерігається слабка смуга з максимумом при 1384 см⁻¹, яка відноситься до коливань карбонатної групи. Отримані результати знаходяться у відповідності з даними [101].

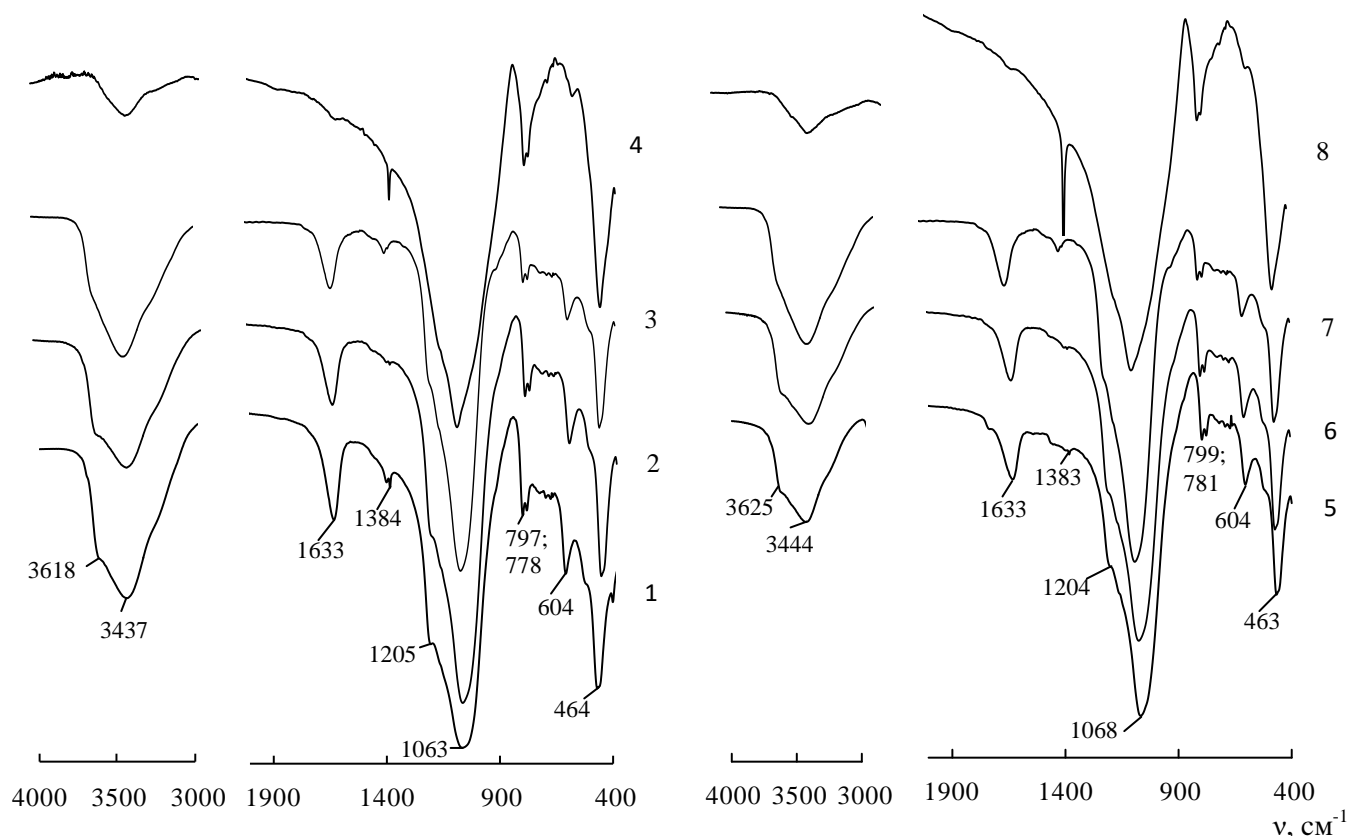


Рис.3.2. ІЧ-спектри носіїв та композицій на їх основі: 1 – П-Кл; 2 – H_2O -Кл; 3 – 300-Кл; 4 – 1000-Кл; 5 – $\text{Pd(II)-Cu(II)/П-Кл}$; 6 – $\text{Pd(II)-Cu(II)/H}_2\text{O-Кл}$; 7 – $\text{Pd(II)-Cu(II)/300-Кл}$; 8 – $\text{Pd(II)-Cu(II)/1000-Кл}$

Зміни в ІЧ-спектрах досліджуваних зразків спостерігаються в двох областях: в області коливань ОН-групи фрагмента Al(OH)Si та валентних коливань ОН-групи в асоційованих молекулах води, а також в області асиметричних валентних коливань структурної каркасної групи Si-O-Al . Смуга коливань бренстедівської ОН-групи зазнає високочастотного зсуву ($\Delta\nu = +6 \text{ cm}^{-1}$) в спектрі зразка 300-Кл та низькочастотний ($\Delta\nu = -5 \text{ cm}^{-1}$) для зразка $\text{H}_2\text{O-Кл}$. В спектрах зразків $\text{Pd(II)-Cu(II)/}\bar{\text{S}}$ ($\bar{\text{S}}$ - носій) ця смуга зазнає високочастотного зсуву і найбільшого ($\Delta\nu = +13 \text{ cm}^{-1}$) у разі $\text{Pd(II)-Cu(II)/300-Кл}$. Валентні коливання ОН-групи в асоційованих молекулах цеолітової води для всіх модифікованих носіїв зазнають високочастотного зсуву у порівнянні з П-Кл. Максимальне значення спостерігається для зразка $\text{H}_2\text{O-Кл}$ ($\Delta\nu = +9 \text{ cm}^{-1}$) (табл.3.3). У спектрах зразків з солями металів стосовно відповідного носія, крім зразка $\text{Pd(II)-Cu(II)/П-Кл}$, спостерігається низькочастотний зсув смуги валентних коливань ОН-групи. При

цьому максимальне зниження встановлено для зразка Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Кл ($\Delta\nu = -22 \text{ см}^{-1}$). Виявлені зміни значень ν_{OH} вказують на вплив солей на енергію водневих зв'язків в асоційованих молекулах води та формування поверхневих комплексів купруму(II) за участю OH-груп.

Таблиця 3.3. – Хвильові числа (см^{-1}) максимумів смуг поглинання в ІЧ-спектрах зразків П-Кл, H₂O-Кл, 300-Кл, 1000-Кл та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Зразок	$\nu(\text{OH})$	$\delta(\text{OH}_2)$	Т-О-Т*			Інші смуги
			$\nu_{\text{ас}}$	$\nu_{\text{сим}}$	δ	
П-Кл	3618 пл 3437	1633	1205 пл 1063	797; 778	464	604; 1384
H ₂ O-Кл	3613 пл 3446	1636	1207 пл 1070	797; 776	465	602; 1388 сл
300-Кл	3624 пл 3439	1633	1203 пл 1073	798; 780	463	606; 1378 сл
1000-Кл	3436	1640 пл	1087	796; 781	466	586; 695; 1384
Pd(II)-Cu(II)/П-Кл	3625 пл 3444	1633	1204 пл 1068	799; 781	463	604; 1387 пл
Pd(II)-Cu(II)/H ₂ O-Кл	3630 3424	1637	1205 пл 1074	801; 779	468	605; 1394 пл
Pd(II)-Cu(II)/300-Кл	3637 3429	1634	1205 пл 1072	798; 782	464	605; 1402 сл
Pd(II)-Cu(II)/1000-Кл	3428	1644 пл	1086	795; 783	464	578; 1385

(Т* = Si, Al)

В області коливання структурного фрагменту Т-О-Т спостерігається зсув у високочастотну область у наступному ряді: П-Кл (1063 см^{-1}) < H₂O-Кл (1070 см^{-1}) < 300-Кл (1073 см^{-1}) < 1000-Кл (1087 см^{-1}). У спектрах усіх зразків, модифікованих солями купруму(II) та паладію(II), високочастотний зсув смуги, віднесеної до валентних коливань Si-O-Al, становить $5\text{-}6 \text{ см}^{-1}$ у порівнянні з відповідним носієм, що вказує на збурювання коливань у цьому фрагменті внаслідок формування поверхневих купрум-паладієвих комплексів.

3.1.3. Адсорбція парів води зразками П-Кл, Н₂О-Кл, 300-Кл, 1000-Кл та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

На рис. 3.3 наведені ізотерми адсорбції-десорбції парів води зразками природного, термічно- та гідротермально-модифікованого кліноптилоліту, а також Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі. Ізотерми адсорбції парів води для досліджуваних зразків мають S-подібну форму із чітко вираженою петлею капілярно-конденсаційного гістерезису, що узгоджується з даними [1,106].

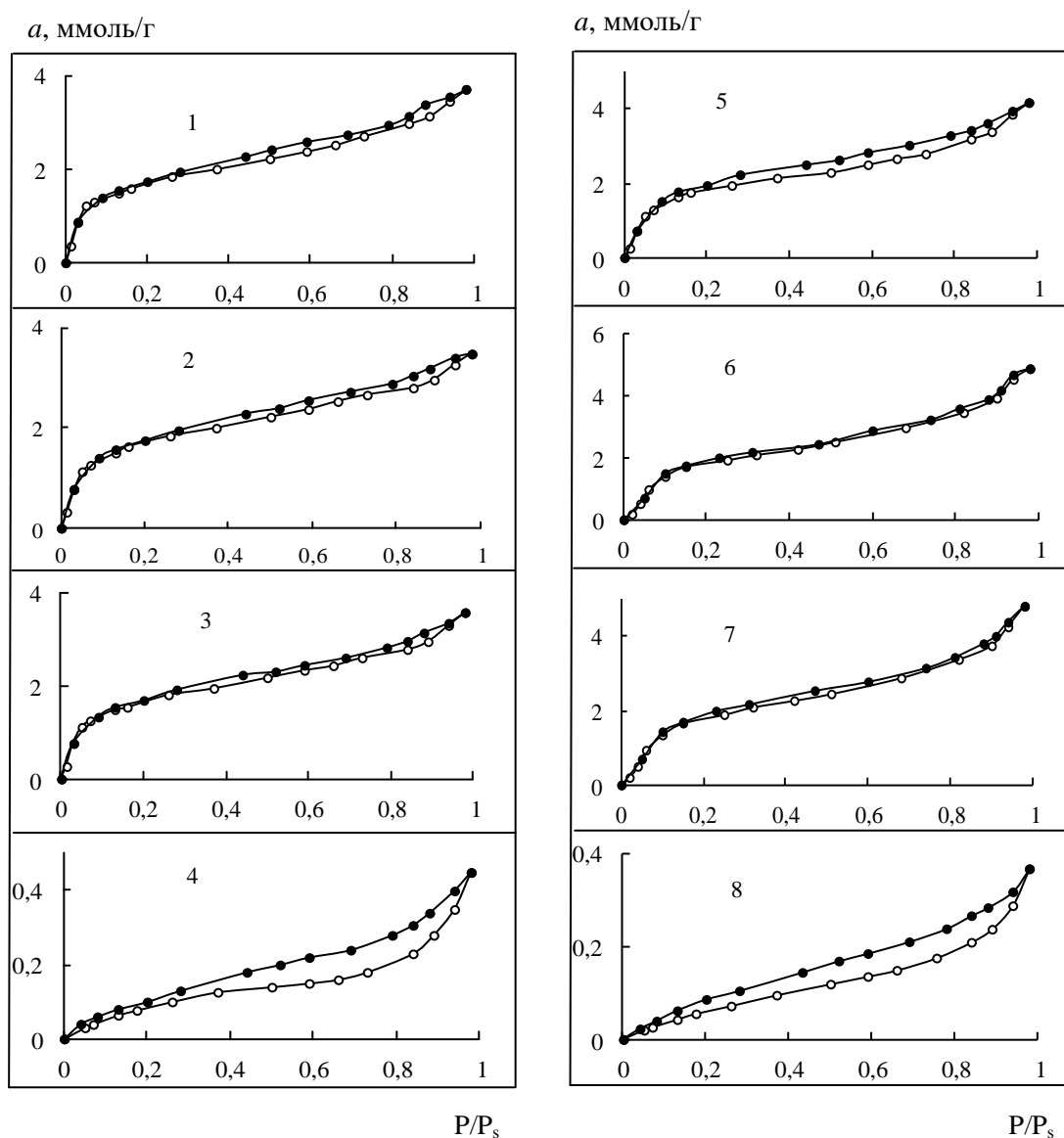


Рис.3.3. Ізотерми адсорбції(○)-десорбції(●) парів води зразками природного і модифікованого кліноптилоліту: 1- П-Кл; 2- Н₂О-Кл; 3 – 300-Кл; 4 – 1000-Кл; 5 – Pd(II)-Cu(II)/П-Кл; 6 – Pd(II)-Cu(II)/Н₂О-Кл; 7 – Pd(II)-Cu(II)/300-Кл; 8 –Pd(II)-Cu(II)/1000-Кл

Профіль ізотерм адсорбції визначається параметрами пористої структури адсорбентів. Основна кількість парів води адсорбується кліноптилолітом при $P/P_s < 0,3$, що вказує на мікро-мезопористу структуру адсорбенту [1,69].

Отримані ізотерми проаналізовано за допомогою моделі полімолекулярної адсорбції Брунауера, Еммета, Теллера і лінійного рівняння БЕТ (2.1). Для усіх ізотерм адсорбції рівняння (2.1) з коефіцієнтом кореляції $R^2 = 0,98-0,99$ виконується до $P/P_s \approx 0.3$. Аналіз результатів (табл. 3.4) приводить до наступних висновків. Для зразків кліноптилоліту, модифікованих різними способами, величина ємності моношару збільшується в ряді: 1000-Кл < П-Кл < H₂O-Кл < 300-Кл, а параметр С (Q_1), навпаки, зменшується у цій же послідовності. Це свідчить про ослаблення енергії взаємодії молекул води з поверхнею адсорбенту. Для зразків 300-Кл і H₂O-Кл питома площа поверхні ($S_{\text{пит}}$), яку розраховано за формулою (2.2), значно зростає по відношенню до П-Кл. Для зразка 1000-Кл руйнується пориста структура, на що вказує низьке значення $S_{\text{пит}}$.

Таблиця 3.4. – Структурно-адсорбційні характеристики зразків П-Кл, 300-Кл, H₂O-Кл і Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі та термодинамічна активність води

Зразок	Константи рівняння БЕТ		a_{∞} , ммоль /г	Q_1 , Дж/моль	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	
	a_m , ммоль/г	C				$a=1,5$ ммоль/г	$a=3,0$ ммоль/г
П-Кл	1,53	133,40	3,30	12090	100	0,13	0,84
H ₂ O-Кл	2,11	30,75	3,48	8509	137	0,13	0,90
300-Кл	2,86	20,44	3,60	7512	186	0,13	0,90
1000-Кл	0,10	8,27	0,40	5300	6	-	-
Pd(II)-Cu(II)/П-Кл	1,41	65,74	4,19	10736	91	0,10	0,78
Pd(II)-Cu(II)/H ₂ O-Кл	1,45	47,94	4,91	9595	94	0,10	0,68
Pd(II)-Cu(II)/300-Кл	1,54	32,81	4,83	9496	99	0,12	0,72
Pd(II)-Cu(II)/1000-Кл	0,08	6,25	0,37	4614	5	-	-

В результаті закріплення паладію(II) та купруму(II) ємність моношару в усіх випадках зменшується, особливо суттєво у разі модифікованих зразків кліноптилоліту (300-Кл та H₂O-Кл). В той же час параметр С (Q_1) зростає по

відношенню до відповідного модифікованого носія, що свідчить про зміну енергії водневих зв'язків, на що вказують і результати ІЧ-спектроскопії (табл. 3.3.) Значення $S_{\text{пит}}$ для каталітичних композицій майже однакові, але набагато менші ніж для носіїв. Термодинамічну активність води $a_{\text{H}_2\text{O}} = P/P_s$ визначено при двух значеннях величини адсорбції – 1,5 та 3,0 ммоль/г. Видно, що при першому значенні активність води мало змінюється. При значенні величини адсорбції 3,0 ммоль/г, активність води помітно знижується у разі каталітичних композицій.

3.1.4. Термохімічні властивості зразків П-Кл, H_2O -Кл, 300-Кл, 1000-Кл та Pd(II)-Cu(II)-композицій

На рис.3.4 в якості прикладу представлено дериватограми, отримані для зразків П-Кл та Pd(II)-Cu(II)/П-Кл. Дані аналізу зразків П-Кл, H_2O -Кл, 300-Кл, 1000-Кл та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі узагальнено в табл.3.5.

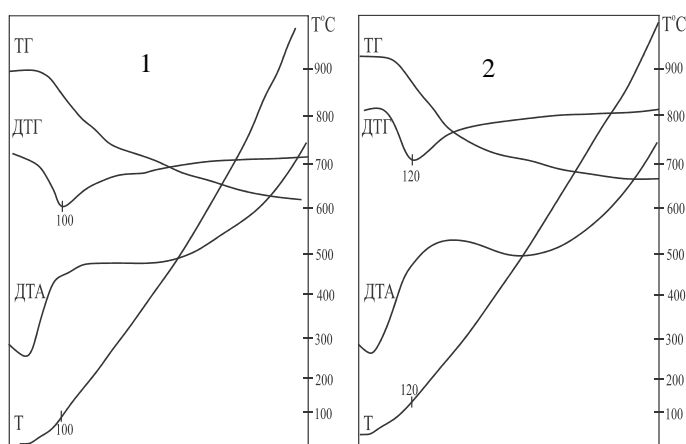
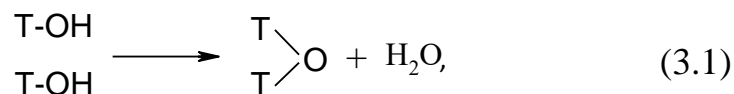


Рис.3.4. Дериватограми зразків природного кліноптилоліту П-Кл (1) та каталізатора на його основі Pd(II)-Cu(II)/П-Кл (2)

В усіх випадках спостерігається один ендоефект у межах 100-120 °С, що відповідає втраті фізично-адсорбованої води. Відносно П-Кл температура максимуму T_M для зазначених зразків зростає на 20 °С. Розраховано втрату маси в інтервалі 25-110 °С, 25-300 °С, загальну втрату маси та залишковий питомий вміст води в зразках після сушіння при 110 °С. Виявлено, що у разі закріплення купрум-паладієвих комплексів залишковий питомий вміст води більший, ніж для відповідних носіїв, що, очевидно, обумовлено акватацією йонів металів. Дані про втрату маси в області від 300 до 1000 °С (табл. 3.5) використано для розрахунків

вмісту поверхневих ОН-груп. При цьому прийнято, що дегідроксилювання природного і попередньо обробленого кліноптилоліту здійснюється за реакцією:



де T = Si, Al.

Таблиця 3.5. – Результати термогравіметричного аналізу зразків П-Кл, H₂O-Кл, 300-Кл, 1000-Кл та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Зразок	T _м , °C	Абсолютна втрата маси, %				m _{пит} , ммоль/г	C _{ОН} , ммоль/г
		25-110 °C	25-300 °C	25-1000 °C	300- 1000 °C		
П-Кл	100	2,4	7,2	12,0	4,8	2,7	5,3
H ₂ O-Кл	120	2,4	7,2	12,0	4,8	2,7	5,3
300-Кл	120	2,0	6,6	10,4	3,8	2,6	4,2
1000-Кл	-	-	-	0,1	-	-	-
Pd(II)-Cu(II)/П-Кл	120	2,0	7,6	11,2	3,6	3,1	4,0
Pd(II)-Cu(II)/H ₂ O-Кл	120	1,6	6,8	10,8	4,0	2,9	4,4
Pd(II)-Cu(II)/300-Кл	120	2,4	8,4	12,0	3,6	3,3	4,0
Pd(II)-Cu(II)/1000-Кл	-	-	-	0,1	-	-	-

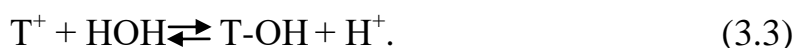
З даних табл. 3.5 видно, що природний та гідротермально-модифікований кліноптилоліт характеризується найбільшим вмістом ОН-груп, для зразка 300-Кл, зменшення вмісту ОН-груп обумовлено його попереднім прожарюванням. При нанесенні солей паладію та купруму на природний та модифікований кліноптилоліт частину ОН-груп задіяно в реакції поверхневого комплексоутворення, на що вказує зниження C_{ОН}. При дослідженні зразків 1000-Кл та Pd(II)-Cu(II)/1000-Кл ендоефектів не виявлено, а загальна втрата маси в інтервалі 20-1000 °C становить 0,1%. Зіставлення значень ємності моношару зразків (a_м) (табл.3.4) і питомого вмісту води (m_{пит}), розрахованого за результатами ТГА (табл. 3.5), приводить до висновку, що після сушіння при 110 °C питомий вміст води майже у всіх випадках є вищим за ємність моношару.

3.1.5 Протолітичні властивості зразків П-Кл, Н₂О-Кл, 300-Кл, 1000-Кл

Вимірювання рН водних суспензій використовують для визначення природи поверхневих центрів. Якщо значення величини суспензійного ефекту $\Delta pH_c > 0$, то відбувається протонування основних центрів Льюїса за кислотним механізмом:



В тому випадку, коли $\Delta pH_c < 0$, то дисоціація молекул води перебігає за основним механізмом на кислотних центрах Льюїса



Таблиця 3.6. – Характеристики кислотності поверхні зразків природного і модифікованого кліноптилоліту (Н₂О-Кл, 300-Кл, 1000-Кл)

Зразок	pH ₀	pH _{ст}	ΔpH _c
П-Кл	6,65	7,95	1,30
Н ₂ О-Кл	7,30	6,22	-1,08
300-Кл	7,75	7,50	-0,25
1000-Кл	10,25	11,03	0,78

У разі термічної (300-Кл) та гідротермальної модифікації кліноптилоліту ΔpH_c набуває від'ємного значення, що свідчить про наявність центрів Льюїса кислотного характеру. Звертає на себе увагу те, що рН суспензії зразка Н₂О-Кл знизилась на 1,73 одиниці рН відносно П-Кл. Після прожарювання кліноптилоліту при 1000 °С рН суспензії зразка збільшилась на 3,08 одиниці, а додатне значення ΔpH_c свідчить про протонування основних центрів Льюїса за механізмом (3.2).

3.1.6. Кінетика окиснення СО киснем в присутності комплексів Pd(II) і Cu(II), закріплених на зразках П-Кл, Н₂О-Кл, 300-Кл та 1000-Кл

Результати тестування отриманих каталітичних композицій Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} (\bar{S} =П-Кл, Н₂О-Кл, 300-Кл, 1000-Кл) в реакції низькотемпературного окиснення СО киснем відображені на рис.3.5 і узагальнені в табл. 3.7. Профілі кінетичних кривих (рис.3.5), що демонструють зміну кінцевої концентрації монооксиду карбону в часі, залежать від природи носія.

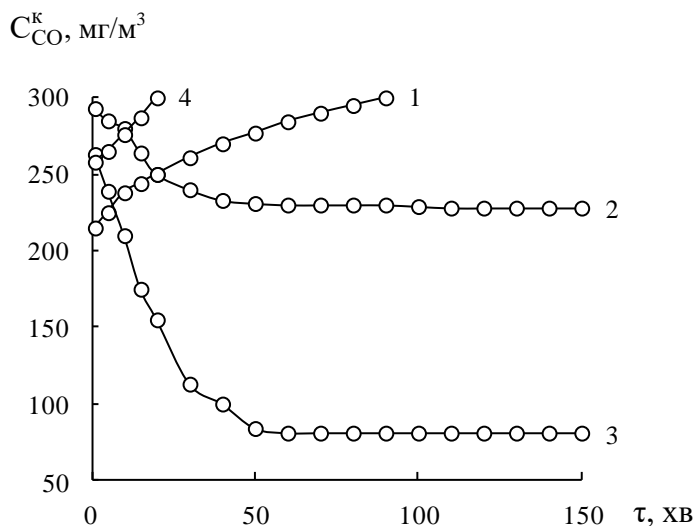


Рис. 3.5. Зміна C_{CO}^k у часі в реакції окиснення СО киснем в присутності композицій Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} : 1-П-Кл; 2-Н₂О-Кл; 3-300-Кл; 4-1000-Кл
($C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$;
 $C_{KBr} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^n = 300$ мг/м³)

Таблиця 3.7. – Кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення монооксиду карбону киснем в присутності композицій K_2PdCl_4 - $Cu(NO_3)_2$ - KBr/\bar{S}

($C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

Носій (\bar{S})	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^k , мг/м ³	$\eta_{ст}$, %	k_I , с ⁻¹	$Q_{досл} \cdot 10^4$, моль СО	n
	$W_{п}$	$W_{ст}$					
П-Кл	4,50	-	300	0	-	0,78	0,3
Н ₂ О-Кл	1,02	4,32	228	24,0	0,46	3,52	1,3
300-Кл	4,20	13,14	81	73,0	2,22	10,5	3,9
1000-Кл	2,10	-	300	0	-	0,29	0,1

Застосування в якості носіїв П-Кл та 1000-Кл не забезпечує каталітичних властивостей закріплених купрум-паладієвих комплексів - спостерігається швидке наростання концентрації монооксиду карбону, і за деякий час пропускання ГПС ступінь перетворення СО стає рівним нулю. Із застосуванням носіїв 300-Кл та Н₂О-Кл кінетика реакції змінюється: на кінетичних кривих з'являються ділянки, що характеризують окиснення СО в стаціонарному режимі. При цьому кінетичні ($W_{п}$, $W_{ст}$, $\eta_{ст}$, k_I) і стехіометричні ($Q_{досл}$, n) параметри реакції істотно підвищуються при використанні носія 300-Кл.

3.2. Вплив тривалості кислотно-термальної обробки на фізико-хімічні та структурно-адсорбційні властивості кліноптилоліту та активність Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі в реакції окиснення CO киснем

3.2.1 Фізико-хімічні та структурно-адсорбційні властивості кислотномодифікованого кліноптилоліту при різному часі контакту зразка з нітратною кислотою (ЗН-Кл-τ)

3.2.1.1. Фазовий склад

Дифрактограми зразків природного, кислотномодифікованого (ЗН-Кл-τ) кліноптилоліту та купрум-паладієвих композицій на їх основі представлені на рис.3.6. Дифрактограми всіх зразків проаналізовано за трьома базовими рефlekсами для фази кліноптилоліту при 2θ (d, Å): 9,865 (8,966); 22,146 (3,963) та 30,070 (2,972). Для кислотномодифікованих зразків кліноптилоліту величина I_R (табл.3.8) зменшується в межах 84-74% і збільшується при закріпленні паладію(II) і

Таблиця 3.8. – Рентгеноструктурні характеристики зразків П-Кл, ЗН-Кл-τ та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Зразок	d, Å (8,966)	I_N	d, Å (3,963)	I_N	d, Å (2,972)	I_N	I_R , %	D, нм
П-Кл	8,966	622	3,963	705	2,970	335	100	52,28
ЗН-Кл-0,5	8,953	608	3,958	553	2,971	240	84	81,18
ЗН-Кл-1	8,916	1000	3,970	301	2,969	164	88	98,08
ЗН-Кл-3	8,976	716	3,962	396	2,978	179	78	78,47
ЗН-Кл-6	8,977	1000	3,966	389	2,976	187	95	98,09
ЗН-Кл-9	8,929	674	3,957	381	2,973	173	74	98,08
Pd(II)-Cu(II)/П-Кл	8,978	1000	3,959	385	2,974	212	96	112,09
Pd(II)-Cu(II)/ЗН-Кл-0,5	8,961	378	3,966	285	2,978	122	56	78,47
Pd(II)-Cu(II)/ЗН-Кл-1	9,016	875	3,970	398	2,980	160	86	98,08
Pd(II)-Cu(II)/ЗН-Кл-3	8,977	960	3,978	425	2,972	235	97	112,09
Pd(II)-Cu(II)/ЗН-Кл-6	8,957	941	3,958	438	2,975	223	96	112,09
Pd(II)-Cu(II)/ЗН-Кл-9	8,957	1000	3,957	397	2,972	165	94	112,09

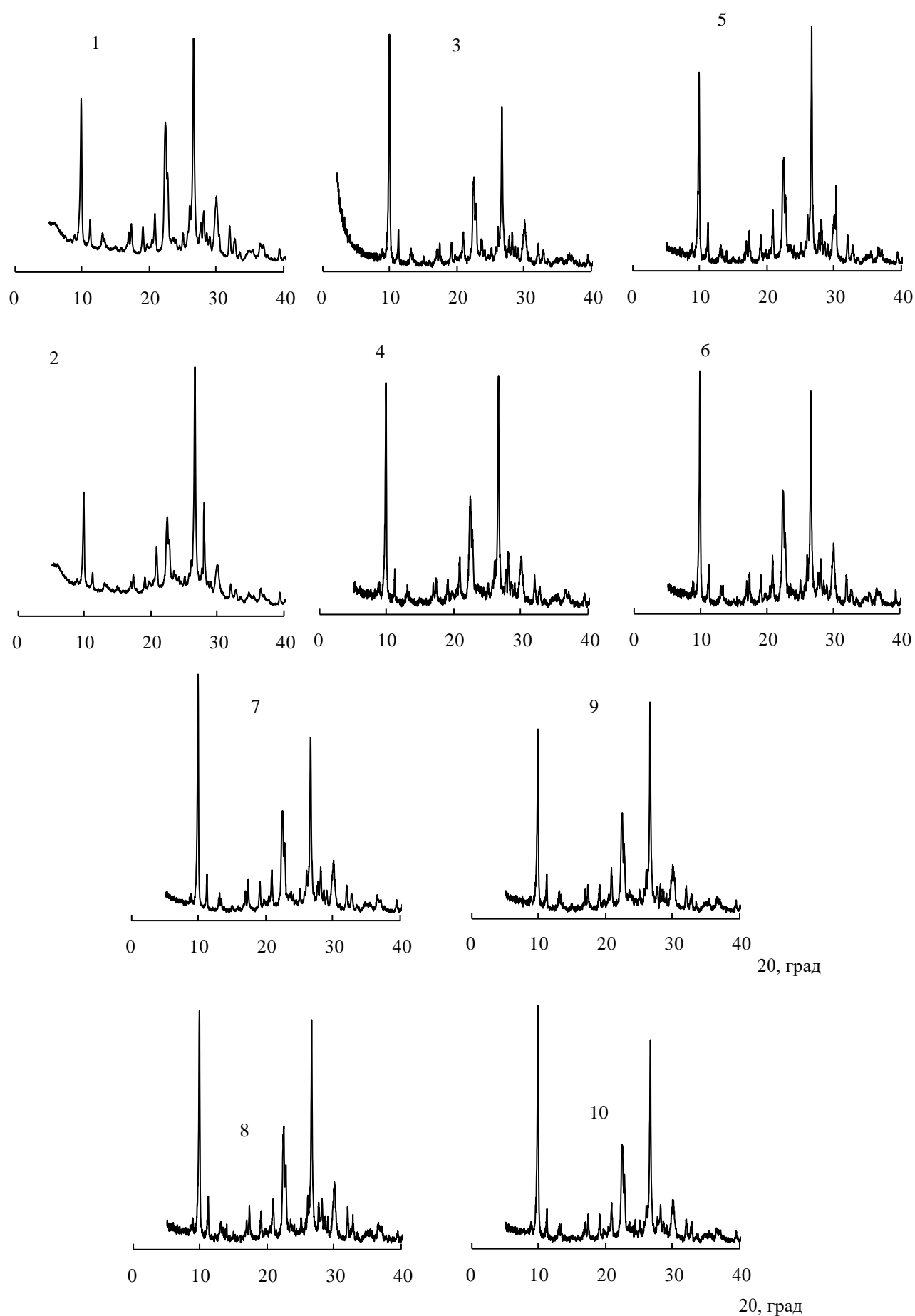


Рис.3.6. Дифрактограми зразків модифікованого кліноптилоліту: 1 – 3Н-Кл-0,5; 2 – Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5; 3 – 3Н-Кл-1; 4 – Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-1; 5 – 3Н-Кл-3; 6 – Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-3; 7 – 3Н-Кл-6; 8 – Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-6; 9 – 3Н-Кл-9; 10 – Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-9

купруму(II) на носіях 3Н-Кл-(1, 3, 6, 9) в межах 86–97%. У разі ж 3Н-Кл-0,5 і каталізатора Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5 відносна кристалічність знижується до 84% і 56% відповідно, що також видно з даних рис. 3.6 (1,2) - зникають або знижуються інтенсивності рефлексів в області 2θ від 10° до 20° . Дані про міжплощинні відстані для трьох базових рефлексів свідчать про те, що найбільш чутливим до структурних змін, що відбуваються при кислотній обробці і закріпленні Pd (II) і Cu (II), є перше базове відбиття (табл.3.9).

Таблиця 3.9. – Рентгеноспектральні характеристики першого базового відбиття зразків П-Кл, 3Н-Кл-τ та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Зразок	$2\theta, ^\circ$	$d, \text{\AA}$	$\Delta d_1, \text{\AA}$ $\bar{S} = \text{носій}$	$\Delta d_2, \text{\AA}$ $\text{Cu(II)}/\bar{S}$ відн. \bar{S}
П-Кл	9,865	8,966	0	0
3Н-Кл-0,5	9,872	8,953	-0,013	-
3Н-Кл-1	9,912	8,916	-0,050	-
3Н-Кл-3	9,846	8,976	+0,010	-
3Н-Кл-6	9,844	8,977	+0,011	-
3Н-Кл-9	9,898	8,929	-0,037	-
Pd(II)-Cu(II)/П-Кл	9,851	8,978	-	+0,012
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5	9,863	8,961	-	+0,008
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-1	9,802	9,016	-	+0,100
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-3	9,844	8,977	-	+0,001
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-6	9,802	8,957	-	-0,020
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-9	9,870	8,957	-	+0,028

Зроблено наступні висновки: стискування кристалічної комірки відбувається у випадку 3Н-Кл-0,5 ($\Delta d_1 = -0,013 \text{ \AA}$), 3Н-Кл-1 ($\Delta d_1 = -0,050 \text{ \AA}$) (те ж спостерігається також для другого базового відбиття) і 3Н-Кл-9 ($\Delta d_1 = -0,037 \text{ \AA}$). В інших випадках для носіїв величина Δd_1 набуває додатних значень (розширення кристалічної комірки). Для Pd(II)-Cu(II)-каталітичних композицій зсув першого рефлексу в область більших значень d (найбільший зсув $\Delta d = 0,1 \text{ \AA}$ для зразка Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-1) може вказувати на розширення каркасу цеоліту, що

відбувається в результаті локалізації катіонів Cu(II) і Pd(II) як в цеолітних каналах, так і між гранями кристалітів [65,120].

3.2.1.2. Морфологія та хімічний склад зразків природного кліноптилоліту та його модифікованих форм

В цьому підрозділі представлено результати дослідження морфології та елементного складу зразків П-Кл, 3Н-Кл-0,5 та $\text{Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5}$. На рис.3.7. представлені мікрофотографії різних ділянок зламу частинки П-Кл усередненої фракції не більше ніж 0,75 мм за умови різного збільшення.

При збільшенні в 3000(а) та 5000(б) разів в мінералі спостерігаються окремі

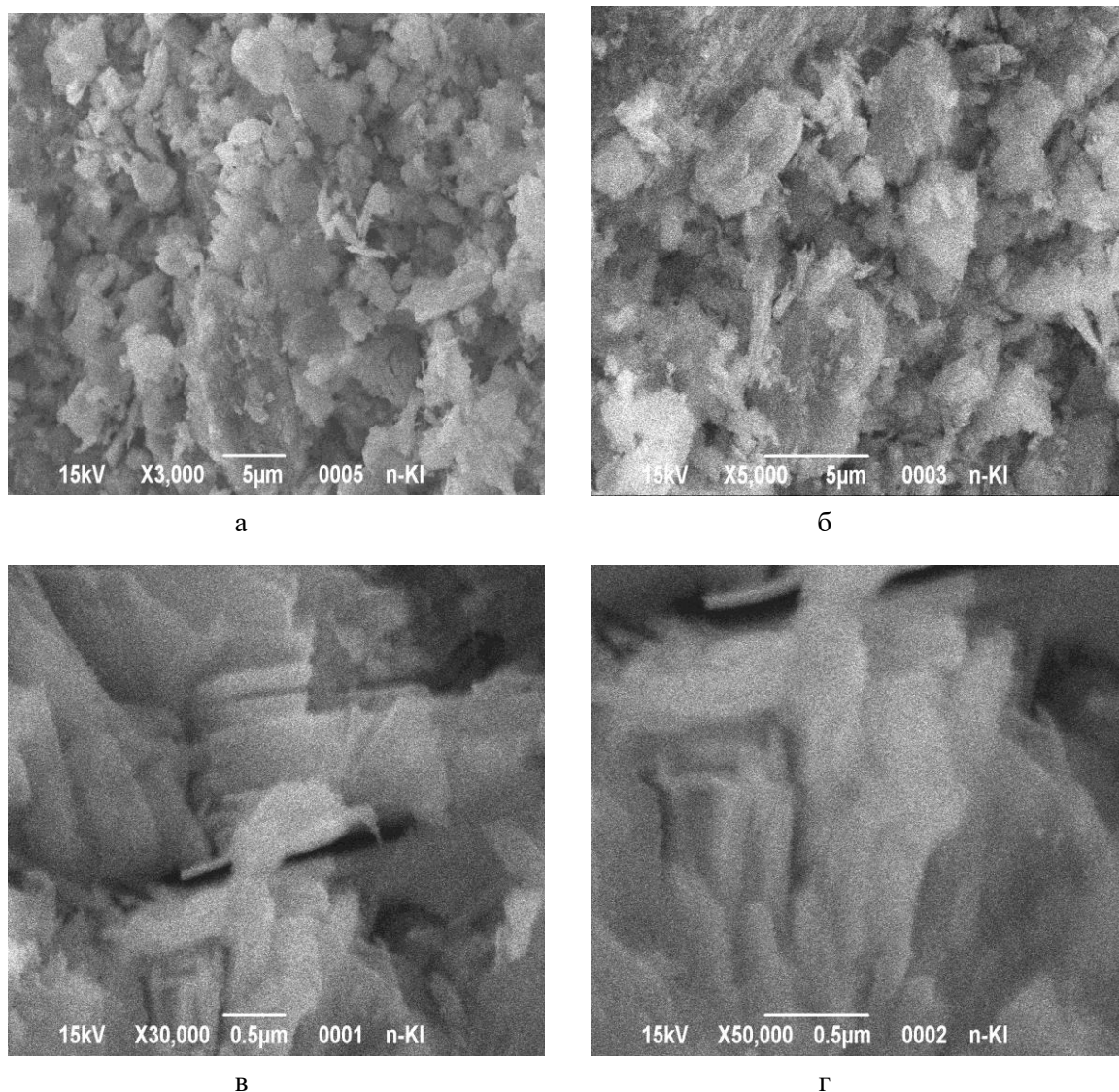


Рис.3.7. СЕМ-знімки зламу зерна ($\bar{d}_3=0,75$ мм) природного кліноптилоліту при різних збільшеннях: а - $\times 3000$; б - $\times 5000$; в - $\times 30000$; г - $\times 50000$

крупні частинки різної форми та розміру, а саме пластинчасті та таблетчасті. На різних ділянках можна розгледіти частинки глобулярної форми, що належать опал-кristобаліт-тридимітовій фазі. Наступні СЕМ-картинки отримано за умов збільшення в 30000(в) та 50000(г) разів. На фоні відокремлених крупноблочних кристалів добре проглядаються таблетчасті та пластинчасті форми кристалів середнього розміру 500×1500 нм.

Картина СЕМ-знімків різко змінюється для зразка кліноптилоліту ЗН-Кл-0,5, який отримували кип'ятінням в 3М HNO_3 впродовж 0,5 годин. СЕМ-зображення (рис.3.8 а,б,в) отримано зі зламу одиничного зерна кислотного модифікованого кліноптилоліту при різних збільшеннях. Рис. 3.8а демонструє наявність крупноблочних кристалів, неоднорідних за формою та розмірами. Чітко проглядаються кристали правильної призматичної, а також пластинчастої та

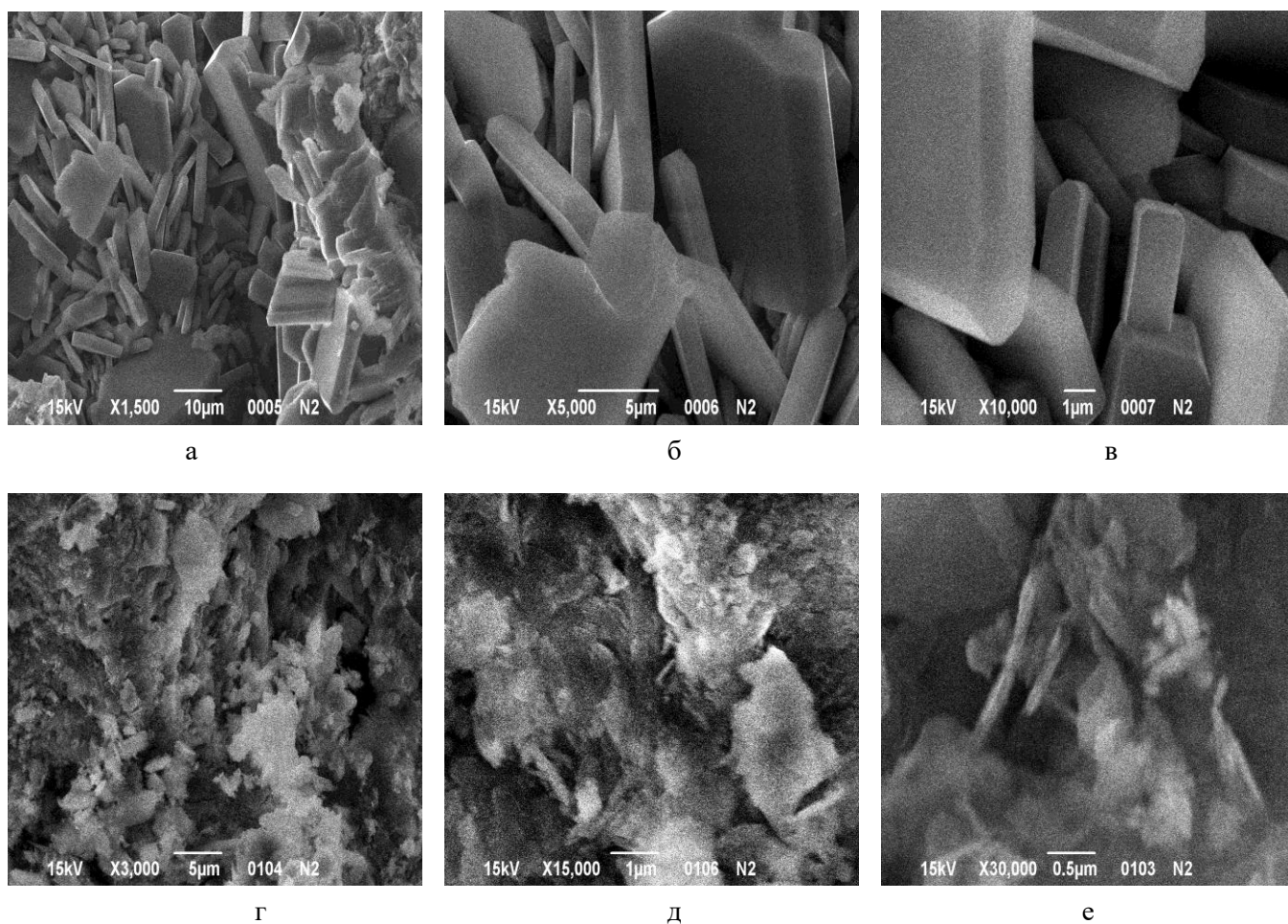
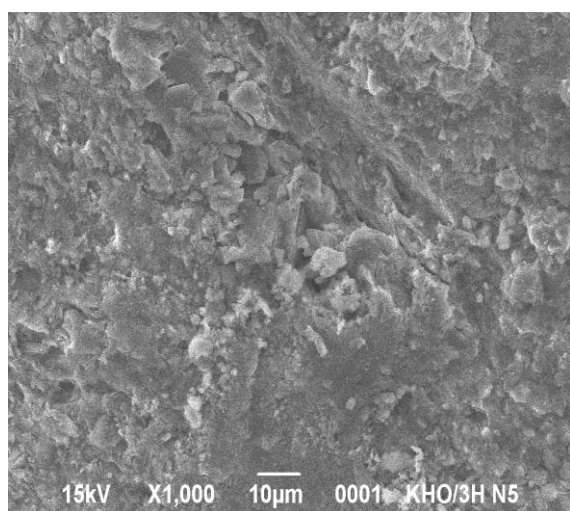


Рис.3.8. СЕМ-знімки злома зерна (а,б,в) та поверхні (г,д,е) зразка ЗН-Кл-0,5 при різних збільшеннях.

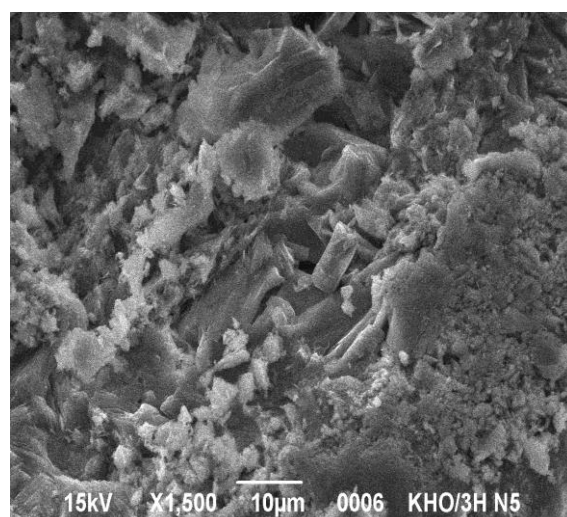
таблетчастої форм. У правому секторі поля виявляються декілька деформованих глобул (опал-кристобаліт-тридимітова фаза) та дрібнозерниста фракція кристалів на поверхні крупноблочних кристалів. Чіткі форми крупноблочних кристалів видно при $\times 5000$ (б) та $\times 10000$ (в) збільшеннях. Отримані нами СЕМ-зображення близькі до тих, що представлено на рис.1.4, та описано в працях [64,70,78]. При скануванні окремих ділянок поверхні зерна зразка 3Н-Кл-0,5 при різних збільшеннях отримано наступні результати. Поверхня кислотного-модифікованого зразка (рис.3.8.г,д) стає більш шорсткою, з'являються дірки різного розміру, тріщини; присутня фазова неоднорідність (засвітлені ділянки належать опал-кристобаліт-тридимітовій фазі). Одночасно є свідчення (рис.3.8 е), що призматична (див. у центрі поля) та пластинчасто-призматична форми кристалів кліноптилоліту також є присутніми.

На рис.3.9 представлено СЕМ-зображення зразків каталізатора Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5. Поверхня зразка каталізатора є шорсткою, на якій видно кристали кліноптилоліту різної форми та розміру, а також кристали глобулярної форми, проглядаються пустоти, щілини та розлами (рис.3.9а,б). При збільшенні у 3000 разів (рис.3.9в) видно грані крупноблочних кристалів з шорсткою поверхнею.

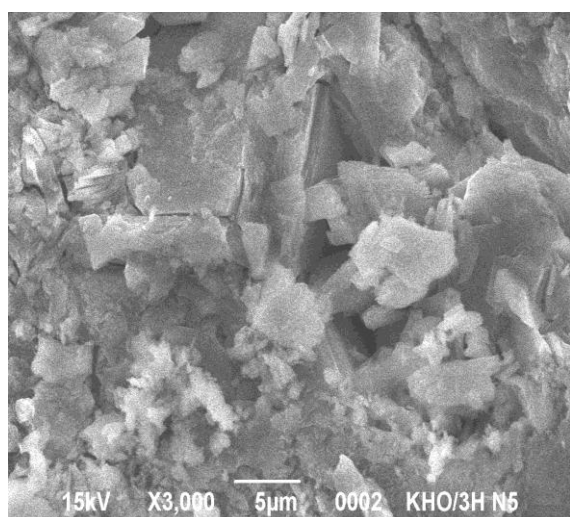
Дрібні кристали мають пластинчасту та таблетчасту форми, що досить добре видно при збільшенні в 10000 разів (рис.3.9г). У зразках Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5 відбувається подрібнення кристалів кліноптилоліту (рис.3.9д) (вони мають лускату форму) та часткове або повне руйнування глобул, в результаті чого утворюються голчасті кристаліти (рис.3.9е) розміром 100×500 нм, які на нашу думку (див. детальніше в розділі 4), помилково приписують голчастим формам кліноптилоліту після кислотної обробки [77]. Аналіз СЕМ-зображень зразка каталізатора не виявляє утворення нових фаз, а саме солей, оксидів або відновлених форм компонентів каталізатора, що корелює з даними РФА (розділ 3).



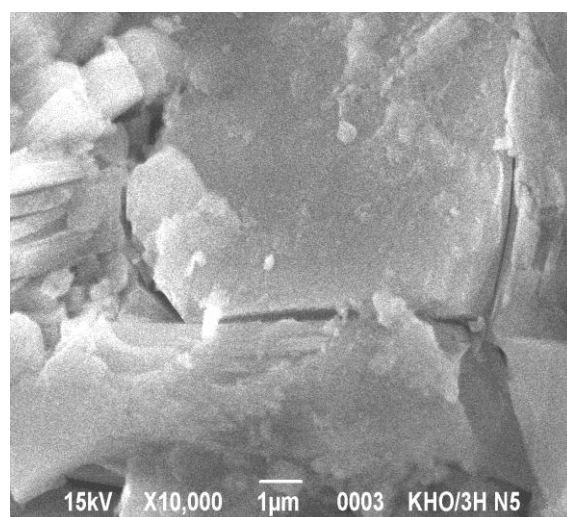
a



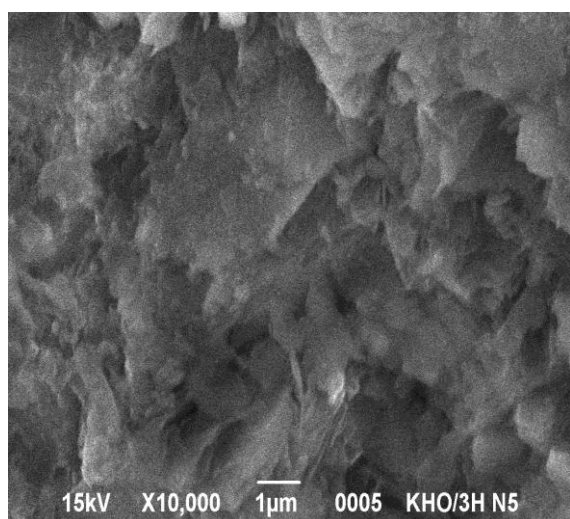
б



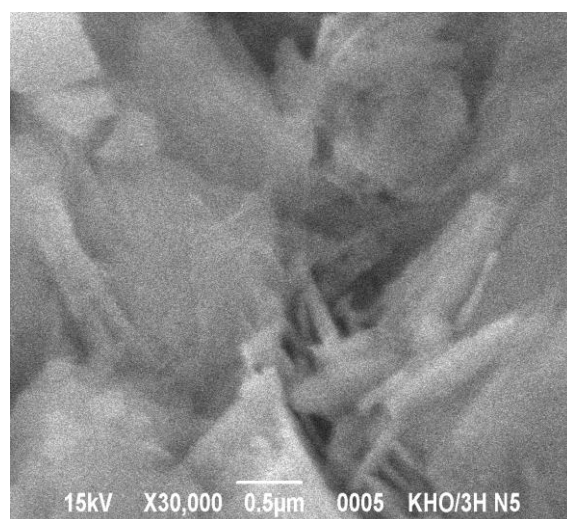
в



г



д



е

Рис.3.9. СЕМ-знімки зразка Pd(II)-Cu(II)/3H-Кл-0,5 при різних збільшеннях

В табл.3.10 наведено результати елементного аналізу зразків природного кліноптилоліту та його модифікованих форм, які для П-Кл узгоджуються з літературними даними для кліноптилоліту з Сокирницького родовища [69].

Кислотне модифікування призводить до зменшення вмісту алюмінію, титану, підвищення співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; на здійснення йонного обміну між йонами H^+ та катіонними комплексом (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) вказує зниження вмісту останніх у складі кліноптилоліту. У складі каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/3\text{H-Кл-0,5}$ дещо підвищуються співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ та вміст калію за рахунок компонентів каталізатора.

Таблиця 3.10. – Елементний склад зразків природного та модифікованого кліноптилоліту

Оксидна форма	Вміст в перерахунку на оксидну форму, мас.%		
	П-Кл	3Н-Кл-0,5	Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5
SiO_2	71,85	77,72	75,65
Al_2O_3	16,16	13,88	12,82
Fe_2O_3	2,26	2,27	2,58
TiO_2	0,26	0,13	0,22
Na_2O	2,58	0,66	0,74
K_2O	3,66	3,08	4,41
CaO	2,40	1,29	1,09
MgO	0,84	0,98	0,66
PdO	-	-	0,46
CuO	-	-	0,72
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	4,45	5,60	5,90

3.2.1.3. ІЧ-спектральні характеристики

На рис. 3.10 показано фрагменти ІЧ-спектрів зразків П-Кл, 3Н-Кл-(0,5;1;3;6;9), та металокомплексних композицій на їх основі в області 4000-3000 та 2000-400 см^{-1} . В ІЧ-спектрах зразків 3Н-Кл-т и Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-т найбільш суттєві зміни відбуваються в області валентних коливань місткової ОН-групи в $\text{Al}(\text{OH})\text{Si}$, ОН-групи в асоційованих молекулах води та асиметричних валентних коливань структурного фрагмента Al-O-Si (табл.3.11). Смуга валентних коливань місткової ОН-групи зазнає високочастотного зсуву як у носіях 3Н-Кл-т, так і в Pd(II)-Cu(II)-композиціях на їх основі. Такі зміни вказують на появу в кислотно-

модифікованих носіях додаткових нових ОН-груп, кислотність яких є нижчою за вихідні та на участь ОН-груп у реакціях поверхневого комплексоутворення. Смуга, що відповідає валентним коливанням ОН-груп у молекулах води ($3600-3400\text{ см}^{-1}$) зазнає також високочастотного зсуву, максимального для зразка 3Н-Кл-0,5 ($\Delta\nu=+29\text{ см}^{-1}$). При закріпленні паладію(II) та купруму(II) смуги зазнають низькочастотного зсуву по відношенню до відповідного носія, максимального також у разі 3Н-Кл-0,5 ($\Delta\nu=-50\text{ см}^{-1}$), що може свідчити про утворення комплексів саме на цих центрах.

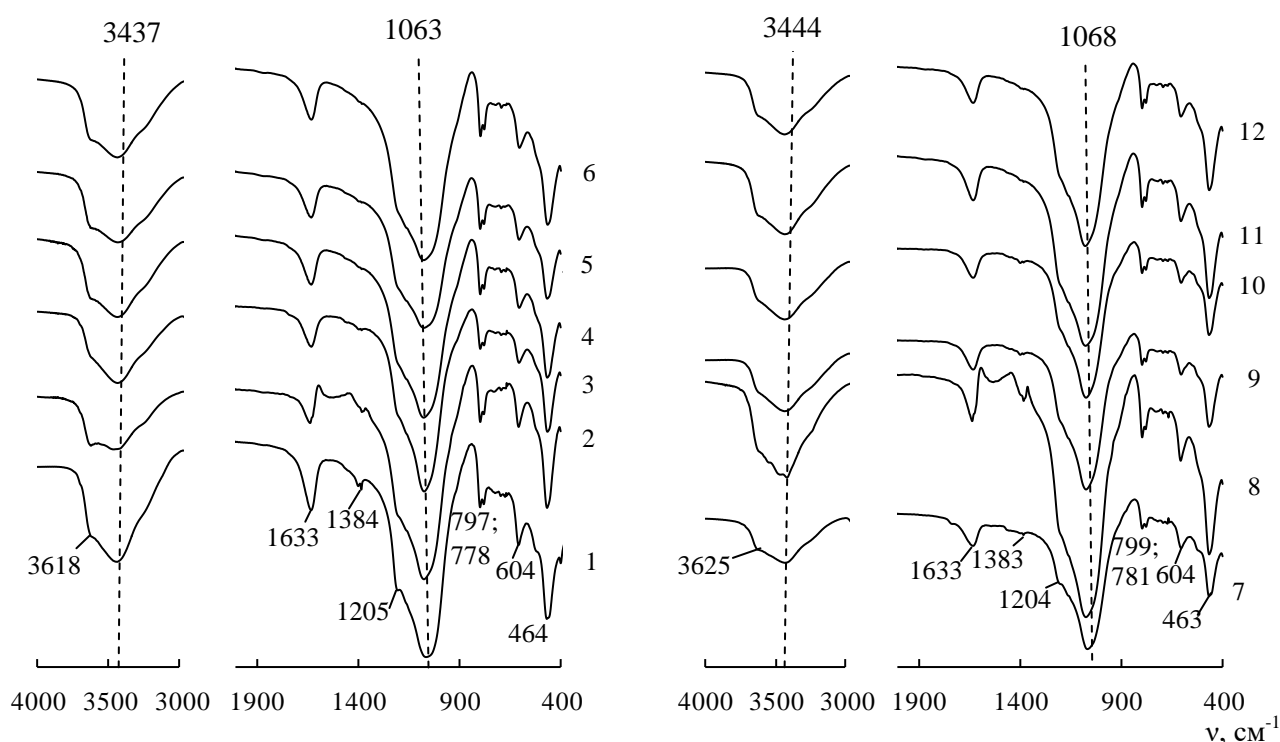


Рис.3.10 . ІЧ-спектри носіїв та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі: 1 – П-Кл; 2 – 3Н-Кл-0,5; 3 – 3Н-Кл-1; 4 – 3Н-Кл-3; 5 – 3Н-Кл-6; 6 – 3Н-Кл-9; 7 – Pd(II)-Cu(II)/П-Кл; 8 – Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5; 9 – Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-1; 10 – Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-3; 11 – Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-6; 12 – Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-9

Дуже інтенсивна, широка смуга складної форми з максимумом при 1063 см^{-1} та плечем при 1206 см^{-1} для П-Кл зсувається в високочастотну область після кислотно-термальної обробки кліноптилоліту, що обумовлено зменшенням числа атомів алюмінію в цеолітному каркасі. Зміни значень $\nu\text{ (см}^{-1}\text{)}$ представлено наступним рядом: 3Н-Кл-0,5 (1081) > 3Н-Кл-1 (1072) \approx 3Н-Кл-3 (1074) \approx 3Н-Кл-6 (1073) \approx 3Н-Кл-9 (1075) > П-Кл (1063). Видно, що найбільший ступінь

деалюмінвання спостерігається вже після півгодинної обробки кліноптилоліту кислотою ($\Delta\nu = +18 \text{ см}^{-1}$). Зі збільшенням тривалості кислотної обробки до 9 годин значення $\nu_{\text{ас}}$ дещо знижується, але залишається вищим у порівнянні з П-Кл, що може свідчити про перебіг складних процесів при тривалому контакті кліноптилоліту з кислотою [1,19].

Таблиця 3.11. – Хвильові числа (см^{-1}) максимумів смуг поглинання в ІЧ-спектрах зразків П-Кл, 3Н-Кл- τ та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Зразок	$\nu(\text{OH})$	$\delta(\text{OH}_2)$	Т-О-Т*			Інші смуги
			$\nu_{\text{ас}}$	$\nu_{\text{сим}}$	δ	
П-Кл	3618 пл; 3437	1633	1205 пл; 1063	797; 778	464	604; 1384
3Н-Кл-0,5	3624 пл; 3466	1633	1081	799; 781	467	605
3Н-Кл-1	3634 пл; 3439	1642	1072	799; 785	466	608
3Н-Кл-3	3625 пл; 3446	1635	1074	801; 775	462	609
3Н-Кл-6	3632 пл; 3431	1629	1220 пл; 1073	800; 778	466	603
3Н-Кл-9	3632 пл; 3444	1635	1075	796; 778	466	607
Pd(II)-Cu(II)/П-Кл	3625 пл; 3444	1633	1204 пл; 1068	799; 781	463	604; 1387 пл
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5	3628 пл; 3416	1636	1082	797; 781	465	602
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-1	3640 пл; 3427	1635	1072	799; 779	466	604
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-3	3629 пл; 3434	1638	1079	800; 779	468	609
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-6	3629 пл; 3430	1630	1078	799; 781	466	608
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-9	3632 пл; 3431	1635	1081	794; 777	463	600

(Т*= Si, Al)

В області симетричних і деформаційних коливань (нижче за 800 см^{-1}) зовнішніх і внутрішніх тетраедрів SiO_4 і AlO_4 , що утворюють цеолітовий каркас, помітних змін у положенні максимумів смуг не виявлено, тобто руйнування цеолітового каркасу не відбувається, але дещо змінюється інтенсивність цих смуг поглинання.

В спектрах зразків, модифікованих йонами Pd(II) і Cu(II) , спостерігається високочастотний зсув як асиметричних валентних коливань Al-O-Si , так і валентних коливань місткової OH- групи в фрагменті Al(OH)Si , що свідчить про формування поверхневих комплексів на зазначених центрах.

3.2.1.4. Адсорбція парів води

На рис. 3.11 наведено ізотерми адсорбції-десорбції парів води зразками П-Кл, ЗН-Кл- τ та Pd(II)-Cu(II) -композицій на їх основі. Переважна кількість парів води адсорбується кліноптилолітом при $P/P_s < 0,3$, що вказує на мікро-мезопористу структуру адсорбенту. Профілі отриманих ізотерм майже не змінюються, і тому їх аналіз здійснено за допомогою моделі полімолекулярної адсорбції Брунауера, Еммета, Теллера і лінійного рівняння БЕТ, а узагальнені результати (табл.3.12) свідчать про наступні відмінності. Для зразків ЗН-Кл- τ зі зростанням тривалості кислотної обробки кліноптилоліту ємність моношару a_m збільшується та майже в 2 рази перевищує ємність моношару для зразка П-Кл. Для кислотномодифікованих зразків ЗН-Кл- τ та композицій $\text{Pd(II)-Cu(II)}/\text{ЗН-Кл-}\tau$ параметр C по відношенню до П-Кл знижується, але у разі носіїв ефект є суттєвішим. Найбільші зміни параметра C спостерігаються як для носія ЗН-Кл-0,5, так і металокомплексної композиції на його основі. Далі параметр C поступово зменшується за умови $\tau \geq 1$. Отримані результати корелюють з даними авторів [24], які встановили зменшення параметра C рівняння БЕТ від 684 до 37 після обробки природного кліноптилоліту (Туреччина) 5М хлоридною кислотою при $100\text{ }^\circ\text{C}$. Слід звернути увагу на те, що зразок ЗН-Кл-0,5 характеризується найбільшою величиною a_∞ ; з подальшим збільшенням тривалості обробки кліноптилоліту a_∞ зменшується та стає майже сталою величиною, але вищою за таку для П-Кл.

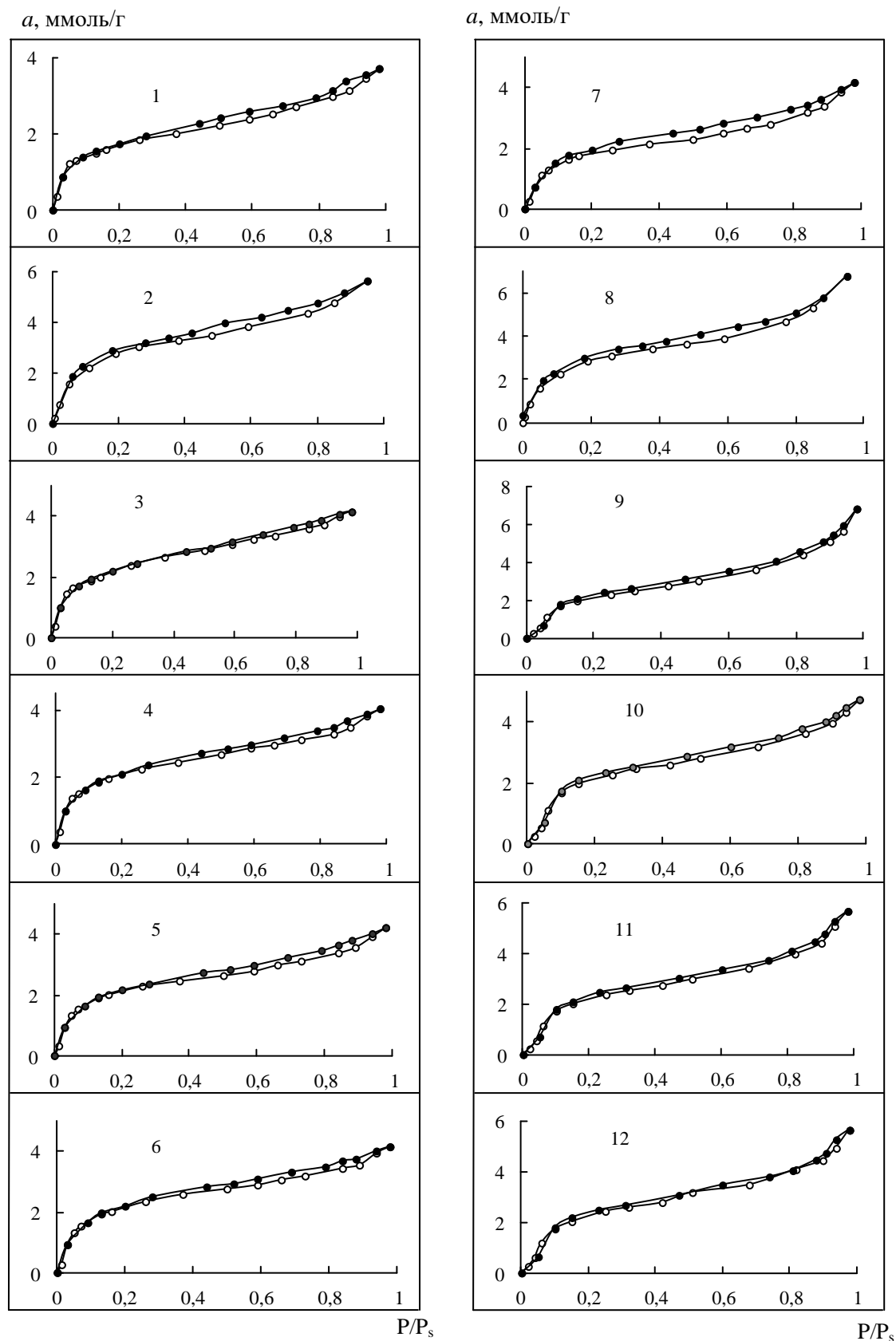


Рис. 3.11. Ізотерми адсорбції(○)-десорбції(●) парів води зразками природного і модифікованого кліноптилоліту: 1 - П-Кл; 2 - 3Н-Кл-0,5; 3 - 3Н-Кл-1; 4 - 3Н-Кл-3; 5 - 3Н-Кл-6; 6 - 3Н-Кл-9; 7 - Pd(II)-Cu(II)/П-Кл; 8 - Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5; 9 - Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-1; 10 - Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-3; 11 - Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-6; 12 - Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-9

Ці результати узгоджуються з результатами термохімічних досліджень щодо зміни величини абсолютної втрати маси за рахунок дегідратації поверхні (табл.3.13). Розрахунки за формулою (2.2) показали, що кислотно модифіковані зразки мають більшу питому площу поверхні ($S_{\text{пит}}$), ніж вихідний зразок П-Кл; зі збільшенням тривалості кислотної обробки $S_{\text{пит}}$ зростає від 133 до 218 м²/г. Закріплення сполук паладію(II) та купруму(II) впливає на структурно-адсорбційні характеристики наступним чином. По відношенню до кожного носія, крім 3Н-Кл-0,5, ємність моношару убуває майже в 2 рази. Параметри C (Q_1) по відношенню до кожного відповідного носія закономірно зменшується за умов $\tau \geq 1$.

Таблиця 3.12. – Структурно-адсорбційні характеристики зразків П-Кл, 3Н-Кл- τ і Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі та термодинамічна активність води

Зразок	Константи рівняння БЕТ		a_{∞} , ммоль/ г	Q_1 , Дж/моль	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	
	a_m , ммоль/г	C				$a=1,5$ ммоль/г	$a=3,0$ ммоль/г
П-Кл	1,53	133,40	3,30	12090	100	0,13	0,84
3Н-Кл-0,5	2,04	10,50	5,67	5860	133	0,05	0,24
3Н-Кл-1	3,03	18,22	4,16	7220	197	0,06	0,55
3Н-Кл-3	3,18	15,79	4,06	6880	207	0,06	0,66
3Н-Кл-6	3,25	14,57	4,24	6720	211	0,06	0,66
3Н-Кл-9	3,35	12,40	4,17	6290	218	0,06	0,63
Pd(II)-Cu(II)/П-Кл	1,41	65,74	4,19	10740	91	0,10	0,78
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5	2,06	10,40	6,80	5840	134	0,04	0,22
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-1	1,72	54,29	6,86	9890	112	0,08	0,51
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-3	1,78	35,10	4,76	8830	116	0,08	0,60
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-6	1,76	34,59	5,70	8660	115	0,08	0,51
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-9	1,86	31,26	5,68	8550	122	0,08	0,46

За рахунок додаткової гідратації катіонів Pd(II) та Cu(II) зразки характеризуються більшими значеннями a_{∞} . Зразки каталітичних композицій, крім Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5, майже вдвічі знижують $S_{\text{пит}}$ по відношенню до кожного з носіїв. Для двох серій зразків з використанням отриманих ізотерм адсорбції парів води визначено термодинамічну активність адсорбованої води ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) за умови,

що величин адсорбції є близькими до величини ємності моношару. Видно, що активність води по відношенню до П-Кл знижується для зразків як ЗН-Кл-т, так і Pd(II)-Cu(II)-композицій. Найменші значення a_{H_2O} спостерігаються у зразків ЗН-Кл-0,5 та Pd(II)-Cu(II)/ЗН-Кл-0,5.

3.2.1.5. Термохімічні властивості

З результатів термогравіметричного аналізу видно, що тривалість кислотної обробки зразків та закріплення сполук Pd(II) і Cu(II) не впливають на механізм дегідратації кліноптилоліту, яка характеризується лише одним ендоефектом в області 100-150 °С за рахунок втрати фізично адсорбованої води. Модифікація поверхні кліноптилоліту шляхом кислотної обробки та закріпленням Pd(II) та Cu(II) викликає наступні зміни термохімічних властивостей зразків. Для кислотно модифікованих носіїв ЗН-Кл-т зі збільшенням тривалості обробки температура максимуму T_M по відношенню до П-Кл зростає (максимально на 50 °С для зразка ЗН-Кл-1 (рис.3.12)).

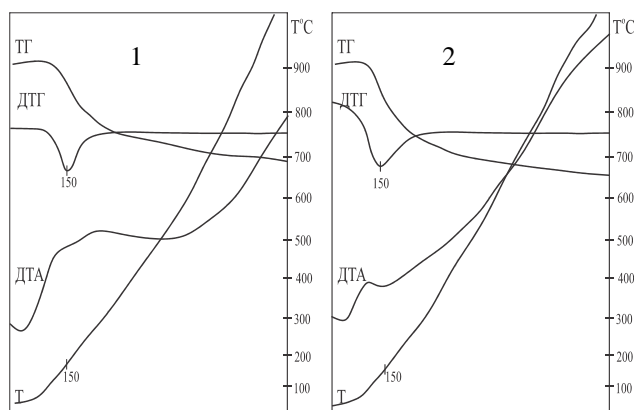


Рис.3.12. Дериватограми зразків кислотно модифікованого кліноптилоліту ЗН-Кл-1 (1) та купрум-паладієвого каталізатора Pd(II)-Cu(II)/ЗН-Кл-1 (2).

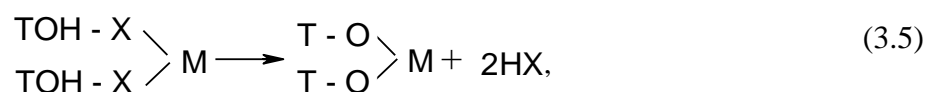
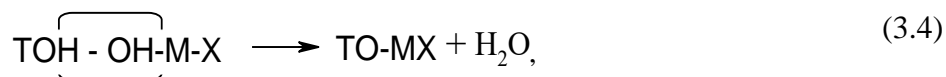
За даними втрати маси можна зробити висновок, що зразок ЗН-Кл-0,5 характеризується найбільшим ступенем гідратації поверхні, що також узгоджується з даними з адсорбції парів води (див. рис.3.11, табл.3.12) – найбільше значення максимальної адсорбції a_{∞} . Зі збільшенням тривалості обробки зразків нітратною кислотою ступінь гідратації поверхні убуває, що обумовлене зменшенням вмісту алюмінію в зразках. Аналогічний ефект спостерігали в роботах [13,105]. Цим, очевидно, пояснюється і менший вміст поверхневих ОН-груп по відношенню до зразка П-Кл. Залишковий питомий вміст води ($m_{\text{пит}}$) в зразках ЗН-Кл-т залежить від тривалості кислотної обробки та

температури ендоефекту. Найбільше значення $m_{\text{пит}} = 3,3$ ммоль/г для зразків 3Н-Кл-0,5 та 3Н-Кл-1.

Таблиця 3.13. – Результати термогравіметричного аналізу зразків П-Кл, 3Н-Кл-т та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Зразок	Т _м , °C	Абсолютна втрата маси, %				m _{пит} , ммоль/г	C _{ОН} , ммоль/г
		25-110 °C	25-300 °C	25-1000 °C	300- 1000 °C		
П-Кл	100	2,4	7,2	12,0	4,8	2,7	5,3
3Н-Кл-0,5	110	3,6	9,6	13,2	3,6	3,3	4,0
3Н-Кл-1	150	1,2	7,2	10,0	2,8	3,3	3,1
3Н-Кл-3	120	2,8	8,0	10,0	2,0	2,4	4,4
3Н-Кл-6	120	2,4	8,0	11,2	3,2	3,1	3,6
3Н-Кл-9	120	2,4	7,2	9,6	2,4	2,7	2,7
Pd(II)-Cu(II)/П-Кл	120	2,0	7,6	11,2	3,6	3,1	4,0
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5	120	3,2	8,8	12,0	3,2	3,1	3,6
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-1	150	2,8	8,4	12,0	3,6	3,1	4,0
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-3	120	2,0	8,0	11,2	3,2	3,3	3,6
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-6	120	2,0	7,2	10,8	3,6	2,9	4,0
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-9	120	2,4	7,2	10,4	3,2	2,7	3,6

Для зразків Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-т отримано наступні результати. По відношенню до зразка П-Кл значення Т_м зростають та найбільше значення (150 °C) у разі Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-1; по відношенню до кожного носія температура максимуму для зразків Pd(II)-Cu(II)-композицій не змінюється; вміст поверхневих ОН-груп в купрум-паладієвих композиціях змінюється нерегулярно в межах 3,6-4,0 ммоль/г; абсолютна втрата маси для композицій, крім Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5, є вищою ніж для відповідних носіїв. На нашу думку, додаткову втрату маси обумовлено перебігом наступних реакцій:

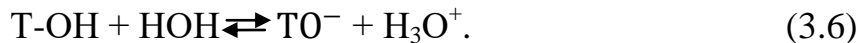


де М = Pd(II), Cu(II); X = Cl⁻.

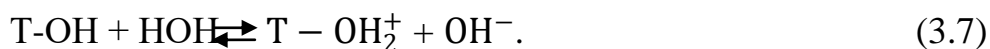
Запропонована схема поверхневих реакцій за участю металокомплексних сполук при високих температурах не суперечить літературним даним [38,39]. Зіставлення значень ємності моношару зразків (a_m) (табл.3.12) і питомого вмісту води ($m_{\text{пит}}$), розрахованого за результатами ТГА (табл. 3.13), приводить до висновку, що після сушіння зразків при 110 °С майже у всіх випадках $m_{\text{пит}} > a_m$.

3.2.1.6. Протолітичні властивості

Внаслідок кислотної активації кліноптилоліт переходить у Н-форму з утворенням ОН-груп, як кінцевих (Si-OH, Al-OH), так і місткових Al-OH-Si-груп, кислотність яких є різною і залежить від співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, перебування ОН-груп на поверхні або усередині каналів цеоліту. Дані щодо дослідження суспензійного ефекту (табл. 3.13) вказують на те, що у водному середовищі кислотного модифіковані зразки кліноптилоліту посиляють у розчин йони гідроксонію, у результаті чого рН суспензії знижується не тільки за рахунок реакції (3.3), але і в результаті кислотної дисоціації поверхневих ОН-груп:



Найбільш кислою є суспензія 3Н-Кл-0,5 (рН=4,13). Далі, зі зростанням часу контакту $\tau \geq 1$ рН суспензії дещо зростає і проходить через максимум при $\tau=3$, що вказує на складний перебіг протолітичних реакцій за участю поверхневих ОН-груп носія (3.6), (3.7):



Таблиця 3.14. – Характеристики кислотності поверхні зразків П-Кл і кислотного-модифікованого кліноптилоліту (3Н-Кл- τ)

Зразок	pH_0	$\text{pH}_{\text{ст}}$	ΔpH_c
П-Кл	6,65	7,95	1,30
3Н-Кл-0,5	4,38	4,13	-0,25
3Н-Кл-1	4,72	4,40	-0,30
3Н-Кл-3	5,20	4,80	-0,40
3Н-Кл-6	5,00	4,50	-0,50
3Н-Кл-9	5,00	4,50	-0,50

3.2.2. Кінетика окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності купрум-паладієвих комплексів, закріплених на зразках П-Кл та ЗН-Кл-τ

На рис. 3.13 представлені кінетичні криві окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності купрум-паладієвих комплексів, закріплених на П-Кл та ЗН-Кл-τ. У тому випадку, коли як носій використовується природний кліноптилоліт, концентрація СО на виході з реактора швидко сягає початкову, кількість окисненого монооксиду карбону є мінімальною, а стехіометричний коефіцієнт $n < 1$ (табл.3.15). Із застосуванням кислотного модифікованих носіїв ЗН-Кл-τ кінетика каталітичного окиснення СО киснем різко змінюється: протягом 20 хв кінцева концентрація СО зменшується, а потім тривалий час залишається сталою.

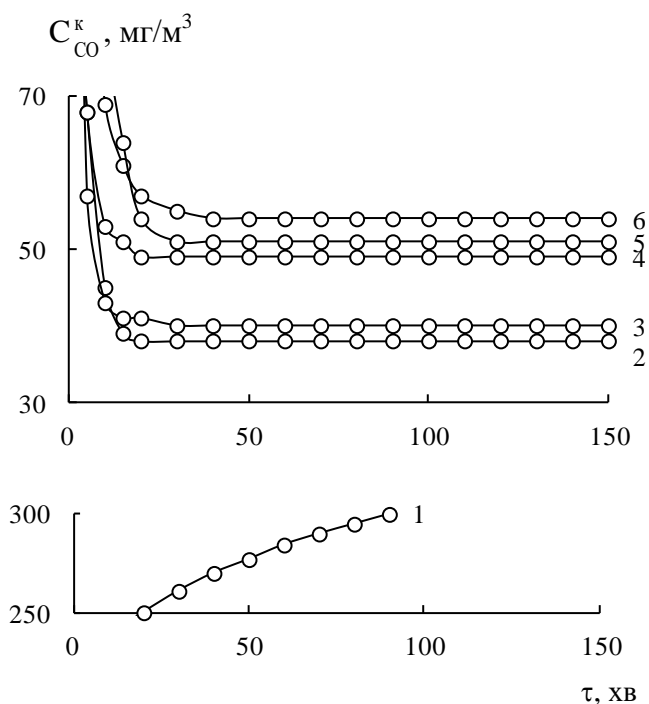


Рис.3.13. Зміна C_{CO}^k у часі в реакції окиснення СО киснем у присутності композицій Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S}

\bar{S} : 1–П-Кл; 2–ЗН-Кл-0,5; 3–ЗН-Кл-1; 4 –ЗН-Кл-3; 5–ЗН-Кл-6; 6–ЗН-Кл-9.

($C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

Залежно від тривалості кислотного-термального обробки ступінь перетворення СО становить 82 – 87%, стехіометричний коефіцієнт $n > 4$. У режимі стаціонарного окиснення СО найкращий каталітичний ефект досягається, коли як носій використовуються ЗН-Кл-0,5 і ЗН-Кл-1. Зі зростанням часу обробки кліноптилоліту $\tau \geq 3$ помітно збільшується концентрація СО як на початку реакції, так і в стаціонарному режимі.

Таблиця 3.15. – Вплив тривалості попередньої кислотної активації кліноптилоліту на кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення монооксиду карбону киснем в присутності композицій $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$

$$(C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г })$$

Носій (\bar{S})	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^k , мг/м ³	$\eta_{ст}$, %	k_I , с ⁻¹	$Q_{експ} \cdot 10^4$, моль СО	n
	$W_{п}$	$W_{ст}$					
П-Кл	4,50	-	300	0	-	0,78	0,3
3Н-Кл-0,5	13,92	15,72	38	87,3	3,47	13,4	4,9
3Н-Кл-1	13,08	15,60	40	86,6	3,39	13,3	4,9
3Н-Кл-3	13,32	15,06	49	84,0	3,04	12,9	4,7
3Н-Кл-6	11,04	14,94	51	83,0	2,98	12,7	4,7
3Н-Кл-9	12,18	14,76	54	82,0	2,88	12,6	4,6

Таким чином, дослідження структурних, структурно-адсорбційних та фізико-хімічних властивостей кислотно-модифікованих зразків кліноптилоліту за умови різного часу контакту 3М HNO_3 зі зразками, а також тестування композицій $Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-т$ показали, що оптимальним часом контакту є 0,5 год. За цих умов для зразків 3Н-Кл-0,5 і $Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5$ досягнуто суттєвих змін властивостей:

- найбільше зниження відносної кристалічності для носія – 84%, для композиції – 56%;
- найбільше збурення водневих зв'язків – високочастотний зсув смуги валентних коливань ОН-групи в асоційованих молекулах води становить $\Delta\nu=+29 \text{ см}^{-1}$ для 3Н-Кл-0,5, низькочастотний $\Delta\nu=-50 \text{ см}^{-1}$ для композиції $Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5$;
- найбільший ступінь деалюмінування кліноптилоліту (найбільш високочастотний зсув $\Delta\nu=+18 \text{ см}^{-1}$ смуг поглинання асиметричних валентних коливань каркасної структурної групи Si-O-Al);
- найменший залишковий питомий вміст води після сушіння при 110 °С;
- після закріплення сполук $Pd(II)$ і $Cu(II)$ величина $S_{пит}$ майже не змінюється;

- найменші значення рН суспензії (4,13) та термодинамічної активності води;
- найвища каталітична активність купрум-паладієвих комплексів в реакції окиснення СО.

3.2.3 Кінетика окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності купрум-паладієвих комплексів, закріплених на носії 3Н-Кл-0,5

Вплив концентрації Pd(II). Літературні данні [38,54,55] свідчать про те, що помітна швидкість окиснення СО киснем спостерігається тільки у випадку спільної присутності Pd(II) і Cu(II) і залежить від їх співвідношення та природи лігандів в координаційній сфері. На рис. 3.14 представлені залежності C_{CO}^k - τ за умови варіювання вмісту Pd(II) від $0,15 \cdot 10^{-5}$ до $3,05 \cdot 10^{-5}$ моль/г у складі композиції $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr/3Н-Кл-0,5}$.

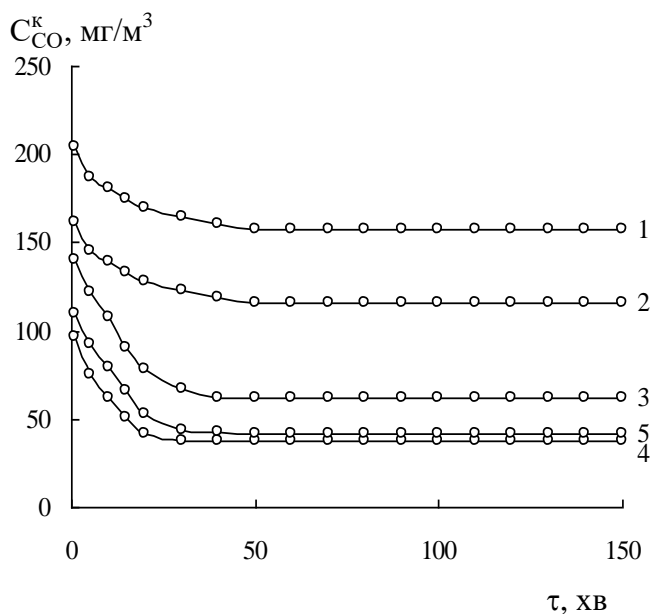


Рис. 3.14. Зміна C_{CO}^k у часі в реакції окиснення СО киснем при різному вмісті паладію(II) у зразках $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr/3Н-Кл-0,5}$

$C_{\text{Pd(II)}} \cdot 10^5$, моль/г: 1 – 0,15; 2 – 0,68; 3 – 1,36; 4 – 2,72; 5 – 3,05

($C_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KBr}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

Коли паладій(II) відсутній, монооксид карбону не окиснюється киснем (на рис. 3.14 не показано). Звертає на себе увагу те, що навіть при $C_{\text{Pd(II)}} = 0,15 \cdot 10^{-5}$ моль/г встановлюється стаціонарний режим реакції зі ступенем перетворення СО $\eta=47\%$; число каталітичних циклів, розрахованих на вміст Pd(II), дорівнює 51 (табл. 3.16).

Таблиця 3.16. – Вплив концентрації паладію(II) у складі $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3H-Кл-0,5$ на кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення СО киснем

$$(C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/Г})$$

$C_{Pd(II)} \cdot 10^5$, моль/Г	$W \cdot 10^9$, моль/(Г·с)		C_{CO}^k , мг/м ³	$\eta_{ст}$, %	k_I , с ⁻¹	$Q_{досл.} \cdot 10^4$, моль СО	n
	W_{II}	$W_{ст}$					
0,15	6,8	8,5	158	47	1,08	7,6	50,7
0,68	9,3	11,0	116	61	1,59	9,3	13,7
1,36	10,7	14,3	62	79	1,07	12,0	8,8
2,72	13,5	15,7	38	87	3,47	13,4	4,9
3,05	12,5	15,5	42	86	3,30	13,1	4,3

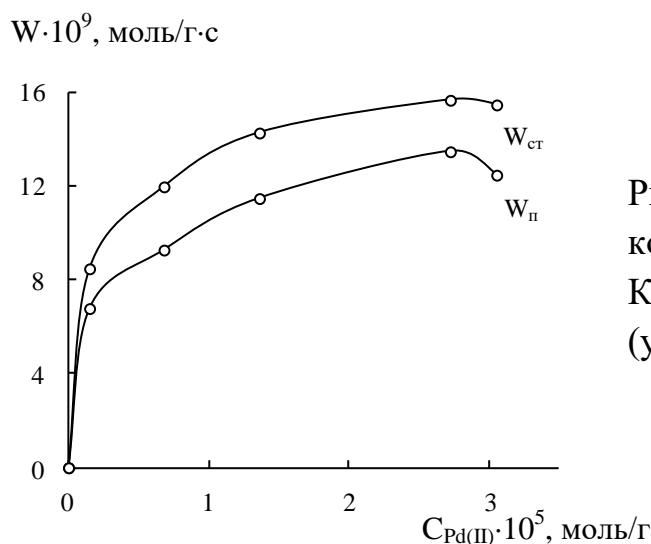


Рис.3.15. Залежність W_{II} та $W_{ст}$ від концентрації паладію(II) у зразках $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3H-Кл-0,5$ (умови табл. 3.16)

Залежності W_{II} ($W_{ст}$) = $f(C_{Pd(II)})$ (рис.3.15) демонструють складний порядок реакції відносно паладію(II), що може свідчити про формування поверхневих купрум-паладієвих комплексів (розділ 5.).

Вплив концентрації $Cu(II)$. Купрум(II) виконує роль співкаталізатора (протора) у складних системах, що містять $Pd(II)$, і застосовуються для окиснення монооксиду карбону киснем. Природа прекурсора купруму(II) суттєво впливає на швидкість окиснення СО. У цій серії дослідів вивчено вплив $C_{Cu(NO_3)_2}$ на кінетику окиснення монооксиду карбону в присутності композиції $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3H-Кл-0,5$ (рис.3.16). При вмісті у складі композиції нітрату

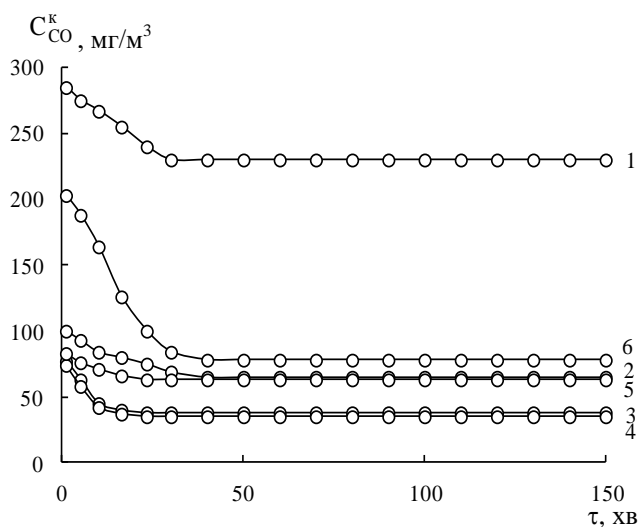


Рис. 3.16. Зміна C_{CO}^k у часі в реакції окиснення СО киснем при різному вмісті нітрату купруму(II) у зразках $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3H-Kл-0,5$
 $C_{Cu(II)} \cdot 10^5$, моль/г: 1 – 1,2; 2 – 2,9; 3 – 5,9; 4 – 11,7; 5 – 17,0; 6 – 23,4
 $(C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

купруму(II) від $1,2 \cdot 10^{-5}$ до $23,4 \cdot 10^{-5}$ моль/г окиснення СО киснем здійснюється в стаціонарному режимі. За умови $C_{Cu(NO_3)_2} > 1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/г різко зменшується кінцева концентрація СО на початку досліду та в стаціонарному режимі – швидкості реакції W_p , $W_{ст}$ різко зростають (табл. 3.17). Однак при $C_{Cu(NO_3)_2} \geq 11,7 \cdot 10^{-5}$ моль/г швидкості реакції на початку, а також у стаціонарному режимі знижуються. Профіль початкових ділянок кінетичних кривих (рис.3.16), а також характер залежностей $W=f(C_{Cu(II)})$ (рис.3.17) вказують на складний механізм дії комплексів купруму(II) у процесах формування проміжних комплексів з паладієм(II), утворення яких є необхідним для досягнення стаціонарного окиснення СО.

Таблиця 3.17. – Вплив концентрації Cu(II) у складі композиції $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3H-Kл-0,5$ на кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення СО киснем

$$(C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г})$$

$C_{Cu(II)} \cdot 10^5$, моль/г	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^k , мг/м³	$\eta_{ст}$, %	k_I , с ⁻¹	$Q_{досл} \cdot 10^4$, моль СО	n
	W_p	$W_{ст}$					
1,2	1,5	4,2	230	23,3	0,45	3,45	2,9
2,9	12,4	14,1	65	78,3	2,57	12,0	4,1
5,9	15,0	15,7	38	87,3	3,47	13,4	2,3
11,7	14,5	15,9	35	88,3	3,61	13,6	1,2
17,0	13,4	14,2	63	79,0	2,62	12,2	0,7
23,4	6,7	13,3	78	74,0	2,26	11,1	0,5

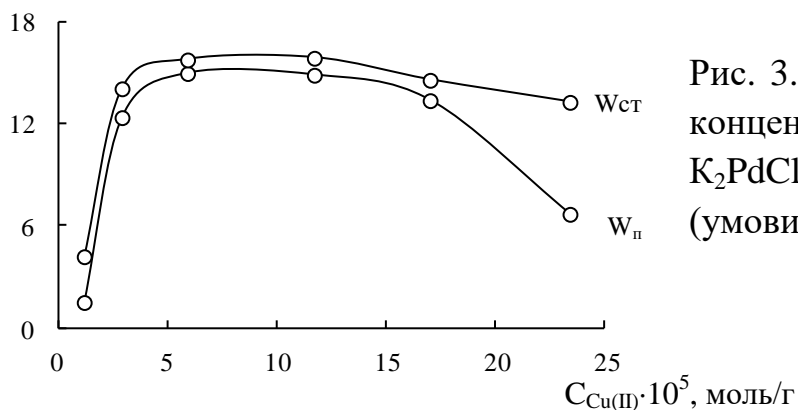
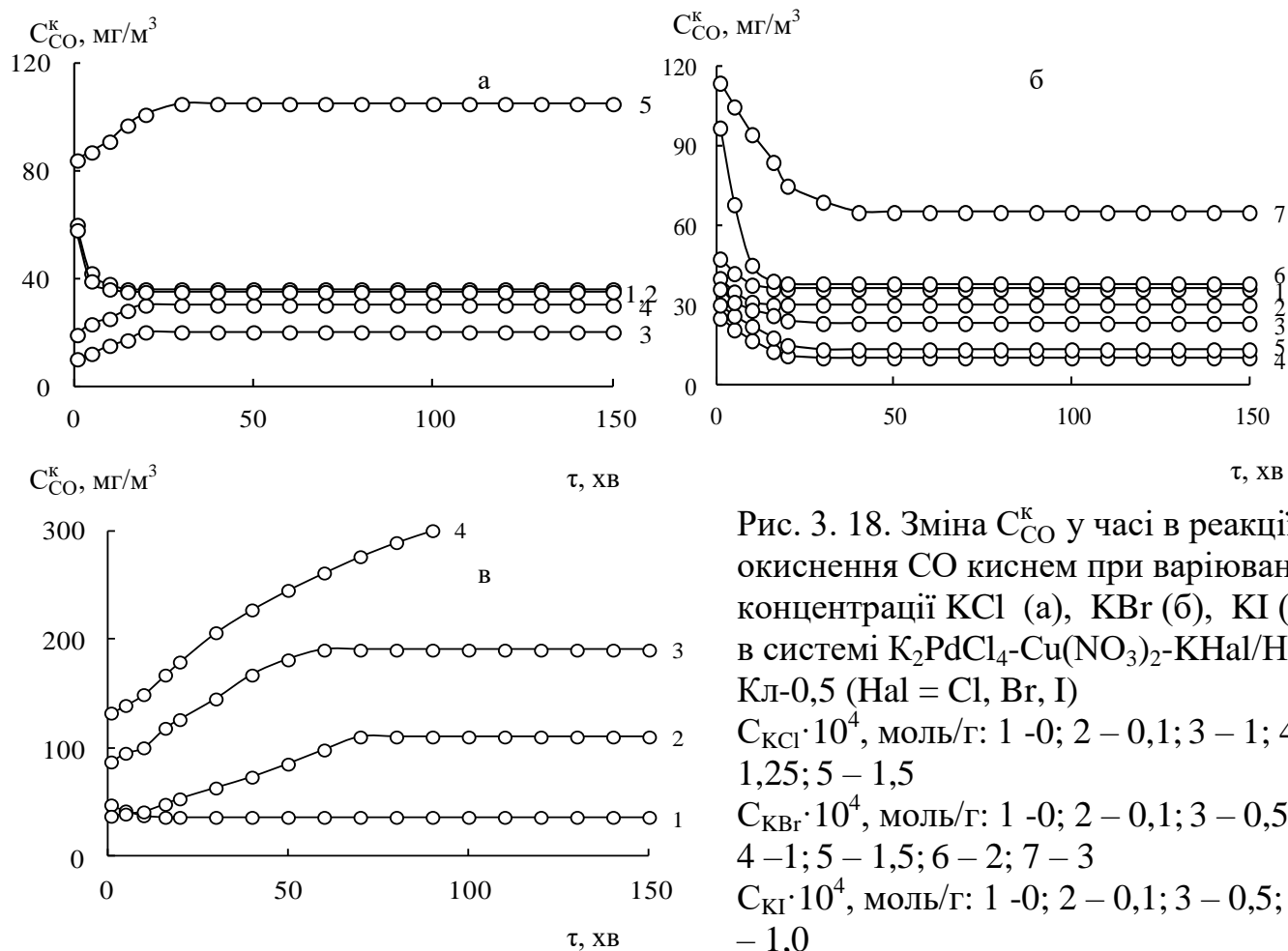
$W \cdot 10^9, \text{ моль/г} \cdot \text{с}$


Рис. 3.17. Залежність $W_{\text{ст}}$ та $W_{\text{п}}$ від концентрації Cu(II) у зразках $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr/3H-Кл-0,5}$ (умови табл.3.17)

Вплив концентрації галогенід-іонів. Галогенід-іони (Cl^- , Br^- , I^-) суттєво впливають на швидкість відновлення Pd(II) монооксидом карбону в розчинах [181,182]. Максимальну активність виявляють бромідні комплекси паладію(II) [181]. У біметальних купрум-паладієвих композиціях галогенід-іони формують координаційну сферу як Pd(II) , так і Cu(II) . Оскільки галогенідні комплекси паладію(II) мають у багато разів більші константи стійкості, ніж купрум(II) (табл.1.9), то за умов низьких концентрацій галогенід-іонів ($10^{-5}\text{-}10^{-4}$ моль/г) можна прийняти, що з варіюванням концентрації галогенід-іонів буде змінюватися переважно склад координаційної сфери паладію(II).

На рис.3.18 представлено кінетичні криві, отримані при окисненні CO киснем в присутності композиції $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KHal/3H-Кл-0,5}$ з різним вмістом KCl(a) , KBr(б) і KI(в) . Кінетичні та стехіометричні параметри реакції узагальнено в табл.3.18. Отримані результати показали, що природа галогенід-іону значно впливає на кінетику реакції окиснення CO. Якщо в присутності Cl^- , Br^- -іонів в межах варіювання їхніх концентрацій зберігається стаціонарний режим, то в присутності I^- -іонів при $C_{\text{KI}}=1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г реакція перебігає без встановлення стаціонарного режиму, хоча наприкінці досліду коефіцієнт $n=2$. Залежності $W_{\text{ст}}=f(C_{\text{KHal}})$ (рис. 3.19) також відрізняються: у разі Cl^- , Br^- -іонів вони проходять через максимум, а йодид-іони гальмують реакцію. В присутності бромід-іонів досягається найвищий ступінь перетворення CO (97%), при якій $C_{\text{CO}}^{\text{к}}=10 \text{ мг/м}^3$, що є меншим за ГПК_{CO} .



Таблиця 3.18. – Вплив концентрації галогенід-іонів у складі композиції K_2PdCl_4 - $Cu(NO_3)_2$ -KHal/3H-Кл-0,5 на кінетичні і стехіометричні параметри реакції окиснення монооксиду карбону киснем

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

$C_{KHal} \cdot 10^4$, МОЛЬ/Г	$W \cdot 10^9$, МОЛЬ/(Г·С)		C_{CO}^K , МГ/М ³	η_{CT} , %	k_L , С ⁻¹	$Q_{ДОСЛ} \cdot 10^4$, МОЛЬ СО	n
	W_{II}	W_{CT}					
KHal = KCl							
0	15,5	15,8	36	88	3,56	13,6	5,0
0,1	15,7	16,0	34	89	3,65	13,7	5,0
1,0	17,3	16,8	20	93	4,55	14,4	5,3
1,25	16,6	16,2	30	90	3,86	13,9	5,1
1,5	12,8	11,7	105	65	1,76	10,1	3,7
KHal = KBr							
0	15,5	15,8	36	88	3,56	13,6	5,0
0,1	15,9	16,2	30	90	3,86	13,9	5,1

Продовження табл.3.18							
0,5	16,1	16,6	23	92	4,37	14,2	5,2
1,0	16,7	17,4	10	97	5,71	14,9	5,5
1,5	16,4	17,2	13	96	5,27	14,7	5,4
2,0	16,4	15,7	38	87	3,47	13,4	4,9
3,0	13,9	14,1	65	78	1,53	11,9	4,4
KHal = KI							
0	15,5	15,8	36	88	3,56	13,6	5,0
0,1	15,7	11,4	110	63	1,69	10,2	3,8
0,5	12,3	6,6	190	37	0,77	6,4	2,4
1,0	9,7	-	300	-	-	5,5	2,0

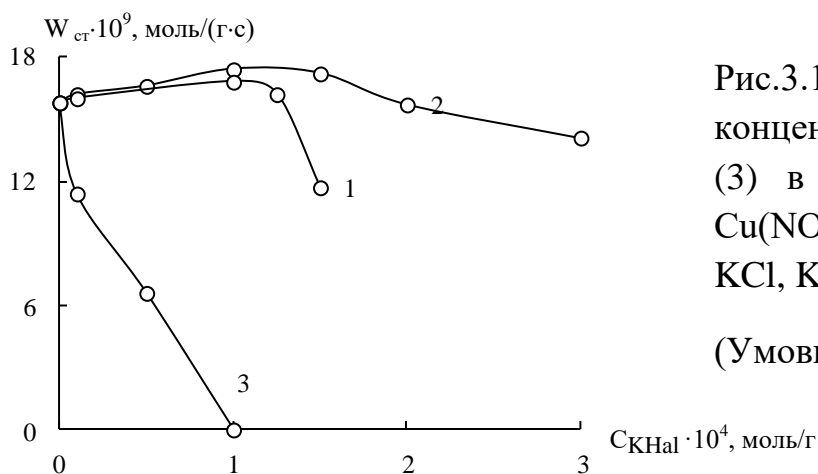


Рис.3.19. Залежність $W_{ст}$ від концентрації KCl (1), KBr (2), KI (3) в складі композиції K_2PdCl_4 - $Cu(NO_3)_2$ -KHal/H-Kл-0,5 (KHal = KCl, KBr, KI)

(Умови табл.3.18)

Таким чином, каталітична активність купрум-паладієвих композицій залежно від галогенід-іонів в координаційній сфері Pd(II) убиває в послідовності $Br^- > Cl^- > I^-$.

3.3. Вплив концентрації нітратної кислоти на фізико-хімічні, структурно-адсорбційні характеристики кліноптилоліту та активність Pd(II)–Cu(II)–композицій на його основі в реакції окиснення CO киснем

Попередніми дослідженнями (розділ 3.2) встановлено, що при кислотному термальному модифікуванні зразків кліноптилоліту оптимальний час контакту з 3М HNO_3 становить 0,5 години. В цьому розділі узагальнено результати дослідження впливу концентрації нітратної кислоти в межах від 0,25 до 3 моль/л за умов часу контакту 0,5 год. на властивості зразків $\bar{X}H$ -Кл-0,5 та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі.

3.3.1 Фізико-хімічні та структурно-адсорбційні властивості кислотного модифікованого кліноптилоліту при різній концентрації нітратної кислоти

3.3.1.1. Фазовий склад

Дифрактограми кислотного-модифікованих зразків кліноптилоліту $\bar{X}H$ -Кл-0,5 ($\bar{X}=0,25; 0,5; 1; 3M HNO_3$) (рис. 3.20) свідчать про їх високий ступінь кристалічності. Розрахунки показали (табл. 3.19), що для фази кліноптилоліту величина I_R для носія, модифікованого 3М нітратною кислотою, зменшується до 84 %, у той час як інші зразки незначно підвищують свою кристалічність (0,5Н-Кл-0,5 і 1Н-Кл-0,5) або не змінюють її (0,25Н-Кл-0,5). Аналіз літературних даних показав, що залежно від походження кліноптилоліту та умов його модифікування кристалічність зразків змінюється різним чином. Так, за даними [23] кристалічність зразків 1НСІ-Кл та 2НСІ-Кл зменшується на 60% та 70% по відношенню до П-Кл. Автори [84] встановили, що у зразків 0,1НСІ-Кл та 0,5НСІ-Кл не змінилася кристалічність, а для зразків 1НСІ-Кл та 2НСІ-Кл вона зменшилася. Суттєве зниження кристалічності спостерігається для зразків 0,5НСІ-Кл (57%) та 1НСІ-Кл (45%) [100]. Зовсім незначно втратив кристалічність зразок 6НСІ-Кл (92%), який витримували 8 днів при кімнатній температурі [101].

Таблиця 3.19. – Рентгеноспектральні характеристики зразків П-Кл, $\bar{X}H$ -Кл-0,5 та Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{X}H$ -Кл-0,5

Зразок	d, Å (8,966)	I_N	d, Å (3,963)	I_N	d, Å (2,972)	I_N	I_R , %	D, нм
П-Кл	8,966	622	3,963	705	2,970	335	100	52,28
0,25Н-Кл-0,5	8,951	999	3,960	444	2,970	220	100	111,70
0,5Н-Кл-0,5	8,936	999	3,961	481	2,973	229	103	112,09
1Н-Кл-0,5	8,939	999	3,960	538	2,970	260	108	98,08
3Н-Кл-0,5	8,953	608	3,958	553	2,971	240	84	81,18
Pd(II)-Cu(II)/П-Кл	8,978	1000	3,959	385	2,974	212	96	112,09
Pd(II)-Cu(II)/0,25Н-Кл-0,5	8,941	999	3,961	524	2,972	262	107	112,10
Pd(II)-Cu(II)/0,5Н-Кл-0,5	8,953	945	3,962	543	2,974	262	102	113,37
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Кл-0,5	8,945	999	3,959	479	2,973	218	94	116,09
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5	8,961	378	3,966	285	2,978	122	56	78,47

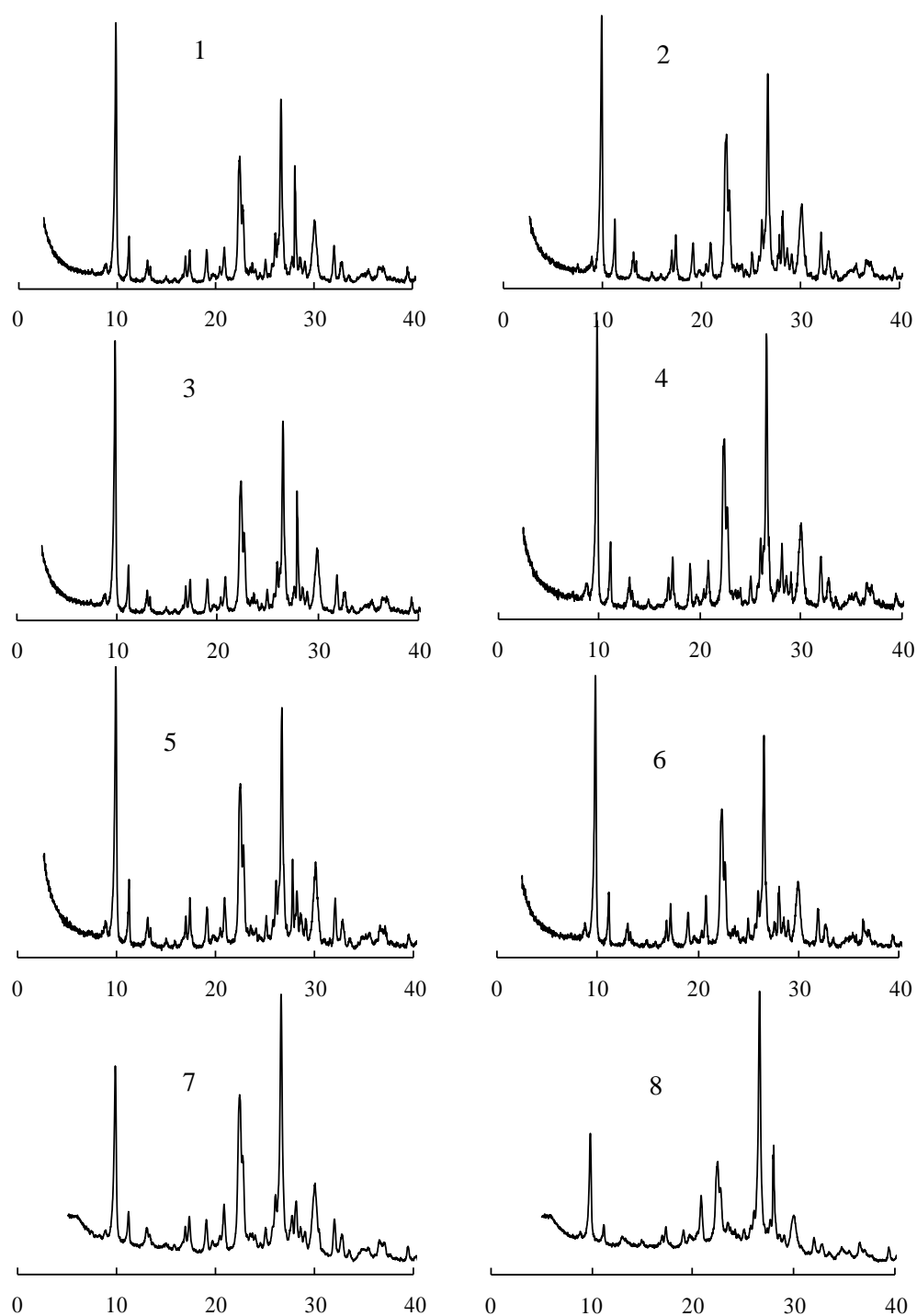


Рис.3.20. Дифрактограми зразків модифікованого кліноптилоліту: 1 – 0,25Н-Кл-0,5; 2 – Pd(II)-Cu(II)/0,25Н-Кл-0,5; 3 – 0,5Н-Кл-0,5; 4 – Pd(II)-Cu(II)/0,5Н-Кл-0,5; 5 – 1Н-Кл-0,5; 6 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Кл-0,5; 7 – 3Н-Кл-0,5; 8 – Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5

Таблиця 3.20. – Рентгеноспектральні характеристики першого базового відбиття зразків П-Кл, $\bar{X}H$ -Кл-0,5 та Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{X}H$ -Кл-0,5

Зразок	$2\theta, ^\circ$	$d, \text{\AA}$	$\Delta d_1, \text{\AA}$	$\Delta d_2, \text{\AA}$
П-Кл	9,865	8,966	0	0
0,25H-Кл-0,5	9,874	8,951	-0,015	-
0,5H-Кл-0,5	9,890	8,936	-0,030	-
1H-Кл-0,5	9,886	8,939	-0,027	-
3H-Кл-0,5	9,872	8,953	-0,013	-
Pd(II)-Cu(II)/П-Кл	9,851	8,971	-	+0,012
Pd(II)-Cu(II)/0,25H-Кл-0,5	9,884	8,941	-	-0,010
Pd(II)-Cu(II)/0,5H-Кл-0,5	9,871	8,953	-	+0,017
Pd(II)-Cu(II)/1H-Кл-0,5	9,880	8,945	-	+0,015
Pd(II)-Cu(II)/3H-Кл-0,5	9,863	8,961	-	+0,008

У разі композицій Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} по відношенню до кожного носія відносна кристалічність знижується та особливо є суттєвою для зразка Pd(II)-Cu(II)/3H-Кл-0,5 (56%) (дифрактограма 8 на рис.3.20), що може свідчити про деякі зміни в структурі кліноптилоліту. На дифрактограмах зразків каталізаторів відсутні додаткові рефлекси, які могли б вказувати на кристалічні фази солей Pd(II) і Cu(II), можливих оксидних (PdO, Cu₂O, CuO) і відновлених (Pd⁰, Cu⁰) форм.

Відомо, що чутливими до змін в структурі кліноптилоліту є перше базове відбиття, узагальнені результати для якого наведено в табл. 3.20. Видно, що величина Δd_1 для носіїв відносно П-Кл набуває від'ємних значень, що свідчить про стискування кристалічної комірки кислотно модифікованих зразків. Найбільше стискування спостерігається для зразків 0,5H-Кл-0,5 та 1H-Кл-0,5. Для зразків композицій, крім Pd(II)-Cu(II)/0,25H-Кл-0,5, Δd_2 набуває додатних значень, тобто відбувається розширення кристалічної комірки кліноптилоліту.

3.3.1.2. ІЧ-спектральні характеристики

На рис. 3.21 представлено ІЧ-спектри кислотно модифікованих зразків $\bar{X}H$ -Кл-0,5 (\bar{X} =0,25-3 М HNO₃) та купрум-паладієвих композицій на їхній основі. Результати інтерпретації спектрів наведено у табл. 3.21. У спектрах зразків $\bar{X}H$ -Кл-0,5 в області валентних $\nu(OH)$ та деформаційних $\delta(OH_2)$ коливань в молекулах

води зі зростанням \bar{X} спостерігається високочастотний зсув, що вказує на зміну властивостей кислотного модифікованих зразків кліноптилоліту. По відношенню до П-Кл місткова ОН-група у фрагменті Si-(ОН)-Al також зазнає високочастотного зсуву на 4-8 см^{-1} . В спектрах зразків Pd(II)-Cu(II)/ \bar{X} Н-Кл-0,5 відносно кожного носія відбувається низькочастотний зсув $\nu(\text{OH})$ (найбільше значення $\Delta\nu = -50 \text{ см}^{-1}$ спостерігається для зразка Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5). Смуга деформаційних коливань $\delta(\text{OH}_2)$ відносно кожного кислотного модифікованого носія майже не зазнає змін. Для носіїв найбільш широка та інтенсивна смуга спостерігається при 1064-1076 см^{-1} (рис.3.21). Її приписано асиметричним валентним коливанням зв'язку Si-O-Al; зі збільшенням концентрації нітратної кислоти спостерігається зсув цієї смуги у високочастотну область на 12 см^{-1} . Це свідчить про деалюмінівання носія.

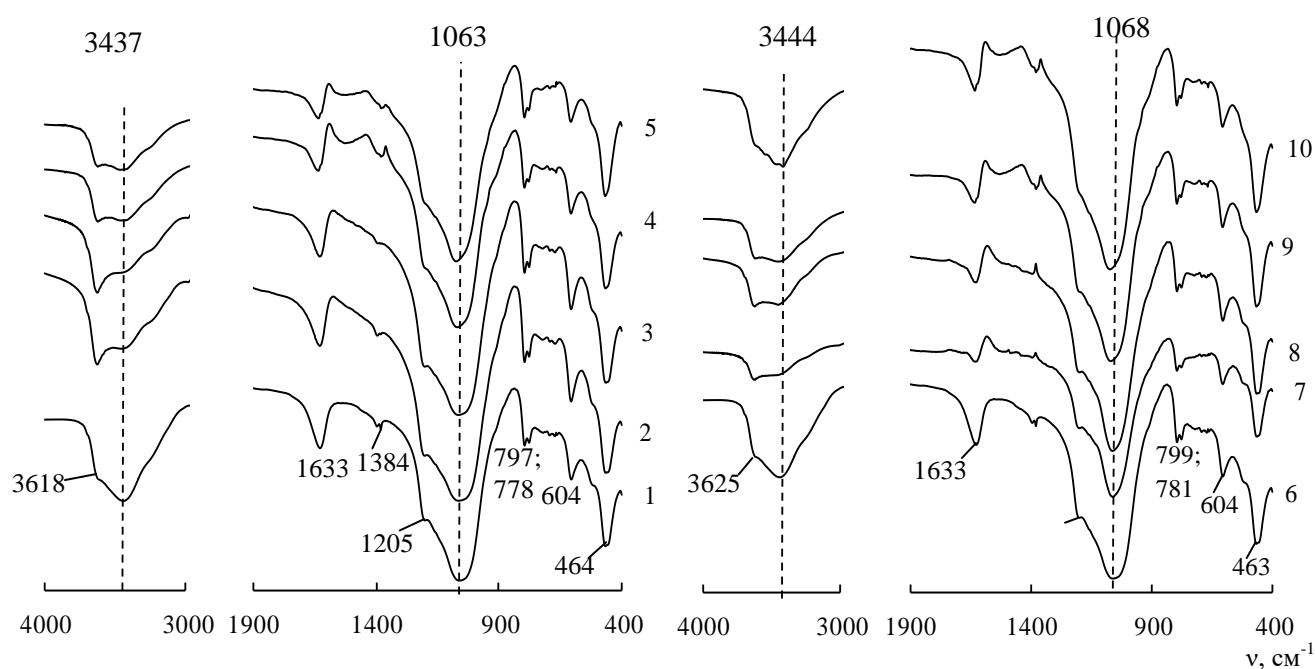


Рис.3.21. ІЧ-спектри носіїв \bar{X} Н-Кл-0,5 та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі: 1 – П-Кл; 2 – 0,25Н-Кл-0,5; 3 – 0,5Н-Кл-0,5; 4 – 1Н-Кл-0,5; 5 – 3Н-Кл-0,5; 6 – Pd(II)-Cu(II)/П-Кл; 7 – Pd(II)-Cu(II)/0,25Н-Кл-0,5; 8 – Pd(II)-Cu(II)/0,5Н-Кл-0,5; 9 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Кл-0,5; 10 – Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5

Таблиця 3.21. - Хвильові числа (см^{-1}) максимумів смуг поглинання в ІЧ-спектрах зразків П-Кл, $\bar{\text{X}}\text{H}$ -Кл-0,5 та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Зразок	$\nu(\text{OH})$	$\delta(\text{OH}_2)$	T-O-T (T=Si, Al)			Інші смуги
			ν_{ac}	$\nu_{\text{сим}}$	δ	
П-Кл	3618 пл 3437	1633	1064 1205 пл	797; 778	464	604; 1384
0,25H-Кл-0,5	3626 3455	1635	1066 1205 пл	797; 779	464	607; 1399
0,5H-Кл-0,5	3626 3455	1635	1067 1205 пл	797; 778	459	607; 1392
1H-Кл-0,5	3622 3456	1640	1072 1208 пл	798; 780	467	607; 1384
3H-Кл-0,5	3624; 3466	1639	1076 1204 пл	798; 780	467	608; 1383
Pd(II)-Cu(II)/П-Кл	3625 пл 3444	1633	1068 1204 пл	799; 781	463	604; 1387 пл
Pd(II)-Cu(II)/0,25H-Кл-0,5	3621 3446	1638	1064 1209 пл	797; 780	465	606; 1399
Pd(II)-Cu(II)/0,5H-Кл-0,5	3623 3451	1634	1067 1209 пл	797; 780	464	606; 1400
Pd(II)-Cu(II)/1H-Кл-0,5	3620 3446	1639	1072 1208 пл	798; 780	467	607; 1384
Pd(II)-Cu(II)/3H-Кл-0,5	3628 пл 3416	1638	1075 1209 пл	798; 780	467	607; 1384

В спектрах зразків Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{\text{X}}$ H-Кл-0,5 положення смуги Si-O-Al відносно кожного носія практично не змінюється, але зростання ν Si-O-Al, внаслідок втрати алюмінію структурним фрагментом Si-O-Al, зберігається.

3.3.1.3. Адсорбція парів води

На рис. 3.22 наведені ізотерми адсорбції-десорбції парів води зразками природного (1), кислотного-модифікованого кліноптилоліту $\bar{\text{X}}\text{H}$ -Кл-0,5 (2-5), а також композицій на їх основі (6-10). Ізотерми адсорбції парів води для досліджуваних зразків мають S-подібну форму із чітко вираженою петлею капілярно-конденсаційного гістерезису та подібні тим, що отримані для інших модифікованих форм кліноптилоліту (рис. 3.3, 3.12). Ізотерми проаналізовані за допомогою моделі полімолекулярної адсорбції Брунауера, Еммета, Теллера та лінійного рівняння БЕТ (2.2), яке з коефіцієнтом кореляції $R^2 = 0,98-0,99$ виконується до $P/P_s \approx 0,3$. Розраховані також Q_1 , $S_{\text{пит}}$ та визначено

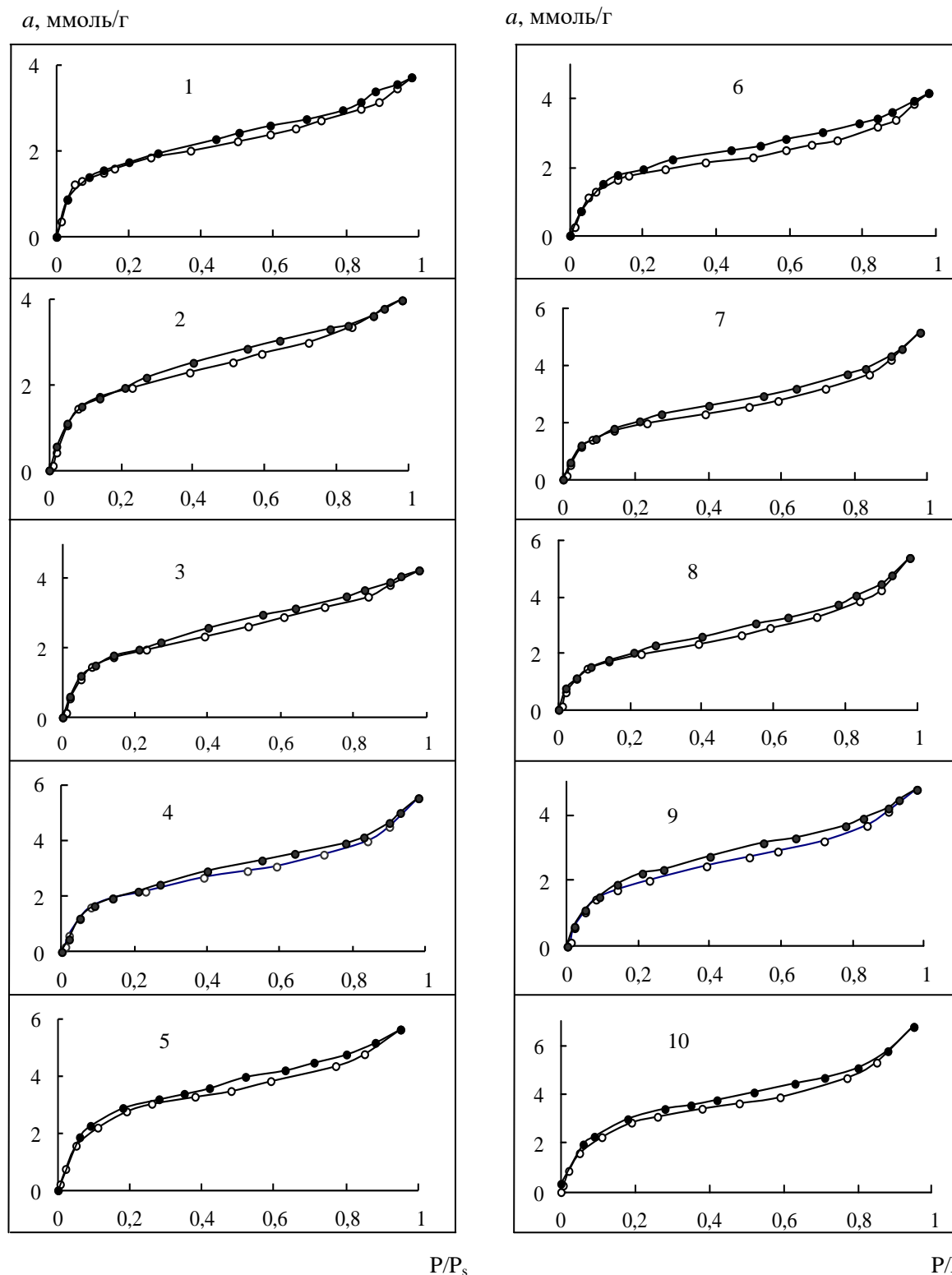


Рис. 3.22. Ізотерми адсорбції(○)-десорбції(●) парів води зразками природного і модифікованого кліноптилоліту: 1- П-Кл; 2- 0,25Н-Кл-0,5 ; 3- 0,5Н-Кл-0,5; 4- 1Н-Кл-0,5; 5- 3Н-Кл-0,5; 6 - Pd(II)-Cu(II)/П-Кл; 7 - Pd(II)-Cu(II)/0,25Н-Кл-0,5; 8 - Pd(II)-Cu(II)/0,5Н-Кл-0,5; 9 - Pd(II)-Cu(II)/1Н-Кл-0,5; 10 - Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5

термодинамічну активність води при двох значеннях величини адсорбції. На підставі аналізу результатів, узагальнених у табл. 3.22, зроблені наступні

висновки. Для зразків \bar{X} Н-Кл-0,5 зі збільшенням C_{HNO_3} величина ємності моношару зростає і мало змінюється після нанесення комплексів Pd(II) і Cu(II). Величина максимальної адсорбції зростає як для вихідних носіїв, так і для купрум-паладієвих композицій на їх основі. Параметр C (Q_1) по відношенню до П-Кл помітно зменшується, як для зразків \bar{X} Н-Кл-0,5, так і композицій Pd(II)-Cu(II)/ \bar{X} Н-Кл-0,5, що свідчить про зменшення енергії взаємодії молекул води з поверхнею адсорбенту. Зі збільшенням концентрації нітратної кислоти $S_{пит}$ для носіїв зростає, а у разі композицій по відношенню до носія – майже не змінюється. Кислотно-термальне модифікування впливає на термодинамічну активність води a_{H_2O} . При значеннях величини адсорбції 1,5 та 3,0 ммоль/г найбільше зниження активності води встановлено для зразків 3Н-Кл-0,5 та Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5.

Таблиця 3.22. – Структурно-адсорбційні характеристики зразків П-Кл, \bar{X} Н-Кл-0,5 та Pd(II)-Cu(II)/ \bar{X} Н-Кл-0,5

Зразок	Константи рівняння БЕТ		a_∞ , ммоль/г	Q_1 , Дж/моль	$S_{пит}$, м ² /г	a_{H_2O}	
	a_m , ммоль/г	C				$a=1,5$ ммоль/г	$a=3,0$ ммоль/г
П-Кл	1,53	133,4	3,30	12090	100	0,10	0,84
0,25Н-Кл-0,5	1,72	26,3	4,00	8010	110	0,08	0,72
0,5Н-Кл-0,5	1,72	26,3	4,25	8100	112	0,08	0,64
1Н-Кл-0,5	1,89	29,1	5,53	8350	123	0,06	0,56
3Н-Кл-0,5	2,04	10,5	5,67	5860	133	0,05	0,24
Pd(II)-Cu(II)/0,25Н-Кл-0,5	1,70	29,9	4,77	8390	110	0,09	0,66
Pd(II)-Cu(II)/0,5Н-Кл-0,5	1,70	31,7	5,40	8560	110	0,09	0,62
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Кл-0,5	1,78	25,4	5,18	8000	115	0,09	0,62
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5	2,06	10,4	6,80	5840	134	0,04	0,22

3.3.1.4. Термохімічні властивості

Дані про термодесорбцію води кліноптилолітом є важливими для оптимізації умов отримання та застосування закріплених металокомплексних

сполук, оскільки вміст води в зразках суттєво впливає на їхню активність. Для кислотно-модифікованих зразків $\bar{\text{XН-Кл-0,5}}$, як і для природного кліноптилоліту та каталітичних композицій, виявлено тільки один ендоефект (рис. 3.23), температура максимуму якого по відношенню до П-Кл змінюється на 10-20 °С нерегулярно. Крім загальної втрати маси зразками, що становить 10-13 %, розраховано втрату маси за рахунок дегідратації в інтервалах 25-110 °С і 25-300°С, що дозволило визначити залишковий питомий вміст води ($m_{\text{пит}}$, ммоль/г) у зразках після їх сушіння при 110 °С. Видно, що в зразках $\bar{\text{XН-Кл-0,5}}$ зі збільшенням концентрації HNO_3 залишковий питомий вміст води змінюється несуттєво і є меншим, ніж у разі П-Кл.

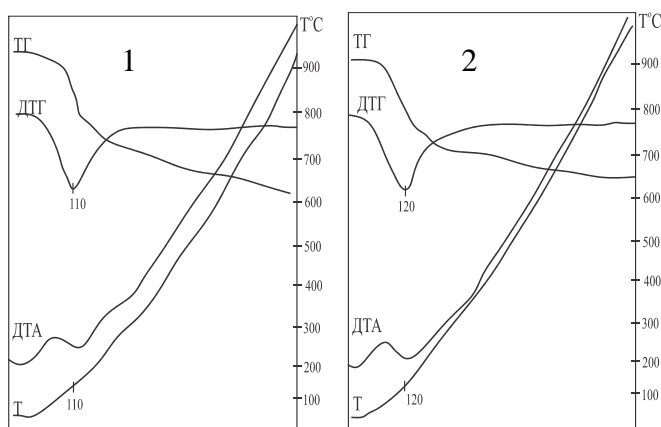


Рис.3.23. Дериватограми зразків кислотно-модифікованого кліноптилоліту 3Н-Кл-0,5 (1) та каталізатора Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5 (2)

Таблиця 3.23. – Результати термогравіметричного аналізу зразків П-Кл, $\bar{\text{XН-Кл-0,5}}$ та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Зразок	T_M	Абсолютна втрата маси, %				$m_{\text{пит}}$, ммоль/г	$C_{\text{ОН}}$, ммоль/г
		25-110°С	25-300°С	25-1000°С	300-1000 °С		
П-Кл	100	2,4	7,2	12,0	4,8	2,7	5,3
0,25Н-Кл-0,5	120	1,4	6,6	10,0	3,4	1,9	3,8
0,5Н-Кл-0,5	100	2,2	7,0	10,4	3,4	1,9	3,8
1Н-Кл-0,5	100	3,2	8,2	12,0	3,8	2,1	4,2
3Н-Кл-0,5	110	3,6	9,6	13,2	3,6	2,0	4,0
Pd(II)-Cu(II)/П-Кл	120	2,0	7,6	11,2	3,6	3,1	4,0
Pd(II)-Cu(II)/0,25Н-Кл-0,5	110	3,0	8,4	12,4	4	3,0	4,4
Pd(II)-Cu(II)/0,5Н-Кл-0,5	100	3,0	8,2	13,2	5	2,9	5,6
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Кл-0,5	120	3,0	8,6	12,8	4,2	3,1	4,7
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5	120	3,2	8.8	12.0	3,2	3,1	3,6

В зразках Pd(II)-Cu(II)/ \bar{X} H-Кл-0,5 через гідратацію катіонів, $m_{\text{пит}}$ збільшується по відношенню до кожного носія, крім 3Н-Кл-0,5. Вміст поверхневих ОН-груп по відношенню до П-Кл в зразках \bar{X} H-Кл-0,5 зменшується, а в купрум-паладієвих композиціях, по відношенню до кожного носія, крім П-Кл і 3Н-Кл-0,5 - збільшується.

3.3.1.5. Протолітичні властивості

В результаті кислотного модифікування кліноптілоліту відбуваються суттєві зміни його протолітичних властивостей, які досліджено шляхом вимірювання рН водної суспензії. У табл.3.24 узагальнено дані про значення рН суспензій зразків П-Кл і \bar{X} H-Кл-0,5. У разі кислотного модифікованих форм $\Delta pH_c < 0$, що свідчить про наявність кислотних центрів Льюїса. Слід звернути увагу, що вже при обробці кліноптілоліту 0,25М HNO_3 значення $pH_{\text{ст}}$ знижується з 7,95 до 5,57. Далі при практично однаковому значенні ΔpH_c , відчутне зниження рН встановлено для зразка 3Н-Кл-0,5.

Таблиця 3.24. - Характеристики кислотності поверхні П-Кл та \bar{X} H-Кл-0,5

Зразок	pH_0	$pH_{\text{ст.}}$	ΔpH_c
П-Кл	6,65	7,95	1,30
0,25Н-Кл-0,5	5,78	5,57	-0,21
0,5Н-Кл-0,5	5,60	5,35	-0,25
1Н-Кл-0,5	5,42	5,18	-0,24
3Н-Кл-0,5	4,38	4,13	-0,25

3.3.1.6. Вплив умов (концентрації HNO_3) кислотного-термальної обробки кліноптілоліту на активність зразків Pd(II)-Cu(II)/ \bar{X} Н-Кл-0,5 в реакції окиснення СО киснем

На рис. 3.24 представлено кінетичні криві, отримані в присутності композицій K_2PdCl_4 - $Cu(NO_3)_2$ -KBr/ \bar{X} Н-Кл-0,5, в яких носіями є зразки кліноптілоліту, модифіковані при різній концентрації нітратної кислоти. Слід зауважити, що цю серію експерименту здійснено з урахуванням даних з

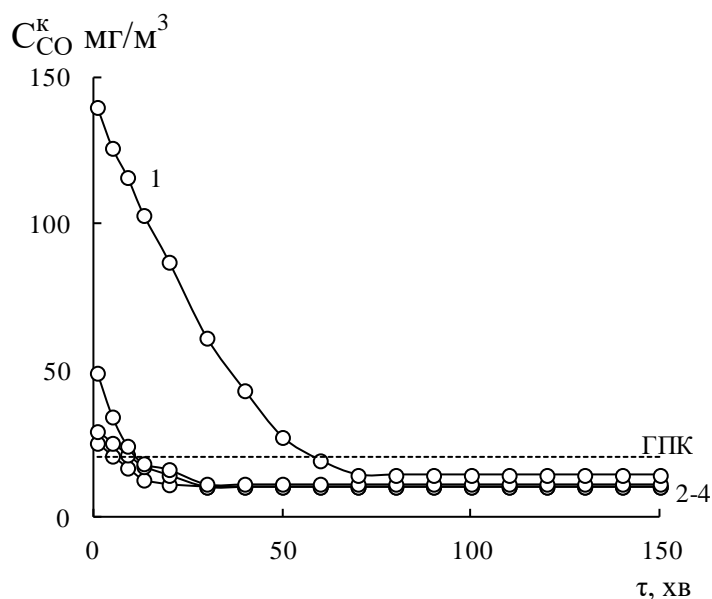


Рис. 3.24. Зміна C_{CO}^K у часі в реакції окиснення СО киснем у присутності композиції $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{X}$ Н-Кл-0,5: 1 – 0,25Н-Кл-0,5; 2 – 0,5Н-Кл-0,5; 3 – 1Н-Кл-0,5; 4 – 3Н-Кл-0,5 ($C_{Pd(II)}=2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)}=5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr}=1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^n=300$ мг/м³)

варіювання C_{KBr} (рис.3.18 , табл.3.19) у складі композиції $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3Н-Кл-0,5$. Найбільш швидкість реакції та ступінь перетворення СО досягається за умов $C_{KBr}=1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г. Видно, що зі збільшенням концентрації нітратної кислоти в стаціонарному режимі в присутності всіх композицій $C_{CO}^K < ГПК_{CO}$ (20 мг/м³) і ступінь окиснення СО зростає всього на 4% (табл.3.25).

Таблиця 3.25. – Кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення СО киснем в присутності композицій Pd(II)-Cu(II)/ \bar{X} Н-Кл-0,5

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

Носій	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^K , мг/м ³	$\eta_{ст}$, %	k_I , с ⁻¹	$Q_{досл} \cdot 10^4$, моль СО	n
	W_{II}	$W_{ст}$					
0,25Н-Кл-0,5	10,44	17,16	14	95,3	5,15	13,9	5,1
0,5Н-Кл-0,5	15,96	17,34	11	96,3	5,55	14,8	5,4
1Н-Кл-0,5	16,50	17,40	10	96,6	5,71	14,9	5,5
3Н-Кл-0,5	16,67	17,40	10	96,6	5,71	14,9	5,5

Але суттєві відмінності спостерігаються у початковий період реакції, під час якого формуються активні каталітичні центри: зі збільшенням C_{HNO_3} початкова

швидкість реакції (W_p) зростає, а також значно скорочується час досягнення ГПК та стаціонарного режиму.

3.4. Висновки до розділу

1. Розроблено фізичні та хімічні методи цілеспрямованої зміни структурних, структурно-адсорбційних та фізико-хімічних характеристик природного кліноптилоліту Сокирницького родовища (П-Кл), серед яких термічний (300-Кл, 1000-Кл), гідротермальний (H_2O -Кл), кислотно-термальний за умови варіювання часу контакту ($\tau = 0,5; 1; 3; 6; 9$ годин) зразків кліноптилоліту з 3М HNO_3 (3Н-Кл- τ) та концентрації нітратної кислоти від 0,25 до 3,0 моль/л при $\tau = 0,5$ год (\bar{X} Н-Кл-0,5).

2. За даними РФА встановлено фазовий склад і рентгеноспектральні характеристики зразків природного та модифікованого різними способами кліноптилоліту та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі. 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 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 та каркасного алюмінію. 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-членних цеолітових порожнин.

Незалежно від способу та умов модифікування зразків, в тому числі закріплення сполук Pd(II) та Cu(II), крім зразків 1000-Кл та Pd(II)-Cu(II)/1000-Кл, кристалічна структура кліноптилоліту не руйнується, про що свідчать сталі значення міжплощинної відстані другого та третього базових рефлексів.

Формування Pd(II)-Cu(II)-каталізатора на поверхні природного та модифікованих форм кліноптилоліту перебігає без утворення будь-яких додаткових фаз, а саме солей Pd(II), Cu(II), оксидів (PdO, CuO, Cu₂O), та відновлених металів (Pd⁰, Cu⁰).

3. Дослідження зразків П-Кл, 3Н-Кл-0,5 та Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5 методом СЕМ виявили наступні морфологічні особливості. Для зразка П-Кл спостерігаються крупноблочні кристали різної форми та розміру та пластинчасті й таблетчасті форми кристалів середнього розміру 500 x 1500 нм. На фазову неоднорідність зразка П-Кл вказує наявність частинок глобулярної форми, що належать до опал-кристобалітової фази. Для зразка 3Н-Кл-0,5 форми крупноблочних кристалів – призматичні, пластинчасті та таблетчасті проглядаються дуже чітко. Дрібнозерниста фракція кристалів виявляється на поверхні крупноблочних кристалів. Глобули опал-кристобалітової фази є дещо деформованими. Поверхня кислотно модифікованого зразка набуває більшої шорсткості, з'являються дірки різного розміру, тріщини. В зразках каталізатора Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5 відбувається подрібнення кристалів кліноптилоліту (вони нагабувають лускатої форми) та часткове або повне руйнування глобул, в результаті чого утворюються голчасті кристаліти розміром 100 x 500 нм. Утворення будь-яких фаз із компонентів каталізатора не виявлено.

4. ІЧ-спектральні дослідження зразка П-Кл показали узгодженість отриманих даних з літературними даними для вітчизняного кліноптилоліту. 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 Al(OH)Si та ОН-групи в асоційованих молекулах води, а також в області асиметричних валентних коливань структурної каркасної групи Si-O-Al. Смуги поглинання цих структурних груп в зразках 300-Кл, 3Н-Кл-τ та \bar{X} Н-Кл-0,5 зазнають високочастотного зсуву, що свідчить про: і) появу додаткових місткових ОН-груп, кислотність яких відрізняється; ii) зміну енергії водневих зв'язків у асоційованих молекулах води; iii) деалюмінівання зразків під дією кислоти. В

спектрах зразків Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} (\bar{S} = П-Кл, H₂O-Кл, 300-Кл, 3Н-Кл-τ, \bar{X} Н-Кл-0,5) по відношенню до кожного носія спостерігається низькочастотний зсув смуги поглинання валентних коливань ОН-групи в асоційованих молекулах води (найбільший $\Delta\nu = -50 \text{ см}^{-1}$ у разі 3Н-Кл-0,5) та низькочастотний зсув смуг поглинання як валентних коливань 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.

5. Доведено, що при модифікації природного кліноптилоліту різними способами:

- температура першого ендоефекту, який припадає на інтервал 100 – 150 °С та відповідає видаленню фізично-адсорбованої суттєво не змінюється;
- ємність моношару молекул води та площа питомої поверхні збільшується по відношенню до П-Кл та закономірно зростають зі збільшенням часу контакту зразка з 3М HNO₃ та концентрації нітратної кислоти; для зразків Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} ці показники менші по відношенню до кожного носія; термодинамічна активність адсорбованої води модифікованих форм носія та каталізаторів на їх основі по відношенню до П-Кл знижується;
- рН суспензії знижується з 7,95 (П-Кл) до 4,13 (3Н-Кл-0,5), незалежно від способу модифікування кліноптилоліту, крім 1000-Кл.

6. 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 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 1000-Кл (0) << П-Кл (0) << 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) >> П-Кл (0) ($C_{\text{KBr}} =$

$2,0 \cdot 10^{-4}$ 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) ($C_{\text{KBr}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г).

7. Кислотно модифікована форма кліноптилоліту 3Н-Кл-0,5, на якій формуються найбільш активні поверхневі купрум-паладієві комплекси, має наступні фізико-хімічні та структурні характеристики: найбільше зниження відносної кристалічності (I_R) для носія $I_R = 84\%$; для Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5 значення $I_R = 56\%$; найбільше збурення водневих зв'язків, яке виявляється у високочастотному зсуві ($\Delta\nu = +29 \text{ см}^{-1}$) смуги валентних коливань ОН-групи в молекулах води для носія та низькочастотному ($\Delta\nu = -50 \text{ см}^{-1}$) зсуві цієї смуги для зразка Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5; найбільший ступінь деалюмінування кліноптилоліту, який визначається найбільшим високочастотним зсувом ($\Delta\nu = +18 \text{ см}^{-1}$) смуги асиметричних валентних коливань каркасної структурної групи Si-O-Al ($\nu = 1081 \text{ см}^{-1}$); величина $S_{\text{пит}}$ для носія і каталізатора Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5 є майже однаковими; найменші значення рН суспензії (4,13) для носія та термодинамічної активності адсорбованої води для носія і каталізатора; зразок $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/3\text{Н-Кл-0,5}$ показав найвищу каталітичну активність в реакції окиснення СО киснем повітря; в стаціонарному режимі ступінь перетворення СО становить 87,3 % ($C_{\text{KBr}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/г) та 96,6 % ($C_{\text{KBr}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/г).

8. Досліджено кінетику окиснення СО киснем повітря в присутності каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KHal}/3\text{Н-Кл-0,5}$ (KHал = KCl, KBr, KI) за умов варіювання вмісту Pd(II), Cu(II), KHal. Встановлено наступне: максимальний синергетичний ефект Pd(II) та Cu(II) досягається за умов $C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}$ моль/г і $C_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г; природа галогенід-іонів суттєво впливає на каталітичну активність купрум-паладієвих комплексів, яка убиває в послідовності $\text{Br}^- > \text{Cl}^- \gg \text{I}^-$; на основі сукупності отриманих результатів встановлено оптимальний склад каталізатора, який забезпечує окиснення СО в межах 50-300 мг/м³ до концентрації, меншої за ГПК робочої зони (20 мг/м³): $C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{KBr}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

РОЗДІЛ 4

**ВПЛИВ РІЗНИХ СПОСОБІВ МОДИФІКУВАННЯ ПРИРОДНОГО
ТРЕПЕЛУ НА ЙОГО ФІЗИКО-ХІМІЧНІ, СТРУКТУРНО-АДСОРБЦІЙНІ
ВЛАСТИВОСТІ ТА АКТИВНІСТЬ ЗАКРІПЛЕНИХ КУПРУМ-
ПАЛАДІЄВИХ КОМПЛЕКСІВ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ
КАРБОНУ КИСНЕМ ПОВІТРЯ**

**4.1. Вплив фазового складу трепелу різних родовищ на фізико-хімічні
властивості та каталітичну активність купрум-паладієвих
комплексів**

4.1.1. Фазовий склад природних трепелів

На рис. 4.1 представлені ділянки від 3° до 40° дифрактограм трьох природних трепелів – П-Тр(К-I), П-Тр(К-II), П-Тр(М-II) та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі. Дифрактограми проаналізовано за допомогою метода Рітвельда, який дає можливість визначити фазовий склад, вміст фаз, параметри кристалічної решітки, розмір кристалітів кожної фази. Усі дані, крім параметрів кристалічної решітки, узагальнено в табл.4.1.

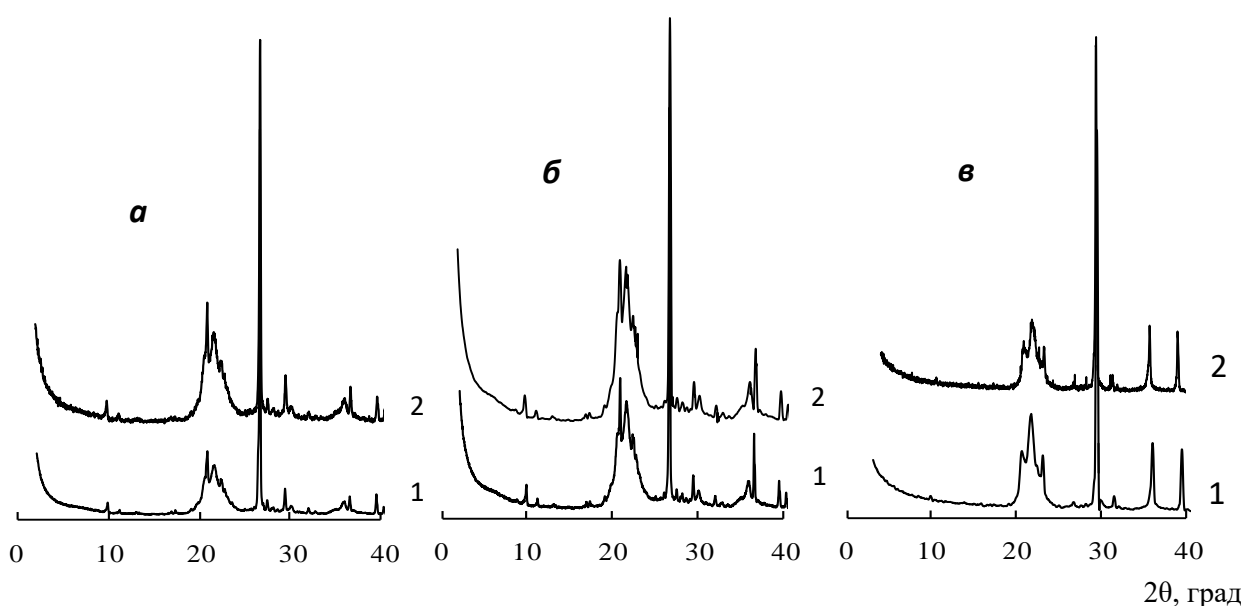


Рис. 4.1. Дифрактограми природних трепелів (1) та Pd(II)-Cu(II)-композицій (2) на їх основі: а – П-Тр(К-I); б – П-Тр(К-II); в – П-Тр(М-II)

Найбільш інтенсивні відбиття в зразках П-Тр(К-I) та П-Тр(К-II) належать фазі α -кварцу ($2\theta = 26,626^\circ$), а у випадку трепелу П-Тр(М-II) – фазі кальциту ($2\theta = 29,396^\circ$). Автори робіт [120,173] фіксували в області 2θ від 20° до 25° широку смугу, віднесену до аморфного кремнезему. Для досліджуваних зразків трепелів в області 2θ від 20° до 23° спостерігається складна смуга, окремі компоненти якої добре ідентифікуються і належать фазам α -тридиміту, α -SiO₂ та β -кристобаліту. Для зразків природних трепелів Коноплянського родовища слід відзначити наявність слабкого, але чіткого рефлексу при $2\theta = 9,8^\circ$, що відноситься до фази кліноптилоліту.

Таблиця 4.1. – Вміст основних фаз (%) в зразках природних трепелів різного походження та розмір кристалітів (D, нм)

Зразок	Фаза							
	α -SiO ₂		β -кристобаліт		α -тридиміт		кальцит	
	Вміст, %	D, нм	Вміст, %	D, нм	Вміст, %	D, нм	Вміст, %	D, нм
П-Тр(К-I)	31,9	248	30,8	11	22,2	11	4,3	105
П-Тр(К-II)	23,4	126	36,0	9	29,2	48	2,1	101
П-Тр(М-II)	0,6	-	35,5	8	16,2	26	47,3	555
Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К-I)	30,4	269	32,1	13	21,6	10	3,3	98
Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К-II)	24,0	132	34,8	7	30,1	50	1,5	137
Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(М-II)	-	-	37,2	8	17,1	29	40,7	557

Встановлено, що у випадку П-Тр(К-I) спостерігається майже однаковий вміст фаз α -кварцу (31,9%) та β -кристобаліту (30,8%), а у випадку трепелу з іншої партії того ж самого родовища П-Тр(К-II) домінуючими фазами є β -кристобаліт (36%) та α -тридиміт (29,2%). Слід звернути увагу на те, що вміст фази α -кварцу для двох зразків трепелу різниться на 8,5%, а розміри кристалітів відрізняються у 2 рази. У випадку трепелу Могильов-Подільського родовища домінуючою фазою є фаза кальциту (47,3%), яка має найбільший розмір кристалітів у порівнянні з кристалітами інших фаз; такі трепели відносяться до карбонатних [137,138]. З

урахуванням домішок вміст фаз (мас. %) у природних зразках змінюється в наступному порядку:

П-Тр(К-I): α -кварц (31,9) \approx β -крист (30,8) $>$ α -трид (22,2) $>$ кліноптилоліт (9,1) $>$ кальцит (4,3) $>$ мікроклін (1,7);

П-Тр(К-II): β -крист (36,0) $>$ α -трид (29,2) $>$ α -кварц (23,4) $>$ кліноптилоліт (7,5) $>$ кальцит (2,13) $>$ мікроклін (1,5);

П-Тр (М-II): кальцит (47,3) $>$ β -крист (35,5) $>$ α -трид (16,2) $>$ α -кварц (0,6).

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.

4.1.2. ІЧ-спектральні характеристики

На рис. 4.2 представлені тільки фрагменти ІЧ-спектрів трьох зразків трепелу та Pd(II)-Cu(II)- композицій на їхній основі в областях 4000-3000 та 2000-400 cm^{-1} , в яких спостерігаються суттєві відмінності. Результати ідентифікації спектрів в

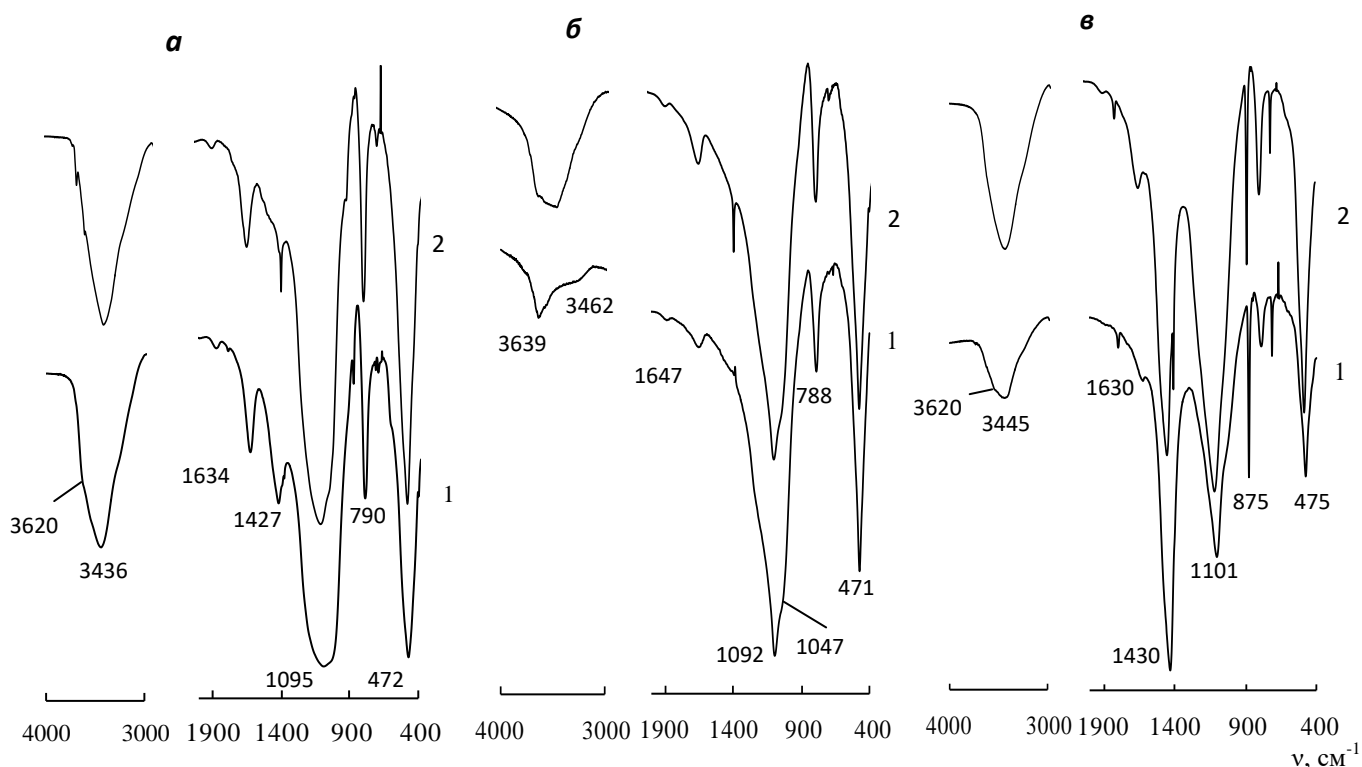


Рис.4.2. ІЧ-спектри носіїв (1) та Pd(II)-Cu(II)-композицій (2) на їх основі:

a – П-Тр(К-I); *б* – П-Тр(К-II); *в* – П-Тр(М-II)

області 4000-400 см^{-1} зразків природного трепелу та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі узагальнено в табл. 4.2. Смути в області 3400-3500 см^{-1} відносяться до коливань Н-О-Н в молекулах води. Плече при 3620 см^{-1} може бути віднесено до валентних коливань місткових ОН-групи у фрагменті Si(OH)Al, що входить до структури кліноптилоліту (домішкова фаза (розділ 3.1.2)). В роботі [159] смугу поглинання при 3620 см^{-1} пов'язують з наявністю каолініту або лосняку. Смути при 1427 см^{-1} і 1430 см^{-1} віднесено до валентних коливань в карбонат-іоні, що підтверджує наявність кальциту в зразках природного трепелу. При цьому слід зазначити, що в ІЧ-спектрі зразка П-Тр(М-П), 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. У спектрі П-Тр(К-П) смуга коливання карбонат-іонів проявляється лише у вигляді плеча, що вказує на дуже низький вміст цієї фази (табл.4.1).

Таблиця 4.2. – ІЧ-спектральні характеристики зразків природних трепелів і Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Зразок	Смути поглинання, см^{-1}							
	H ₂ O		$\nu_{\text{CO}_3^{2-}}$	Si-O-Si			Fe-Fe- ОН	Інші смути
	ν	δ		$\nu_{\text{сим}}$	$\nu_{\text{ас}}$	δ		
П-Тр(К-I)	3620 пл 3436	1634	1427	790	1095 1012 пл	472	875	694, 713
П-Тр(К-II)	3639 3462 пл	1647	1397 пл	788	1242 пл 1092 1047 пл	471	879 пл	664
П-Тр(М-II)	3620 пл 3445	1630	1430	789	1101	475	875	713
Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К-I)	3697 о.сл 3622 пл 3444	1632	1385	791	1099 1038 пл	475	-	915 пл, 696
Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К-II)	3631 пл 3451	1641	1385	787	1092 1034 пл	472	-	695
Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(М-II)	3447	1637	1429	790	1096	474	875	1385, 713

В спектрах П-Тр(К-I) та П-Тр(К-II) найбільш інтенсивна смуга відноситься до валентних асиметричних коливань структурної групи Si-O-Si. В спектрах зразків П-Тр(К-I) та П-Тр(М-II) виявляється смуга середньої інтенсивності при 875 см^{-1} , яку віднесено до деформаційних коливань ОН-групи в структурному фрагменті Fe-Fe-OH, у зразку ж П-Тр(К-II) спостерігається лише плече при 879 см^{-1} . Також в усіх зразках спостерігається смуга з максимумом поблизу 475 см^{-1} , що відносять до деформаційних коливань фрагменту Si-O-Si.

При закріпленні солей паладію(II) та купруму(II) спостерігаються певні зміни у спектрах. Закріплення купрум-паладієвих комплексів головним чином впливає на положення валентних коливань ОН-групи в асоційованих молекулах води. У спектрах зразків Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К-I) та Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К-II) з'являються слабкі смуги (плечі) в області коливання ОН-групи, що вказує на збурення водневих зв'язків і можливість утворення комплексів купруму(II) та паладію(II) на цих центрах. Також смуга з максимумом при 1427 см^{-1} у випадку Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К-I) зсувається в низькочастотну область, а в зразку Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К-II) чітко визначається смуга з максимумом при 1384 см^{-1} , що може бути пов'язане з перекриттям смуг карбонат-іону кальциту та нітрат-групи $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Зі спектрів зразків П-Тр(М-II) та Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(М-II) видно, що при нанесенні сполук паладію(II) та купруму(II) на П-Тр(М-II) помітно знижується інтенсивність смуги $\nu_{\text{CO}_3^{2-}}$, що вказує на формування карбонатних комплексів металів.

4.1.3. Адсорбція парів води

На рис.4.3 представлено ізоТЕРМИ адсорбції-десорбції парів води зразками трепелів П-Тр(К-I), П-Тр(К-II) і П-Тр(М-II) та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їхній основі. ІзоТЕРМИ адсорбції відповідно до класифікації БЕТ відносяться до типу IV. Основна кількість водяної пари адсорбується зразками трепелу при $P/P_s > 0,7$, при цьому спостерігається різке наростання величини адсорбції, що свідчить про конденсацію парів води у порах сорбенту. Десорбційна гілка характеризується протяжною петлею капілярно-конденсаційного гістерезису в області значень P/P_s

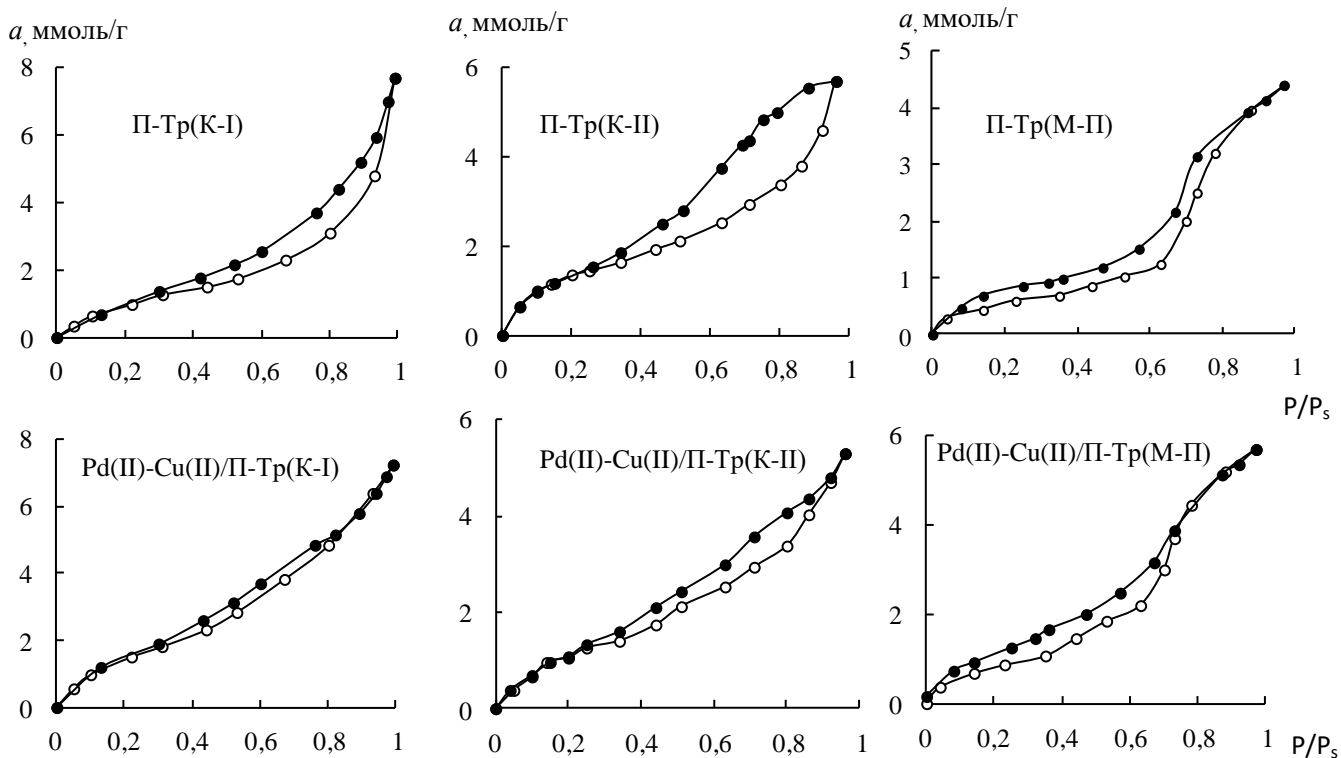


Рис.4.3. Ізотерми адсорбції(○)-десорбції(●) парів води зразками природних трепелів та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі від 0,48 до 0,1, що є характерним для природних кремнеземів [120]. Для зразків П-Тр(К-I) і П-Тр(М-II) тип гістерезисної петлі можна класифікувати як НЗ. У разі зразка П-Тр(К-II) гістерезисна петля є набагато ширшою, ніж для двох попередніх зразків; однозначне визначення типу гістерезису ускладнюється. Закріплення купрум-паладієвих комплексів на зразках природного трепелу суттєво не впливає на профіль ізотерм адсорбції-десорбції, але збільшується величина адсорбції.

Для всіх отриманих ізотерм адсорбції рівняння БЕТ (2.1) з коефіцієнтом кореляції $R^2 = 0,98-0,99$ виконується до $P/P_s \approx 0,3$. Параметри рівняння БЕТ, значення $S_{\text{пит}}$ та термодинамічної активності води $a_{\text{H}_2\text{O}}$ представлено в табл. 4.3, аналіз яких показує, що ємність моношару (a_m), площа питомої поверхні ($S_{\text{пит}}$) по воді зростають у послідовності П-Тр(М-II)<П-Тр(К-I)<П-Тр(К-II). Ізотерми адсорбції парів води використовували для визначення термодинамічної активності адсорбованих молекул води ($a_{\text{H}_2\text{O}} = P/P_s$) за умов сталої величини адсорбції. Видно, що активність води залежить від походження трепелу та убиває в такій послідовності: П-Тр(М-II) > П-Тр(К-I) > П-Тр(К-II). Закріплення купрум-

паладієвих комплексів на зразках природного трепелу викликає зростання a_m , $S_{\text{пит}}$ та зменшення термодинамічної активності води, що корелює з даними [38,39].

Таблиця 4.3. – Структурно-адсорбційні характеристики зразків природного трепелу та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Зразок	Константи рівняння БЕТ		a_∞ , ммоль/г	Q_1 , Дж/моль	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	
	a_m , ммоль/г	C				$a = 0,5$ ммоль/г	$a = 1,0$ ммоль/г
П-Тр(К-I)	0,92	16,71	7,7	7018	60	0,08	0,22
П-Тр(К-II)	1,29	18,26	5,7	7236	84	0,04	0,10
П-Тр(М-П)	0,47	29,88	4,4	8168	30	0,18	0,52
Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К-I)	1,47	12,37	7,3	6271	96	0,04	0,09
Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К-II)	1,33	7,56	5,3	5695	87	0,06	0,17
Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(М-П)	0,76	21,60	5,7	7374	49	0,12	0,33

4.1.4. Термохімічні властивості

На рис. 4.4 в інтервалі від 25 до 1000 °С представлено дериватограми зразків природних трепелів П-Тр(К-I), П-Тр(К-II), П-Тр(М-П) та каталізатора Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(М-П). Дегідратація зразків П-Тр(К-I) та П-Тр(К-II) характеризується одним ендоефектом, температура максимуму якого становить 100 °С (втрата адсорбованої води). Дериватограма зразка П-Тр(М-П), який характеризується

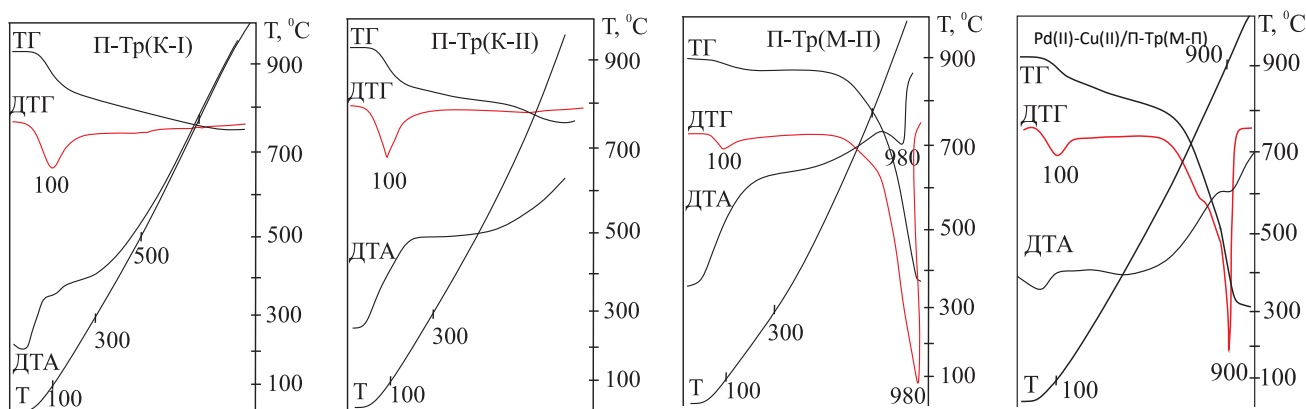


Рис. 4.4. Дериватограми природних трепелів різного походження та композиції Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(М-П)

великим вмістом кальциту (карбонатний трепел), має суттєві відмінності, а саме, чіткий другий ендоефект при температурі 980 °С, який відповідає розкладанню кальциту. Загальна втрата маси є майже однаковою у разі зразків П-Тр(К-I) і П-Тр(К-II) та досить великою (24 мас. %) за рахунок розкладання кальциту для зразка П-Тр(М-II). Термохімічні властивості Pd(II)-Cu(II)-композицій не змінюється відносно носіїв (П-Тр(К-I) і П-Тр(К-II)), але температура максимуму другого ендоефекту у разі П-Тр(М-II) знижується на 80 °С (табл.4.4, рис.4.4). Крім загальної втрати маси зразками трепелів розраховано втрату маси в інтервалах 25-110 °С і 25-300 °С, що дозволило визначити залишковий питомий вміст води ($m_{\text{пит}}$) в зразках після їх сушіння при 110 °С (температура, за якої сушать каталізатор в процесі його отримання). З даних, представлених в табл. 4.4, видно, що в зразку П-Тр(М-II) після сушіння при 110 °С вміст води становить лише 0,3 ммоль/г, що є істотно нижчим, ніж для інших зразків.

Таблиця 4.4. – Результати термогравіметричного аналізу зразків природних трепелів з двох родовищ України та каталізаторів на їх основі

Зразок	Ендоефект, Т _М , °С	Абсолютна втрата маси, %			m _{пит} , ММОЛЬ/Г	C _{ОН⁻} , ММОЛЬ/Г
		в інтервалі, °С				
		25- 110	25- 300	25- 1000		
П-Тр(К-I)	100	1,7	4,4	8,0	1,5	4,0
П-Тр(К-II)	100	2,4	4,4	7,6	1,1	3,6
П-Тр(М-II)	100	0,6	1,2	24,0	0,3	-
	980					
Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К-I)	100	1,8	4,8	8,6	1,7	4,2
Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К-II)	100	2,6	4,8	8,0	1,2	3,6
Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(М-II)	100	1,6	3,6	26,0	1,1	-
	900					

За даними втрати маси в інтервалі 300-1000 °С з урахуванням реакції дегідроксилювання (3.1) розраховано вміст поверхневих ОН-груп для зразків П-Тр(К-I) і П-Тр(К-II) та Pd(II)-Cu(II)-композицій, який є майже однаковим. У разі

П-Тр(М-П) втрата маси в цьому температурному інтервалі відбувається головним чином за рахунок реакції розкладання кальциту, тому визначити вміст ОН-груп за даною методикою неможливо.

При зіставленні значень ємності моношару зразків (табл. 4.3) і питомого залишкового вмісту води ($m_{\text{пит}}$) (табл. 4.4), можна зробити висновок що тільки у разі трепелу П-Тр(К-І) $m_{\text{пит}} > a_m$. Ці результати необхідно враховувати при виготовленні каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду карбону киснем повітря.

4.1.5. Протолітичні властивості

Вимірювання рН водних суспензій зразків природних трепелів показало, що рівноважне значення $\text{pH}_{\text{ст}} > 7$, тобто середовище є лужним (табл.4.5). Ці результати близькі до літературних даних для некарбонатних трепелів: 8,15 [165] і 8,34 [170]. У всіх випадках суспензійний ефект $\Delta \text{pH}_c < 0$, що вказує на дисоціацію молекул води на кислотних центрах Льюїса за основним механізмом



Таблиця 4.5. – Характеристики кислотності поверхні зразків природного трепелу різного походження

Зразок	pH_0	$\text{pH}_{\text{ст}}$	ΔpH_c
П-Тр(К-І)	9,80	8,75	-1,05
П-Тр(К-ІІ)	8,69	8,15	-0,54
П-Тр(М-П)	9,45	9,15	-0,30

4.1.6. Кінетика окиснення СО киснем в присутності комплексів Pd(II) і Cu(II), закріплених на зразках П-Тр(К-І), П-Тр(К-ІІ), П-Тр(М-П)

Дані, що характеризують окиснення СО киснем в присутності комплексів паладію(II) та купруму(II), закріплених на зразках природних трепелів різного фазового складу, представлено на рис. 4.5. Профілі кінетичних кривих, що відображають зміну концентрації СО в ГПС після проходження крізь шар

каталізатора, є подібними – зменшення C_{CO}^k протягом 10-50 хвилин, а потім встановлення стаціонарного режиму, в якому концентрація СО не змінюється протягом тривалого часу (досліди припиняли за 150 хвилин). При цьому слід зазначити суттєві відмінності на початковому етапі реакції, протягом якого відбувається формування проміжного купрум-паладієвого комплексу з монооксидом карбону, який зазнає внутрішньосферного редокс-перетворення [38, 181, 182]. У разі носія П-Тр(М-П) початкова швидкість реакції (W_p) є дуже низькою і вихід на стаціонарний режим відбувається за 50 хв. пропускання ГПС, також є низькими параметри $W_{ст}$, k_1 , $\eta_{ст}$ (табл. 4.6), що характеризують реакцію в стаціонарному режимі.

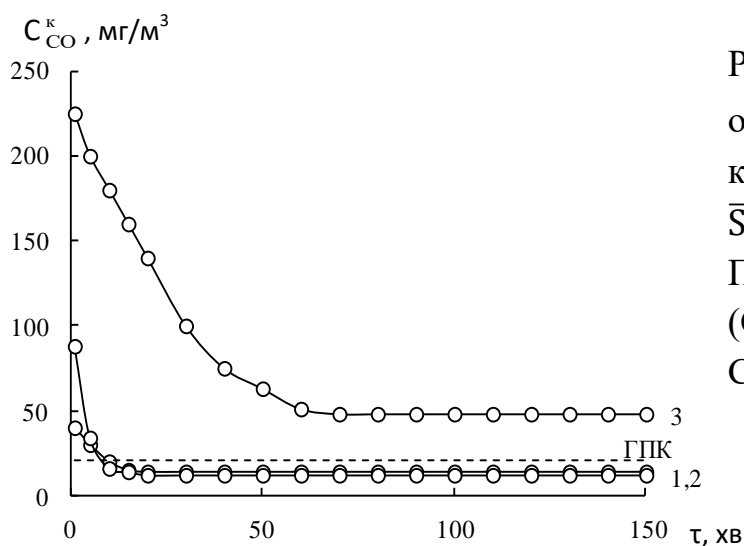


Рис. 4.5. Зміна C_{CO}^k у часі в реакції окиснення СО киснем в присутності композиції $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$
 \bar{S} : 1 – П-Тр(К-I), 2 – П-Тр(К-II), 3 – П-Тр(М-П)
 $(C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$;
 $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

Таблиця 4.6. – Вплив природи трепелу на кінетичні та стехіометричні параметри окиснення СО киснем повітря в присутності композиції $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$

$$C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$$

\bar{S}	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^k , мг/м³	k_1 , с ⁻¹	$\eta_{ст}$, %	$Q_{досл} \cdot 10^4$, моль СО	n
	W_p	$W_{ст}$					
П-Тр(К-I)	16,2	17,2	14	3,5	95	14,8	4,9
П-Тр(К-II)	15,9	17,3	12	3,7	96	14,8	4,9
П-Тр(М-П)	5,6	15,2	47	2,2	84	12,0	3,9

Набагато більшу активність виявляють композиції на основі трепелу П-Тр(К-I) і П-Тр(К-II). Для них ступінь перетворення СО в стаціонарному режимі

становить 95 і 96 %; за цих умов забезпечується очищення повітря від СО до значень нижчих за ГПК для робочої зони (20 мг/м^3). Але досить високі концентрації СО на початку реакції є недоліком таких композицій, тому виникає необхідність розробки методів модифікування природних трепелів.

4.2. Фізико-хімічні, структурно-адсорбційні властивості та активність закріплених на різних модифікованих формах трепелу купрум-паладієвих комплексів в реакції окиснення СО киснем повітря

У розділі 4.2 систематизовані результати дослідження впливу фізичних (прожарювання та кип'ятіння у воді) і хімічного (кип'ятіння у кислоті) методів модифікування на фізико-хімічні та структурні характеристики зразків трепелу Tr(K-I) , Tr(K-II) , Tr(M-II) та Pd(II)-Cu(II) -каталітичних композицій на їх основі. Досліджено вплив сукупності властивостей модифікованих форм трепелу на активність композицій $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr}/\bar{\text{S}}$ в реакції окиснення монооксиду карбону киснем.

4.2.1. Модифіковані форми трепелу (К-I)

4.2.1.1. Рентгенофазовий аналіз

Із наведених дифрактограм (рис.4.6) видно, що зразки є кристалічними, але з певним ступенем аморфізації, що особливо підсилюється у випадку

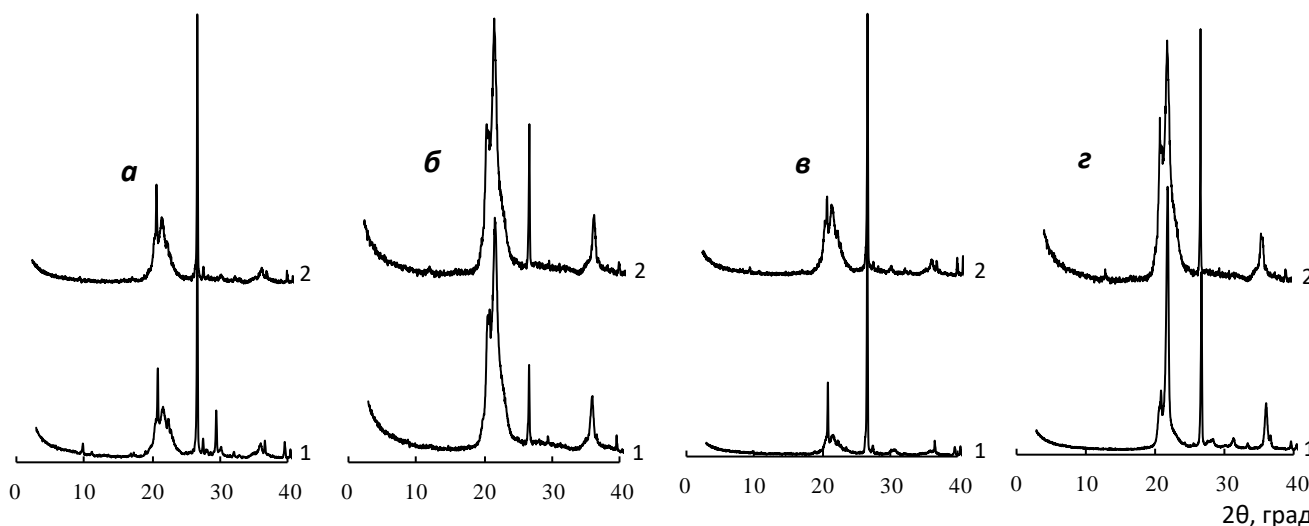


Рис. 4.6. Дифрактограми природного та модифікованого трепелу (1) та Pd(II)-Cu(II) -каталізаторів (2) на їх основі: а – $\Pi\text{-Tr(K-I)}$; б – $\text{H}_2\text{O-Tr(K-I)}$; в – 3H-Tr(K-I)-1 ; г – 1000-Tr(K-I)

гідротермально-модифікованого трепелу $\text{H}_2\text{O-Tr(K-I)}$; найбільші відмінності спостерігаються в області 2θ від 20 до 27° . Аналіз дифрактограм зразків П-Tr(K-I) , $\text{H}_2\text{O-Tr(K-I)}$, 3Н-Tr(K-I)-1 та 1000-Tr(K-I) за методом Рітвельда (табл.4.7) показав, що модифікування головним чином впливає на співвідношення кремнеземних фаз – α -кварц, β -крист, α -трид та розмір кристалітів α -кварцу. Так встановлено суттєве зниження вмісту $\alpha\text{-SiO}_2$ в зразках $\text{H}_2\text{O-Tr(K-I)}$ та 1000-Tr(K-I) . Фаза кальциту не визначається після кип'ятіння зразка трепелу в 3M HNO_3 та прожарювання при 1000°C .

Таблиця 4.7. – Вміст основних фаз (%) в зразках природного та модифікованого трепелу (K-I) та розмір кристалітів (D, нм)

Зразок	Фаза							
	$\alpha\text{-SiO}_2$		β -кристобаліт		α -тридиміт		кальцит	
	Вміст, %	D, нм	Вміст, %	D, нм	Вміст, %	D, нм	Вміст, %	D, нм
П-Tr(K-I)	31,9	248	30,8	11	22,2	11	4,3	105
$\text{H}_2\text{O-Tr(K-I)}$	4,24	103	37,8	9	55,6	18	0,76	79
3Н-Tr(K-I)-1	50,0	292	20,1	9	20,6	9	-	-
1000-Tr(K-I)	21,2	70	49,1	9	20,4	20	-	-

4.2.1.2. ІЧ-спектральні характеристики

Видно (рис.4.7, табл. 4.8), що в ІЧ-спектрах усіх зразків найбільш інтенсивна смуга спостерігається при $1095\text{-}1099\text{ см}^{-1}$, яка відноситься до внутрішніх асиметричних валентних коливань структурної групи Si-O-Si . Ця смуга характеризується також наявністю плечей при $1012\text{-}1037\text{ см}^{-1}$. На нашу думку, така форма найбільш інтенсивної смуги поглинання обумовлена наявністю трьох основних фаз SiO_2 (α -кварц, β -кристобаліт, α -тридиміт), які добре ідентифікуються в рентгенодифракційних спектрах зразків (табл.4.7.) Для зразка П-Tr(K-I) сильну, широку смугу при 3436 см^{-1} , а також смугу середньої

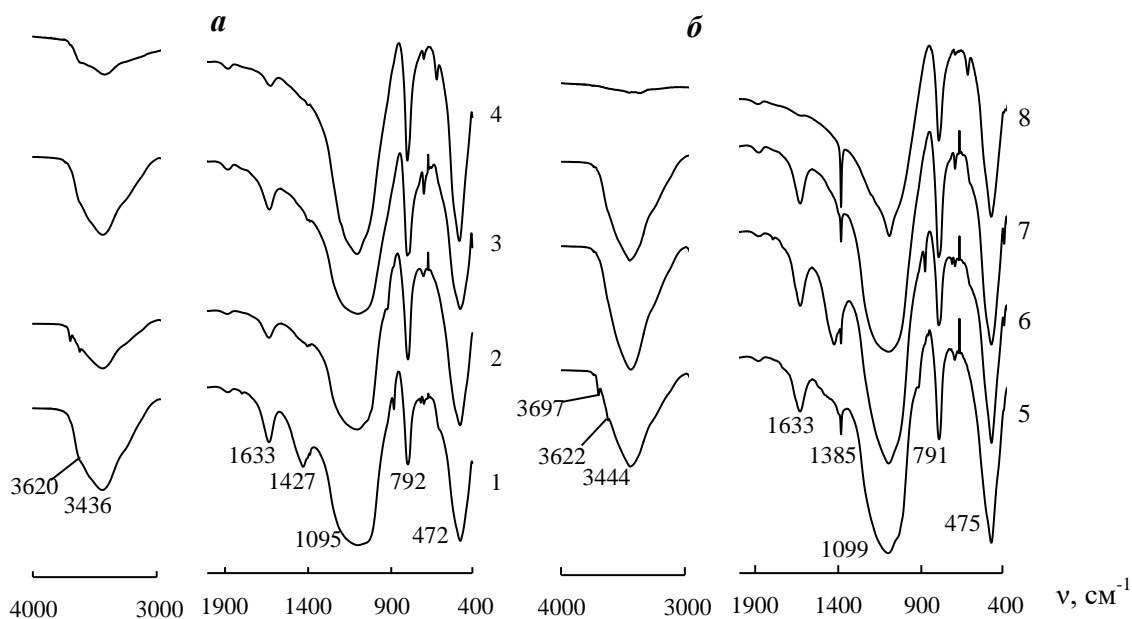


Рис.4.7. ІЧ-спектри носіїв (*a*) та Pd(II)-Cu(II)-композицій (*б*) на їх основі: 1 – П-Тр(К-І); 2 – H₂O-Тр(К-І); 3 – 3Н-Тр(К-І)-1; 4 – 1000-Тр(К-І); 5 – Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К-І); 6 – Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Тр(К-І); 7 – Pd(II)-Cu(II)/3Н-Тр(К-І)-1; 8 – Pd(II)-Cu(II)/1000-Тр(К-І)

інтенсивності при 1634 см^{-1} віднесено до валентних і деформаційних коливань адсорбованої води, відповідно. Плече при 3620 см^{-1} може бути віднесене до валентних коливань ОН-груп, у фрагменті Si(OH)Al домішкової фази кліноптилоліту. Ця смуга з незначним зсувом наявна в усіх зразках. Крім того, в спектрі зразка H₂O-Тр(К-І) присутня гостра та інтенсивна смуга з чітким розділенням при 3697 см^{-1} в області валентних коливань ОН-групи, яка пов'язана з октаедричними катіонами та відповідна їй смуга деформаційних коливань при 915 см^{-1} , що вказує на наявність в трепелі некаркасних фрагментів Al–ОН. Смуга деформаційних коливань води ($\delta(\text{OH}_2)$) не зазнає змін. У спектрі П-Тр(К-І) виявлено смугу при 1427 см^{-1} , що відноситься до коливань карбонат-іону. У разі модифікування смуга переходить у плече (H₂O-Тр) або зовсім зникає в спектрах зразків 3Н-Тр(К-І)-1 та 1000-Тр(К-І), що узгоджується з даними РФА (табл.4.7). В ІЧ-спектрах зразків трепелу виявляється дуже чітка вузька смуга при 875 см^{-1} , яку віднесено до деформаційних коливань ОН-групи в структурному фрагменті Fe-Fe-ОН. Ця смуга зникає після кислотної та термічної обробки трепелу. Валентні коливання Si-O-Si-фрагменту виявляються в області $1095\text{--}1099\text{ см}^{-1}$ і залишається

майже без змін після модифікування трепелу різними способами. В спектрах зразків каталізаторів зміни зазнає головним чином смуга поглинання валентних коливань ОН-групи в молекулах води. Спостерігається її високочастотний зсув на 8-11 см^{-1} відносно кожного носія. Крім того, зникає або стає дуже слабкою смуга поглинання в області коливання бренстедівської ОН-групи ($\sim 3620 \text{ см}^{-1}$). Ці результати свідчать про формування поверхневих купрум-паладієвих комплексів саме на цих структурних фрагментах. Більш чіткою стає смуга в інтервалі 1380-1400 см^{-1} , що може бути пов'язано з проявом коливань NO_3^- (див.розділ 4.1.2).

Таблиця 4.8. – Хвильові числа (см^{-1}) максимумів смуг поглинання в ІЧ-спектрах зразків природного та модифікованого трепелу (К-І) та Pd(II)-Cu(II)-композицій

Зразок	$\nu(\text{OH})$	$\delta(\text{OH}_2)$	$\nu_{\text{CO}_3^{2-}}$	Si-O-Si			Fe-Fe-OH	Інші смуги
				$\nu_{\text{ас}}$	$\nu_{\text{сим}}$	δ		
П-Тр(К-І)	3436 3620 пл	1633	1427	1095 1012 пл	792	472	875	713; 694
H_2O -Тр(К-І)	3697 3621 3436	1633	1400 пл	1099 1034 пл	790	475	878 пл	919; 696;
3Н-Тр(К-І) -1	3629 3435	1631	-	1095	794	472	-	694; 662
1000-Тр(К-І)	3623 3424	1624	-	1099	794	479	-	695, 616
Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К-І)	3697 3622 пл 3444	1632	-	1099 1038 пл	791	475	-	1385; 915 пл, 696
Pd(II)-Cu(II)/ H_2O -Тр(К-І)	3436	1632	1427	1097 1044 пл	793	474	875	1385, 712, 695
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Тр(К-І)-1	3622 пл 3447 3282 пл	1632	-	1099	794	475	-	1385; 695
Pd(II)-Cu(II)/1000-Тр(К-І)	3370 д.сл. 3444 д.сл	1619	-	1092 1038 пл	793	475	-	1385; 694, 617

4.2.1.3.Адсорбція парів води

На рис.4.8 представлено ізотерми адсорбції-десорбції парів води зразками природного, модифікованого трепелу (К-І) та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їхній

основі. Ізотерму адсорбції-десорбції парів води для зразка П-Тр(К-І) описано в розділі 4.1.3. Профілі ізотерм адсорбції-десорбції модифікованих зразків трепелу Тр(К-І) майже не змінюються та відносяться до типу IV. Петля гістерезису для зразків H_2O -Тр(К-І) і 3H -Тр(К-І)-1 має більшу ширину та замикається при значно менших значеннях P/P_s . Тип гістерезису – НЗ. Хоча для зразка 1000-Тр(К-І) зберігається тип ізотерми адсорбції (IV) та тип гістерезису (НЗ), але поверхня зразка стає більш гідрофобною, ніж у разі попередніх зразків, що призводить до суттєвого зниження адсорбції парів води. Ізотерми адсорбції-десорбції зразків

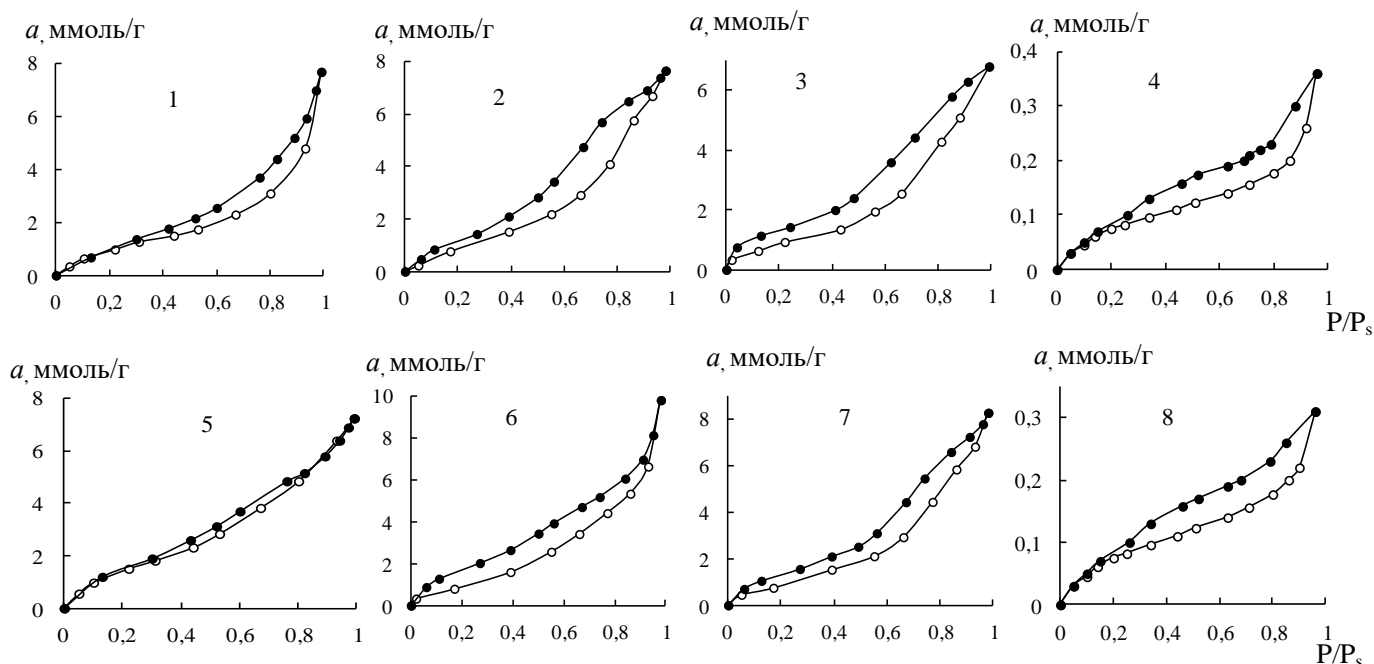


Рис.4.8. Ізотерми адсорбції(○)-десорбції(●) парів води зразками Тр(К-І) та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі: 1 – П-Тр(К-І); 2 – H_2O -Тр(К-І); 3 – 3H -Тр(К-І)-1; 4 – 1000-Тр(К-І); 5 – Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К-І); 6 – Pd(II)-Cu(II)/ H_2O -Тр(К-І); 7 – Pd(II)-Cu(II)/ 3H -Тр(К-І)-1; 8 – Pd(II)-Cu(II)/1000-Тр(К-І)

каталізаторів (рис.4.8, ізотерми 5-7) є подібними, їх віднесено до IV типу з петлею гістерезису типу НЗ. Закріплення сполук Pd(II) та Cu(II) впливає на структурно-адсорбційні параметри носія.

Усі зразки, крім 1000-Тр(К-І), до $P/P_s \sim 0,3$ практично однаково адсорбують H_2O . Відмінності для них спостерігаються при $P/P_s > 0,50$: ізотерми сорбції парів води зразками модифікованого трепелу лежать вище ізотерми природного трепелу. Отримані ізотерми адсорбції проаналізовано за допомогою рівняння

полімолекулярної адсорбції БЕТ (2.1), параметри якого узагальнено у табл.4.9. Крім того, розраховано теплоту адсорбції Q_1 в першому шарі та питому площу поверхні зразків. Після модифікування зразків параметр C (Q_1) зменшується, і особливо у разі 1000-Тр(К-І), що свідчить про послаблення енергії взаємодії молекул води з поверхнею адсорбенту. Для цього зразка маємо найменше значення $S_{\text{пит}}$, що свідчить про руйнування пористої структури.

Таблиця 4.9. – Структурно-адсорбційні характеристики зразків природного, модифікованого трепелу (К-І) та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі

Зразок	Константи рівняння БЕТ		a_{∞} , ммоль /г	Q_1 , Дж/моль	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	
	a_m , ммоль /г	C				$a = 0,5$ ммоль/ г	$a = 1,0$ ммоль/ г
П-Тр(К-І)	0,93	16,71	7,7	7018	61	0,08	0,22
H ₂ O-Тр(К-І)	1,14	6,02	7,7	4164	74	0,11	0,23
3Н-Тр(К-І)-1	0,93	6,62	6,8	4756	61	0,07	0,25
1000-Тр(К-І)	0,21	3,35	0,36	3091	13	~ 1,0	-
Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К-І)	1,47	12,37	7,3	6271	96	0,04	0,09
Pd(II)-Cu(II)/H ₂ O-Тр(К-І)	1,41	3,75	9,8	3367	92	0,05	0,20
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Тр(К-І)-1	1,34	5,10	8,3	4118	87	0,06	0,22
Pd(II)-Cu(II)/1000-Тр(К-І)	0,08	9,93	0,37	5747	14	~ 1,0	-

З даних табл.4.9 видно, що при постійних значеннях величини адсорбції термодинамічна активність води для модифікованих зразків, крім 1000-Тр(К-І), є досить низькою та змінюється незначно. Для зразка 1000-Тр(К-І) $a_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 1$, що свідчить про дуже слабку взаємодію молекул води з поверхнею модифікованого трепелу.

Опрацювання ізотерм адсорбції води зразками каталізаторів за рівнянням БЕТ дало наступні результати. По відношенню до кожного носія: ємність моношару, максимальна величина адсорбції та питома площа поверхні зразків каталізаторів зростає; теплота адсорбції знижується; термодинамічна активність води значно зменшується у випадку носія П-Тр(К-І).

4.2.1.4. Термохімічні властивості

Усі зразки трепелу характеризуються одним ендоефектом (рис.4.9, табл.4.10) з температурою максимуму при 100 °С, що не суперечить даним [48,120,173]. При закріпленні сполук Pd(II) і Cu(II) ця температура не змінюється. Загальна втрата маси є зниженою у разі зразка H₂O-Тр(К-І), і дуже суттєво – у разі зразка 1000-Тр(К-І). Додатково розраховано питомий вміст води ($m_{\text{пит}}$), що залишається в зразках після їх дегідратації в інтервалі 25-110 °С.

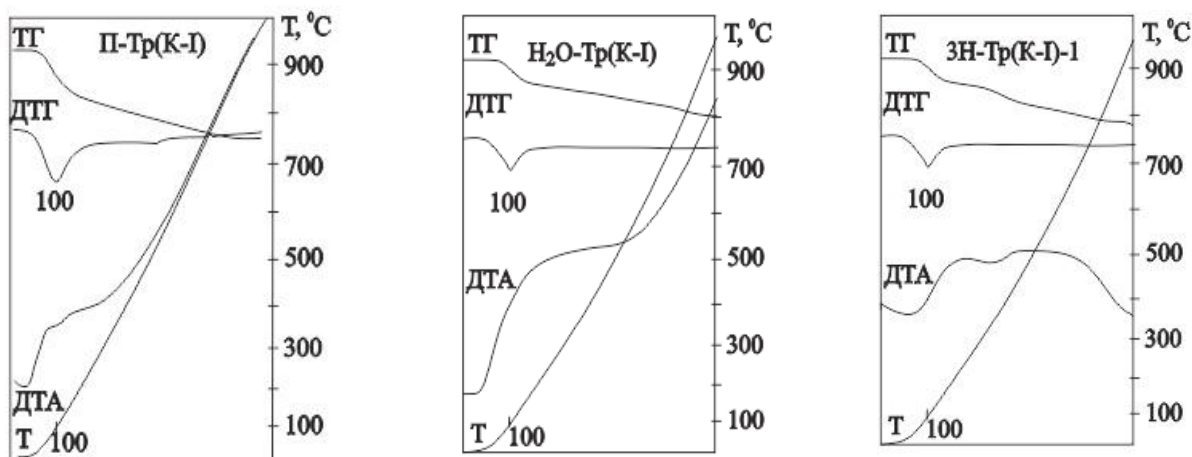


Рис. 4.9. Дериватограми природного та модифікованого трепелу Тр(К-І)

Таблиця 4.10. – Результати термогравіметричного аналізу зразків природного, модифікованого трепелу (К-І) та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі.

Зразок	Ендоефект, Т _М , °С	Абсолютна втрата маси, %			m _{пит} , ММОЛЬ/Г	С _{ОН⁻} , ММОЛЬ/Г
		в інтервалі, °С				
		25- 110	25-300	25- 1000		
П-Тр(К-І)	100	1,7	4,4	8,0	1,5	4,0
H ₂ O-Тр(К-І)	100	1,6	2,4	4,8	0,8	2,6
3Н-Тр(К-І)-1	100	1,8	3,0	7,2	0,9	4,6
1000-Тр(К-І)	-	-	-	0,1	-	-
Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К-І)	100	1,8	4,8	8,6	1,7	4,2
Pd(II)-Cu(II)/ H ₂ O-Тр(К-І)	100	2,0	5,2	7,2	1,8	2,2
Pd(II)-Cu(II)/ 3Н-Тр(К-І)-1	100	2,4	5,4	7,2	1,7	2,0
Pd(II)-Cu(II)/ 1000-Тр(К-І)	-	-	-	0,1	-	-

При зіставленні значень ємності моношару зразків (табл.4.9) і питомого залишкового вмісту води в зразках після сушки при 110 °С (табл. 4.10), можна зробити висновок, що тільки у разі П-Тр(К-І) $m_{\text{пит}} > a_m$. Для зразків каталізатора $m_{\text{пит}}$ незначно перевищує ємність моношару. Слід відзначити, що вміст ОН-груп у зразках каталізатора знижується відносно носіїв, що може свідчити про участь їх в реакціях поверхневого комплексоутворення. У зразку 1000-Тр(К-І) відсутні ендоефекти, а загальна втрата маси становить менше за 1%. Це пояснюється тим, що після прожарювання зразка видаляється фізично зв'язана вода та відбувається дегідроксилювання поверхні.

4.2.1.5. Протолітичні властивості

Як видно з даних табл.4.11, тільки у разі кислотного модифікування суспензія трепелу є досить кислою $pH_{\text{ст}}=5,32$; для інших зразків $pH_{\text{ст}} > 8$. ΔpH_c у всіх випадках набуває від'ємного значення, що свідчить про дисоціацію молекул води на кислотних центрах Льюїса за основним механізмом.

Таблиця 4.11. – Характеристики кислотності поверхні зразків природного та модифікованого трепелу (К-І)

Зразок	pH_0	$pH_{\text{ст}}$	ΔpH_c
П-Тр(К-І)	9,80	8,75	-1,05
H ₂ O-Тр(К-І)	8,20	8,11	-0,09
3Н-Тр(К-І)-1	5,68	5,32	-0,36
1000-Тр(К-І)	9,14	8,85	-0,29

4.2.1.6. Кінетика окиснення СО киснем в присутності комплексів Pd(II) і Cu(II), закріплених на зразках модифікованих форм трепелу (К-І)

Вплив різних способів попередньої обробки природного трепелу на кінетику окиснення СО в присутності K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/Тр(К-І) за умов постійної концентрації базових компонентів показано на рис. 4.10. Для оцінки активності каталізаторів в табл.4.12 наведено дані про кінцеву концентрацію монооксиду карбону (C_{CO}^k), а також про ступінь перетворення СО ($\eta_{\text{ст}}$) в стаціонарному

режимі. Видно, що композиція на основі носія 1000-Тр(К-І) не виявляє каталітичні властивості, і кінцева концентрація СО швидко сягає початкових значень.

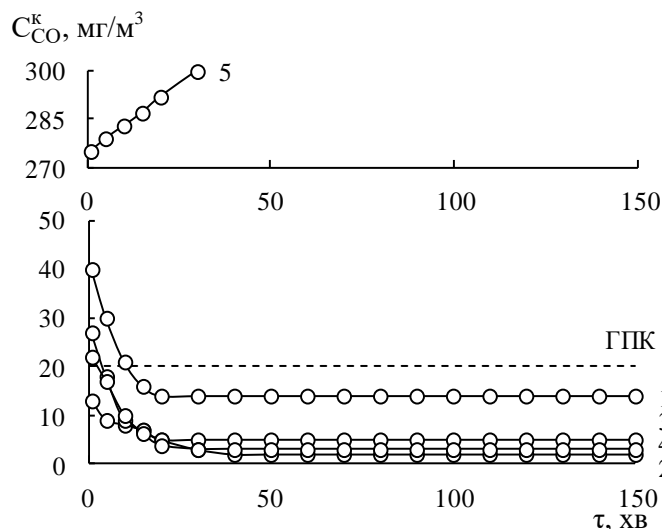


Рис. 4.10. Зміна C_{CO}^k у часі в реакції окиснення СО киснем в присутності композицій Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} : 1 – П-Тр(К-ІІ), 2 – H₂O-Тр(К-ІІ); 3 – 3Н-Тр(К-ІІ); 4 – 300-Тр(К-І); 5 – 1000-Тр(К-ІІ).

$$(C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/Г})$$

Таблиця 4.12. – Вплив способу попередньої обробки природного трепелу на активність композицій K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/ \bar{S} у реакції окиснення СО киснем

$$(C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/Г})$$

\bar{S}	$W \cdot 10^9, \text{ моль/Г} \cdot \text{с}$		$C_{CO}^k, \text{ мг/м}^3$	$k_1, \text{ с}^{-1}$	$\eta_{ст}, \%$	$Q_{досл} \cdot 10^4, \text{ моль СО}$	n
	$W_{п}$	$W_{ст}$					
П-Тр(К-І)	16,20	17,16	14	3,5	95	14,7	4,8
H ₂ O-Тр(К-І)	17,64	17,88	2	5,7	99	15,3	5,0
3Н-Тр(К-І)-1	16,92	17,70	5	4,7	98	15,1	4,9
300-Тр(К-І)	17,00	17,80	3	5,2	99	15,2	5,0
1000-Тр(К-І)	1,26	-	300	-	0	-	-

В усіх інших випадках окиснення СО відбувається в стаціонарному режимі і при цьому кінцева концентрація монооксиду карбону є нижчою за ГПК. Треба звернути увагу на початкові ділянки кінетичних кривих, і тільки у разі композиції Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Тр(К-І) на першій хвилині досліду $C_{CO}^k < \text{ГПК}(\text{СО})$. Якщо в якості носіїв використовуються П-Тр(К-І), 3Н-Тр(К-І)-1 або 300-Тр(К-І), то такий

результат досягається за 5-10 хв. Кінетичні та стехіометричні параметри реакції, що характеризують активність купрум-паладієвих комплексів, закріплених на зразках природного та модифікованого трепелу (К-I), узагальнено в табл.4.12. Встановлено, що при одному і тому ж співвідношенні Pd(II), Cu(II) і Br⁻-іонів каталітична активність купрум-паладієвих комплексів при окисненні СО киснем у стаціонарному режимі убуває від 99 до 95 % у такій послідовності: H₂O-Tr(К-I)≈300-Tr(К-I) > 3Н-Tr-1(К-I) > П-Tr(К-I).

4.2.2. Модифіковані форми трепелу (К-II)

4.2.2.1. Рентгенофазовий аналіз

Дифрактограми зразків природного та модифікованого трепелу (К-II) в області 2θ від 0 до 40° наведено на рис. 4.11, а результати аналізу отриманих даних для домінуючих фаз кремнезему та домішкової фази кальциту за допомогою метода Рітвельда узагальнено в табл.4.13. Як видно з табл. 4.13, усі зразки характеризуються майже однаковим вмістом α-SiO₂, але в порівнянні з П-Tr(К-II) для модифікованих зразків збільшується розмір кристалітів і особливо суттєво (у 8 разів) – у випадку 1000-Tr(К-II), що обумовлено агломерацією (спіканням) кристалітів за умов високої температури. Кількісний вміст фази β-кристобаліту знижується у випадку зразка 1000-Tr(К-II) майже удвічі, в той час як в інших модифікаціях у порівнянні з П-Tr(К-II) вміст цієї фази збільшується на 6-9 %. Розмір кристалітів фази β-кристобаліту майже не змінюється, крім зразка

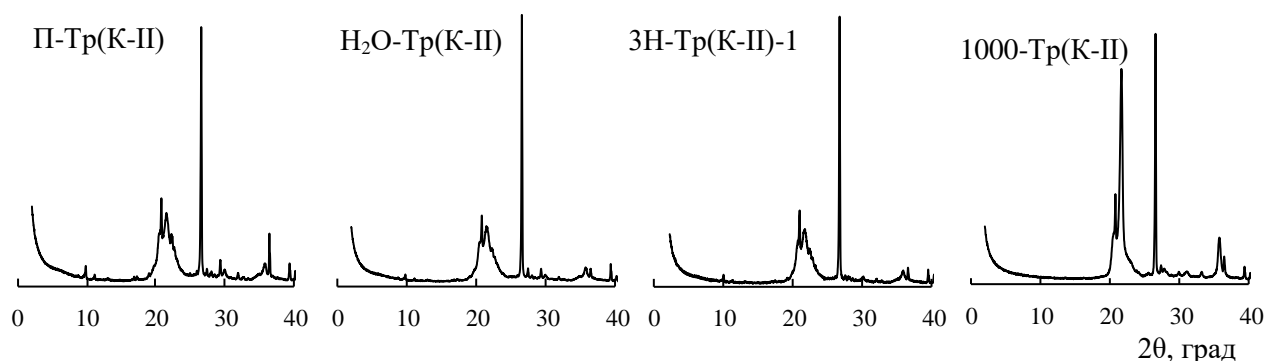


Рис.4.11. Дифрактограми зразків природного та модифікованого трепелу (К-II)

1000-Тр(К-II), в якому розмір кристаліту збільшується у 2,6 разів. Вміст фази α -тридиміту збільшується на 10 мас. % в результаті прожарювання зразка при 1000 °С, що може відбуватися за рахунок фазового переходу α -SiO₂ в α -тридиміт (при температурі, близькій до 900 °С), що узгоджується з даними [157, 160, 169]. Розмір кристалітів фази α -тридиміту в модифікованих зразках трепелу (К-II) є меншим, ніж у разі П-Тр(К-II). Фаза кальциту зазнає незначних змін у випадку гідротермального модифікування, її вміст знижується до 1,74%; вона не визначається у зразках 3Н-Тр(К-II)-1 та 1000-Тр(К-II). До того ж у випадку 1000-Тр(К-II) у невеликій кількості з'являються нові фази – енстатит ((Mg_{0.75}Fe_{0.25})₂Si₂O₆) та кальсиліт (KAlSiO₄).

Таблиця 4.13. – Вміст основних фаз (%) в зразках природного та модифікованих форм трепелу (К-II) та розміри кристалітів (D, нм)

Зразок	Фаза							
	α -SiO ₂		β -кристобаліт		α -тридиміт		кальцит	
	Вміст, %	D, нм	Вміст, %	D, нм	Вміст, %	D, нм	Вміст, %	D, нм
П-Тр(К-II)	23,4	126	36,0	9	29,2	48	2,13	101
H ₂ O-Тр(К-II)	20,3	248	42,1	8	29,9	6	1,74	97
3Н-Тр(К-II)-1	23,8	248	44,7	8	25,7	7	-	-
1000-Тр(К-II)	25,9	1000	19,6	21	39,7	13	-	-

4.2.2.2. Морфологія та хімічний склад трепелу та його модифікованих форм

На СЕМ-знімку (рис. 4.12а) мінерал силіцитів (трепелу) представлено у вигляді глобулярних та листкових утворень. У разі опок вони тісно переплітаються та утворюють суцільний каркас з численими порами [164]. За нашими результатами видно тільки крупні дірки (рис. 4.12 б,в). В трепелі ці частинки є тільки наближеними одна до одної, утворюючи порожнини. Кулеподібні глобули, на поверхні яких видно голчасті утворення (рис. 4.12г) характерні для опал-кристобаліт-тридимітової фази [162].

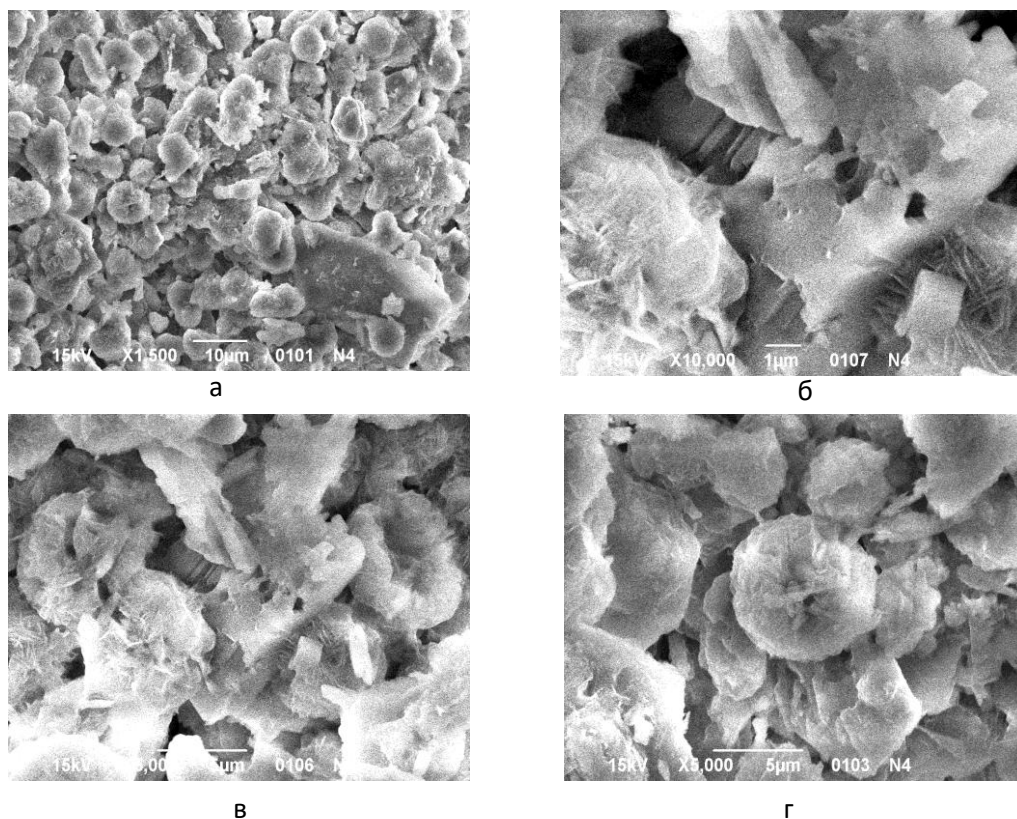


Рис. 4.12. СЕМ-знімки зразка П-Тр(К-П) при різних збільшеннях: $\times 1500$ (а); $\times 10000$ (б); $\times 5000$ (в); $\times 5000$ (г)

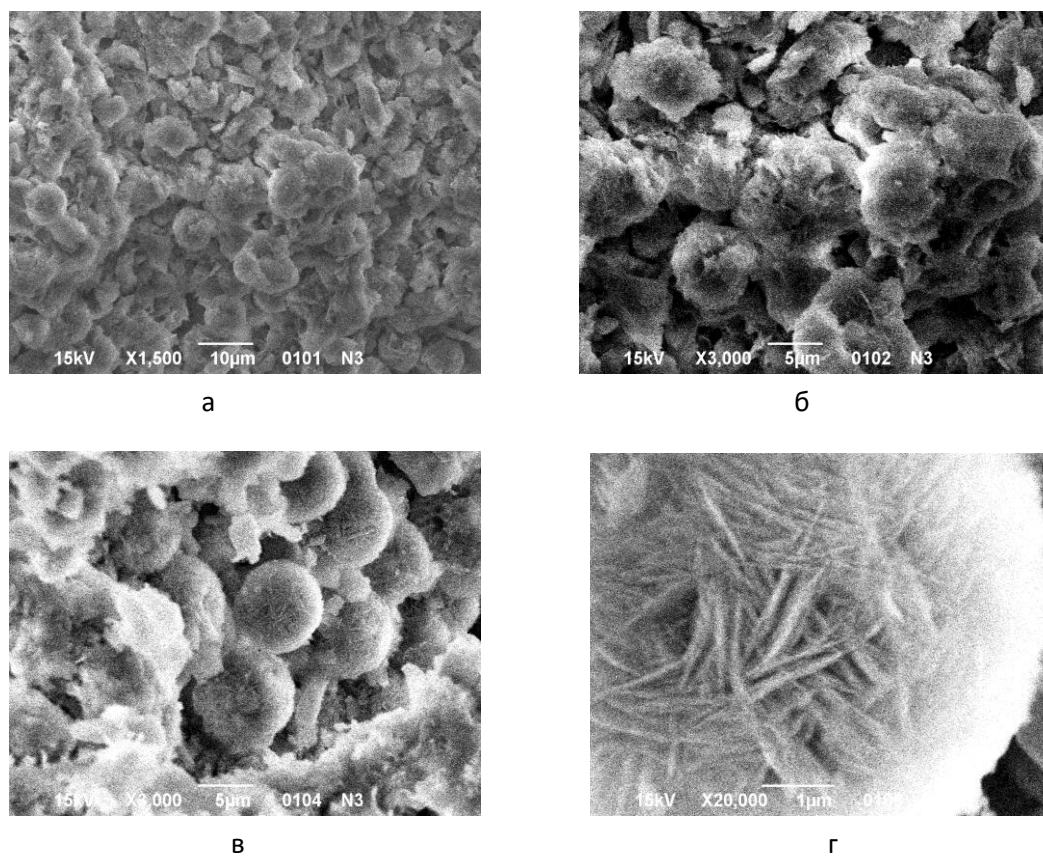


Рис. 4.13. СЕМ-знімки зразка Н₂О-Тр(К-П) при різних збільшеннях: $\times 1500$ (а); $\times 3000$ (б); $\times 3000$ (в); $\times 20000$ (г)

Морфологію зразків $\text{H}_2\text{O-Tr(K-II)}$ представлено на рис. 4.13. Після обробки трепелу водою ($100\text{ }^\circ\text{C}$) його поверхня стає більш однорідною, розширюються порожнини між тілами (рис. 4.13 а,б) та чітко визначаються кристобаліт-тридимітові кремнеземи, які складаються із щільно упакованих кулеподібних, з ребристою поверхнею тіл (рис. 4.13 в). При збільшенні в 20000 разів (рис. 4.13 г) добре видно порожнини між ребрами, які у довжину мають розміри до 3 мкм, а відстань між ребрами до 100 нм (0,1 мкм). У разі каталізатора $\text{Pd(II)-Cu(II)/H}_2\text{O-Tr(K-II)}$ відбувається руйнування глобул з утворенням кристалітів пластинчастих форм та пустот різного розміру між ними (рис. 4.14 а-г). Утворення нових фаз за участю компонентів каталізатора не відбувається.

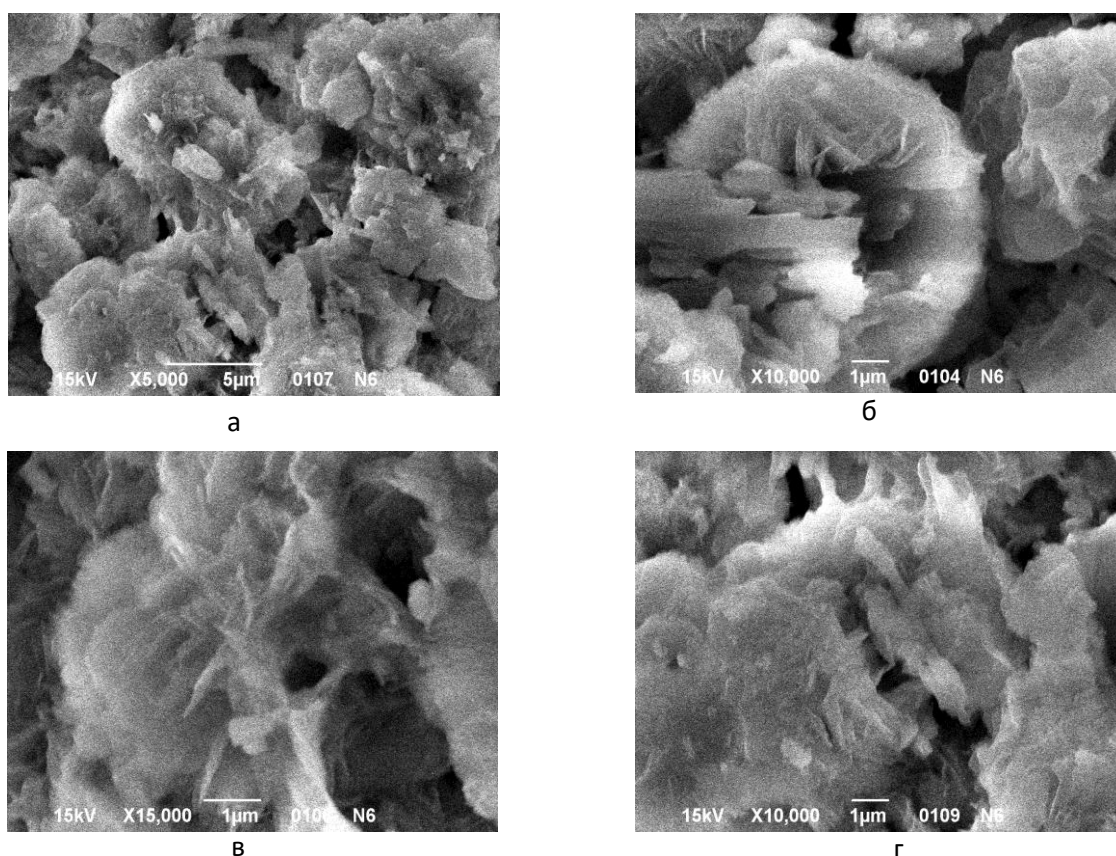


Рис.4.14. СЕМ-знімок зразка $\text{Pd(II)-Cu(II)/H}_2\text{O-Tr(K-II)}$ при різних збільшеннях: $\times 5000$ (а); $\times 10000$ (б); $\times 15000$ (в); $\times 10000$ (г)

В табл. 4.14 наведено результати елементного аналізу зразків природного трепелу (К-II) та його модифікованих форм. Видно, що вміст основних складових

трепелу відповідає наведеним в табл.2.1. Після кип'ятіння в дистильованій воді дещо зменшується вміст алюмінію, але співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ для зразків знаходиться в межах 11,0-12,0 та майже у два рази є більшим ніж для кліноптилоліту (табл.3.10). Вміст паладію(II) та купруму(II) у каталізаторі $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr/H}_2\text{O-Tr}(\text{K-II})$ є більшим, ніж у каталізаторі на основі 3Н-Кл-0,5 (табл.3.10), що узгоджується з умовами отримання каталізатора.

Таблиця 4.14. – Елементний склад зразків природного та модифікованого трепелу (К-II)

Оксидна форма	Вміст в перерахунку на оксидну форму, мас.%		
	П-Tr(K-II)	$\text{H}_2\text{O-Tr}(\text{K-II})$	$\text{Pd(II)-Cu(II)/H}_2\text{O-Tr}(\text{K-II})$
SiO_2	80,10	81,19	80,37
Al_2O_3	6,90	6,75	7,36
Fe_2O_3	4,58	1,74	3,72
TiO_2	0,36	0,39	0,22
Na_2O	0,49	0,32	0,39
K_2O	1,03	1,22	2,51
CaO	3,96	1,39	2,45
MgO	1,05	1,01	0,71
PdO	-	-	0,56
CuO	-	-	1,09
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	11,60	12,02	11,00

4.2.2.3. ІЧ-спектральні характеристики

На рис. 4.15 наведено фрагменти ІЧ-спектрів зразків природного та модифікованих форм трепелу Tr(K-II), результати віднесення максимумів смуг поглинання узагальнено у табл. 4.15. Найбільш суттєві зміни спостерігаються в області валентних коливань ОН-груп в структурному фрагменті Т-Т-ОН. У зразку $\text{H}_2\text{O-Tr}(\text{K-II})$ зникає смуга з максимумом при $3400\text{-}3500\text{ см}^{-1}$, а смуга, що відповідає коливанням ОН-групи в структурному фрагменті $\text{T}(\text{OH})\text{T}$ ($\text{T}=\text{Si}, \text{Al}$) набуває складнішої форми. У зразках 3Н-Tr(K-II)-1 та 1000-Tr(K-II), навпаки, смуга з максимумом 3400 см^{-1} стає більш чіткою, але зникають смуги в області 3600 см^{-1} . Після закріплення солей паладію(II) та купруму(II) смуга в області $3400\text{-}3600\text{ см}^{-1}$ стає ширшою, чіткіше проявляються плечі при 3600 см^{-1} . З'являється смуга з максимумом 1385 см^{-1} , що відповідає коливанням нітрат-іону.

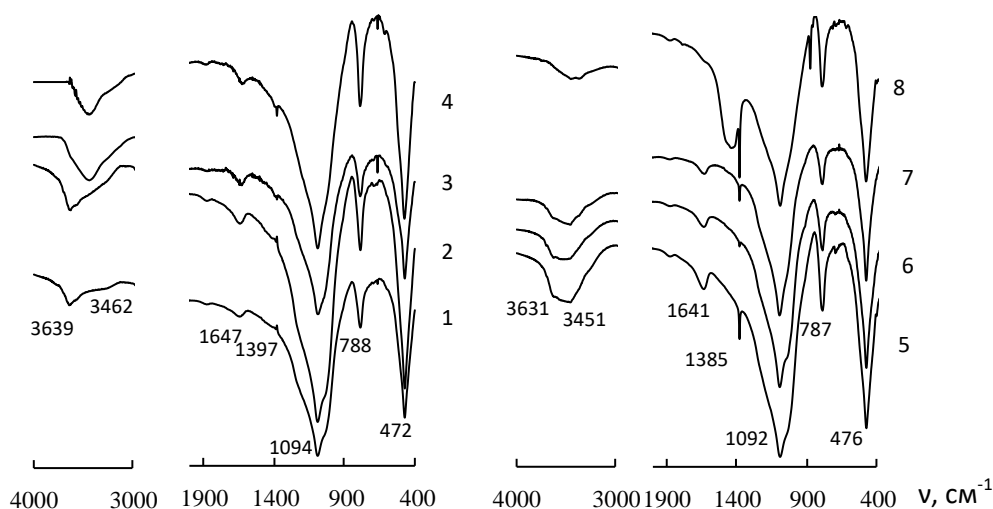


Рис.4.15. ІЧ-спектри носіїв та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі:
 1 – П-Тр(К-II); 2 – H₂O-Тр(К-II); 3 – 3Н-Тр(К-II)-1; 4 – 1000-Тр(К-II); 5 – Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К-II); 6 – Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Тр(К-II); 7 – Pd(II)-Cu(II)/3Н-Тр(К-II)-1; 8 – Pd(II)-Cu(II)/1000-Тр(К-II)

Таблиця 4.15. – Хвильові числа (ν , cm^{-1}) максимумів смуг поглинання зразків природного трепелу (К-II) та його модифікованих форм

Зразок	$\nu(\text{OH})$	$\delta(\text{OH}_2)$	$\nu_{\text{CO}_3^{2-}}$	Si-O-Si			Fe-Fe-OH	Інші смуги
				$\nu_{\text{ас}}$	$\nu_{\text{сим}}$	δ		
П-Тр(К-II)	3639 3462 пл	1647	1397 пл	1242 пл 1094 1047 пл	788	471	879 пл	664
H ₂ O-Тр(К-II)	3702 пл 3625 3558	1647	1395	1234 пл 1094 1036 пл	789	472	-	697
3Н-Тр(К-II)-1	3478	1643	1385	1092 1044 пл	792	471	-	667
1000-Тр(К-II)	3432	1635	1390	1094	790	476	-	667
Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К-II)	3631 пл 3451	1641	-	1092 1034 пл	787	472	-	1385; 695
Pd(II)-Cu(II)/H ₂ O-Тр(К-II)	3703 пл 3627 пл 3528	1641	-	1095 1043 пл	787	472	-	1386; 915
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Тр(К-II)-1	3478	1643	-	1092 1044 пл	792	471	-	1385; 667
Pd(II)-Cu(II)/1000-Тр(К-II)	3457	1590	-	1094 1043 пл	792	475	-	1385; 618

Смуги, що відповідають коливанням структурних фрагментів Т-О-Т (Т=Si, Al) не зазнають змін.

4.2.2.4. Адсорбція парів води

На рис. 4.16 представлено ізоТЕРМИ адсорбції-десорбції парів води зразками П-Тр(К-П) та його модифікованих форм. Профіль ізоТЕРМИ адсорбції парів води П-Тр(К-П) вказує на слабку спорідненість молекул води до поверхні адсорбенту, тому помітне збільшення адсорбції спостерігається лише при $P/P_s > 0,6$. ІзоТЕРМА, згідно з прийнятою класифікацією, відноситься до типу ІІІ. Десорбційна крива характеризується протяжною петлею капілярно-конденсаційного гістерезису в області значень P/P_s від 0,98 до 0,1, що властиво природним кремнеземам [2,48,222]. Видно, що ізоТЕРМА адсорбції-десорбції зразку H_2O -Тр(К-П) подібна ізоТЕРМІ вихідного трепелу; незначно знижується величина адсорбції при $P/P_s \rightarrow 1$. Після кислотного модифікування ізоТЕРМА адсорбції зразка 3Н-Тр(К-П)-1 має вигляд, аналогічний двом попереднім, проте змінюється форма гістерезисної петлі, яку можна віднести до ІІІ типу, при цьому замикання петлі відбувається

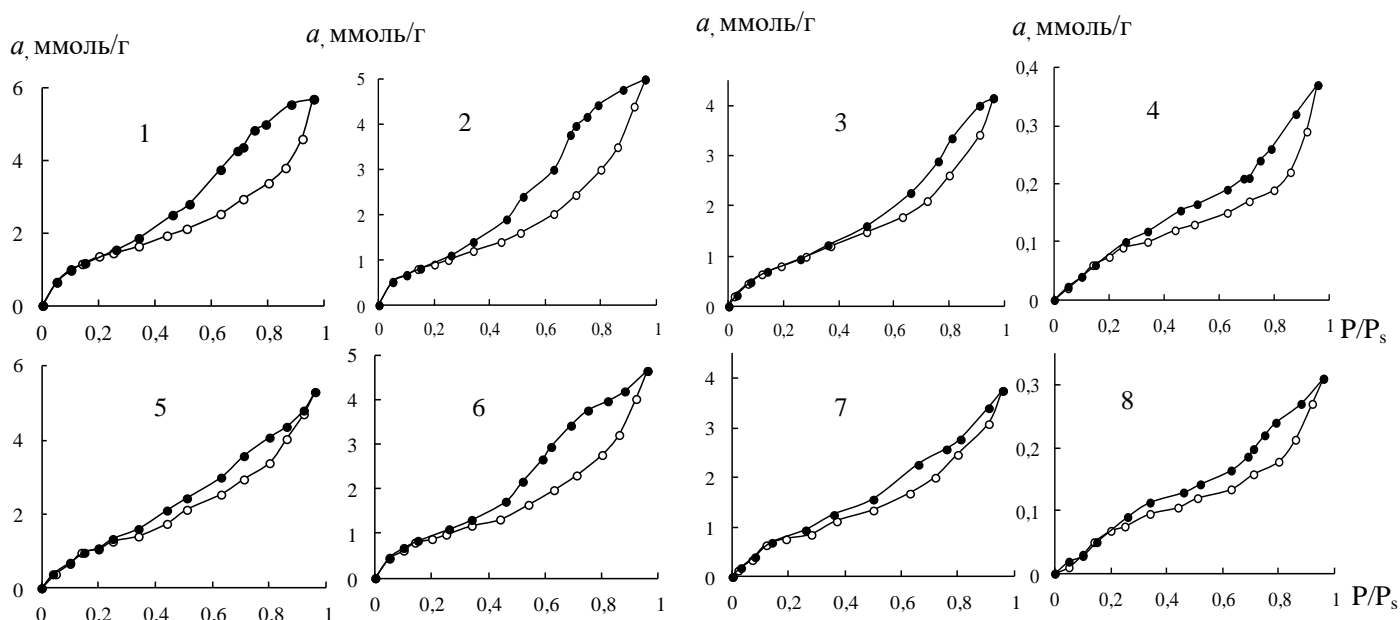


Рис.4.16. ІзоТЕРМИ адсорбції(○)-десорбції(●) парів води зразками Тр(К-П) та Pd(ІІ)-Cu(ІІ)-композицій на їх основі: 1 – П-Тр(К-П); 2 – H_2O -Тр(К-П); 3 – 3Н-Тр(К-П)-1; 4 – 1000-Тр(К-П); 5 – Pd(ІІ)-Cu(ІІ)/П-Тр(К-П); 6 – Pd(ІІ)-Cu(ІІ)/ H_2O -Тр(К-П); 7 – Pd(ІІ)-Cu(ІІ)/3Н-Тр(К-П)-1; 8 – Pd(ІІ)-Cu(ІІ)/1000-Тр(К-П)

при $P/P_s = 0,5-0,4$, що вказує на зміну розмірів пор. Слід звернути увагу, що зразок 1000-Тр(К-II) характеризується дуже малим значенням адсорбції, що свідчить про суттєві структурні зміни в результаті прожарювання природного трепелу. Беручи до уваги дані щодо адсорбції-десорбції парів води (рис. 4.16, табл. 4.16), можна зробити низку висновків про зміну структурно-адсорбційних характеристик природного трепелу в результаті його модифікування. Після обробки зразка П-Тр(К-II) киплячою водою або кислотою адсорбційні властивості щодо парів води змінюються різним чином. Так, по відношенню до природного трепелу параметри a_m і $S_{\text{пит}}$ зменшуються у такій послідовності: П-Тр(К-II) > 3Н-Тр(К-II)-1 > H₂O-Тр(К-II) >> 1000-Тр(К-II). Слід зазначити, що трепел після прожарювання при 1000 °С набагато менше адсорбує воду, ніж вихідний трепел. Що стосується активності води, то при модифікуванні П-Тр(К-II) водою та кислотою вона збільшується, що є особливо помітним при $a = 1,0$ ммоль/г. Для зразка 1000-Тр(К-II) криві адсорбції закінчуються при значенні $a = 0,37$ ммоль/г, і тому $a_{\text{H}_2\text{O}} \sim 1$.

Таблиця 4.16. – Структурно-адсорбційні характеристики зразків природного та модифікованих форм трепелу (К-II)

Зразок	Константи рівняння БЕТ		a_{∞} , ммоль/г	Q_1 , Дж/моль	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	
	a_m , ммоль/г	C				$a = 0,5$ ммоль/г	$a = 1,0$ ммоль/г
П-Тр(К-II)	1,29	18,26	5,7	7236	84	0,04	0,10
H ₂ O-Тр(К-II)	0,84	25,70	5,0	8075	54	0,05	0,22
3Н-Тр(К-II)-1	0,96	13,37	4,1	6474	62	0,08	0,27
1000-Тр(К-II)	0,13	3,39	0,37	3120	8	~1	-
Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К-II)	1,13	9,72	5,3	5695	73	0,06	0,17
Pd(II)-Cu(II)/H ₂ O-Тр(К-II)	0,86	17,48	4,6	7129	55	0,06	0,23
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Тр(К-II)-1	0,76	11,43	3,8	6091	50	0,09	0,33
Pd(II)-Cu(II)/1000-Тр(К-II)	1,29	18,26	5,7	7236	84	0,04	0,10

Отримана нами послідовність корелює зі зміною усередненого розміру кристалітів домінуючих фаз, і з їх зменшенням a_m і $S_{\text{пит}}$ збільшуються. Прожарювання зразка П-Тр(К-II) викликає агрегацію частинок α -кварцу і β -

кристобаліту, а також відбувається руйнування пористої структури, що призводить до зменшення $S_{\text{пит}}$ і адсорбції парів води.

4.2.2.5. Термохімічні властивості

У літературі відсутні дані про дегідратацію трепелу і вплив його модифікування на цей процес. На рис. 4.17 представлено дериватограми зразків природного і модифікованого трепелу. Можна відзначити, що для всіх зразків виявлено лише один ендоефект (табл. 4.17), який характеризує десорбцію фізично зв'язаної води. Крім загальної втрати маси, яка у разі 1000-Тр(К-II) становить лише 0,4 %, розраховано залишковий питомий вміст води ($m_{\text{пит}}$) у зразках після їх дегідратації при 110 °С, що відповідає температурі сушіння закріплених металокомплексних каталізаторів.

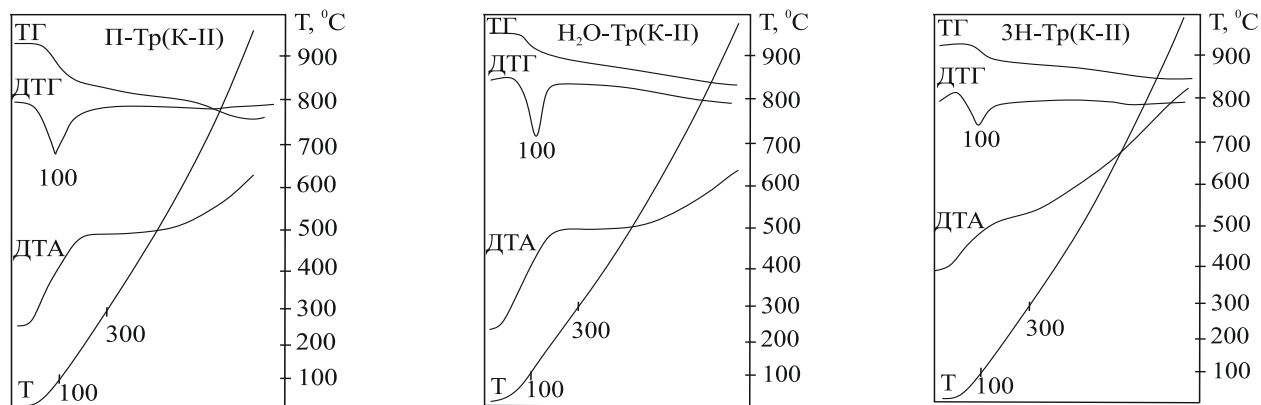


Рис. 4.17. Дериватограми природного трепелу та його модифікованих форм

Таблиця 4.17. – Результати термогравіметричного аналізу природного і модифікованого трепелу (К-II)

Зразок	Ендоефект, Т _М , °С	Абсолютна втрата маси, %			m _{пит} , ммоль/ г	С _{ОН-} , ммоль/ г
		в інтервалі, °С				
		25-110	25-300	25-1000		
П-Тр(К-II)	100	2,4	4,4	7,6	1,1	3,6
H ₂ O-Тр(К-II)	100	2,7	4,7	6,7	1,1	2,2
3Н-Тр(К-II)-1	100	1,7	3,8	7,5	1,2	4,6
1000-Тр(К-II)	-	-	-	0,4	-	-
Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К-II)	100	2,6	4,8	8,0	1,2	3,6
Pd(II)-Cu(II)/H ₂ O-Тр(К-II)	100	2,8	5,2	7,1	1,3	2,1
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Тр(К-II)-1	100	2,2	4,2	7,7	1,1	3,9
Pd(II)-Cu(II)/1000-Тр(К-II)	-	-	-	0,2	-	-

Усі зразки, крім 1000-Тр(К-II), мають практично однакові значення $m_{\text{пит}}$. Дані про втрату маси в області від 300 до 1000°C використовували для розрахунків вмісту поверхневих ОН-груп ($C_{\text{ОН}}$). Встановлено, що в результаті модифікування П-Тр(К-II) найбільший вміст поверхневих ОН-груп спостерігається у зразка 3Н-Тр(К-II)-1. При закріпленні солей паладію(II) і купруму(II) спостерігається незначне збільшення абсолютної втрати маси та зменшення кількості поверхневих ОН-груп у разі носія 3Н-Тр(К-II)-1.

4.2.2.6. Протолітичні властивості

У табл.4.18 наведено параметри рН суспензії зразків П-Тр(К-II), Н₂О-Тр(К-II), 3Н-Тр(К-II)-1 та 1000-Тр(К-II). Видно, що кип'ятіння у воді та термічна обробка зразків призводять до підвищення рН суспензії, а кип'ятіння у кислоті – до його зниження відносно природного зразка. Слід зазначити, що для зразка Н₂О-Тр(К-II), як і для П-Тр(К-II), протоліз молекул води відбувається на кислотних центрах Льюїса ($\Delta pH_c < 0$). Однак, у випадку зразків 3Н-Тр(К-II)-1 та 1000-Тр(К-II) характер кривих змінюється ($\Delta pH_c > 0$). Додатне значення ΔpH_c вказує на протонування поверхні 3Н-Тр(К-II)-1 (4.1) та 1000-Тр(К-II) (4.2) під час взаємодії з дистильованою водою за кислотним механізмом, а саме:



Таблиця 4.18. – Характеристики кислотності поверхні зразків природного та модифікованого трепелу (К-II)

Зразок	pH_0	$pH_{\text{ст}}$	ΔpH_c
П-Тр(К-II)	8,69	8,15	-0,54
Н ₂ О-Тр(К-II)	9,06	9,04	-0,02
3Н-Тр(К-II)-1	5,24	5,57	0,33
1000-Тр(К-II)	10,2	10,45	0,25

4.2.2.7. Кінетика окиснення СО киснем в присутності комплексів Pd(II) і Cu(II), закріплених на зразках модифікованих форм трепелу(К-II)

На рис. 4.18 представлені кінетичні криві у координатах $C_{\text{CO}}^{\text{к}} - \tau$ для реакції окиснення монооксиду карбону киснем в присутності композицій $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/\bar{\text{S}}$ ($\bar{\text{S}} = \text{П-Тр(К-II)}$, $\text{H}_2\text{O-Тр(К-II)}$, 3Н-Тр(К-II)-1 , 300-Тр(К-II) , 1000-Тр(К-II)). Кінетичні дослідження свідчать про те, що композиція на основі 1000-Тр(К-II) повністю втрачає каталітичні властивості: відсутній стаціонарний режим реакції, і вже за 50 хв. пропускання ГПС крізь шар каталізатора $C_{\text{CO}}^{\text{к}} = C_{\text{CO}}^{\text{п}}$, і кількість окисненого СО є майже у 50 раз меншою у порівнянні з вихідним трепелом (табл.4.19).

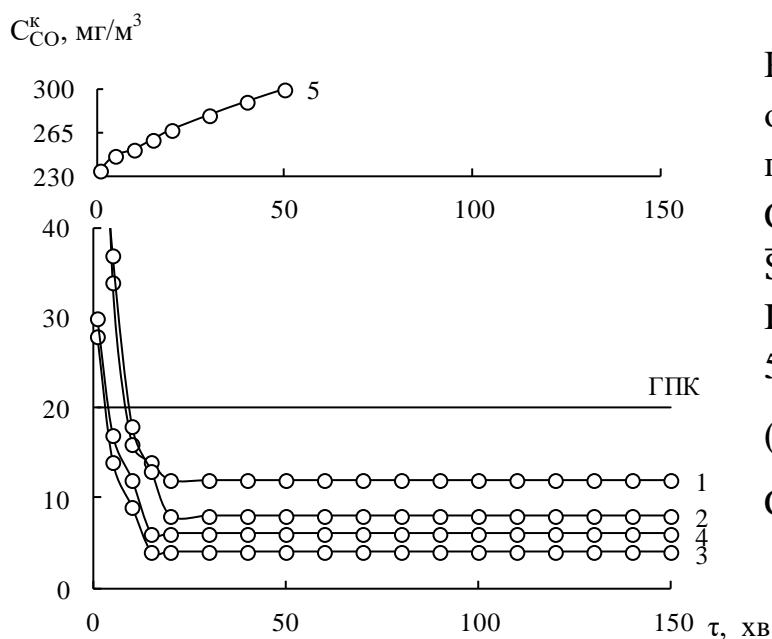


Рис. 4.18 Зміна $C_{\text{CO}}^{\text{к}}$ у часі при окисненні СО киснем в присутності композицій Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{\text{S}}$

$\bar{\text{S}}$: 1 – П-Тр(К-II); 2 – $\text{H}_2\text{O-Тр(К-II)}$; 3 – 3Н-Тр(К-II)-1 ; 4 – 300-Тр ; 5 – 1000-Тр(К-II) .

($C_{\text{Pd(II)}} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 8,8 \cdot 10^{-5}$;

$C_{\text{KBr}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

Каталізатори на основі природного та модифікованого зразків трепелу (К-II) забезпечують високий ступінь конверсії СО (96-99%) у стаціонарному режимі, при якій $C_{\text{CO}}^{\text{к}} < \text{ГПК}(\text{СО})$. Суттєві відмінності спостерігаються на початковому етапі реакції: кінцева концентрація СО наближається до ГПК тільки у разі каталізаторів на носіях $\text{H}_2\text{O-Тр(К-II)}$ і 300-Тр(К-II) .

Таблиця 4.19. – Кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення СО киснем в присутності закріплених на природному трепелі та його модифікованих формах комплексів Pd(II) і Cu(II)

$$(C_{\text{Pd(II)}} = 3,05 \cdot 10^{-5}; C_{\text{Cu(II)}} = 8,8 \cdot 10^{-5}; C_{\text{KBr}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/Г})$$

Носій \bar{S}	$W \cdot 10^9$, моль/(Г·с)		C_{CO}^k , мг/м ³	k_I , с ⁻¹	$\eta_{\text{ст}}$, %	$Q_{\text{досл}} \cdot 10^4$, моль СО	n
	$W_{\text{п}}$	$W_{\text{ст}}$					
П-Тр(К-II)	16,2	17,3	12	3,7	96	14,8	4,9
H ₂ O-Тр(К-II)	17,1	17,8	4	4,5	99	15,2	5,0
3Н-Тр(К-II)-1	16,3	17,5	8	3,8	97	15,0	4,9
300-Тр(К-II)	17,0	17,6	6	4,1	98	15,1	5,0
1000-Тр(К-II)	3,2	-	300	-	-	0,3	0,1

4.2.3. Модифіковані форми трепелу (М-II)

4.2.3.1. Рентгенофазовий аналіз

Рентгенофазові дослідження показали (рис. 4.19, табл.4.20), що трепел Могилів-Подільського родовища характеризується високим вмістом фази кальциту, який несуттєво змінюється у разі гідротермальної та кислотно-термальної модифікації. Проте розмір кристалітів цієї фази після модифікування зменшується майже у 5 разів. Вміст фази α -тридиміту збільшується у зразках H₂O-Тр(М-II) та 3Н-Тр(М-II)-1 на 10,8% та 7,1%, відповідно, а розмір кристалітів

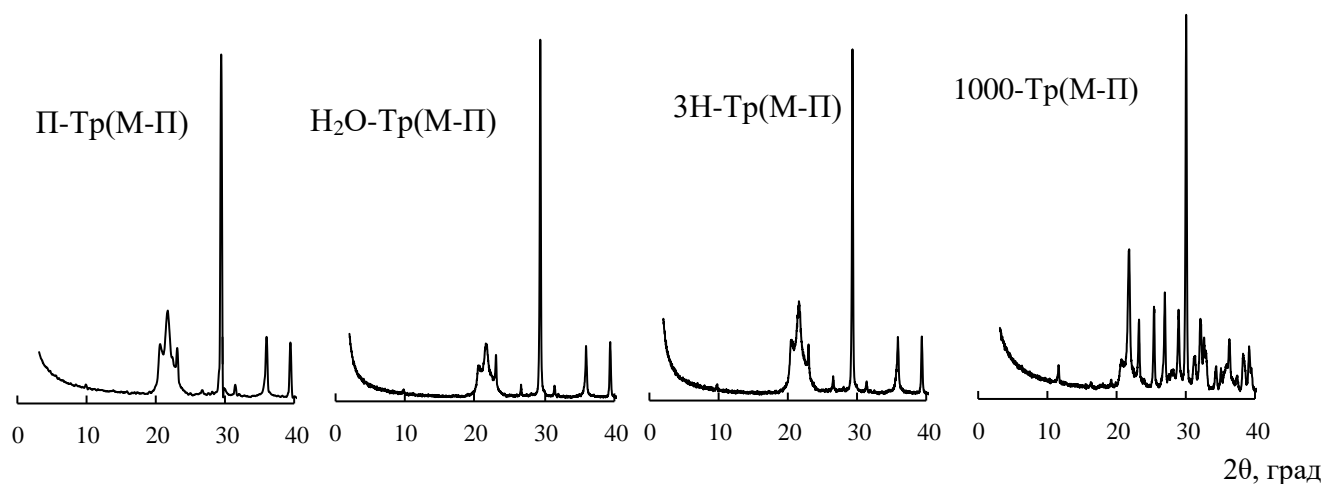


Рис.4.19. Дифрактограми зразків природного та модифікованого трепелу Могилів-Подільського родовища

зменшується до 20 нм. По відношенню до природного зразка вміст фази β -кристобаліту зменшується в зразках $\text{H}_2\text{O-Tr(M-II)}$ та 3H-Tr(M-II)-1 , але розмір кристалітів збільшується до 21 нм. Найбільших змін зазнає зразок, прожарений при 1000 °С. В ньому зникають фази кальциту та $\alpha\text{-SiO}_2$, залишаються у меншій кількості фази β -кристобаліту та α -тридиміту та з'являються нові фази – воластоніт (CaSiO_3 ; 45,2 %) та β -ларніт (Ca_2SiO_4 ; 24,9%) (рис.4.19). Автори [160], які досліджували температурну обробку природного діатоміту, також виявили фазу воластоніту.

Таблиця 4.20. – Вміст основних фаз (%) та розмір кристалітів (D, нм) в зразках II-Tr(M-II) та модифікованих формах

Зразок	Фаза							
	$\alpha\text{-SiO}_2$		β -кристобаліт		α -тридиміт		CaCO_3	
	Вміст, %	D, нм	Вміст, %	D, нм	Вміст, %	D, нм	Вміст, %	D, нм
II-Tr(M-II)	0,6	-	35,5	8	16,2	26	47,3	555
$\text{H}_2\text{O-Tr(M-II)}$	0,8	>1000	23,0	21	27,0	20	49,0	93
3H-Tr(M-II)-1	1,5	>1000	31,1	21	23,3	20	44,1	93
1000-Tr(M-II)	-	-	12,2	6	15,2	8	-	-
$\text{Pd(II)-Cu(II)/II-Tr(M-II)}$	-	-	37,2	8	17,1	29	40,7	557

4.2.3.2. ІЧ-спектральні дослідження

У спектрі II-Tr(M-II) (рис.4.20, табл.4.21) спостерігається слабка, широка смуга при 3445 см^{-1} , яка відноситься до валентних коливань ОН-груп молекули води. Для природного трепелу Могилів-Подільського родовища є характерною наявність смуг симетричних і асиметричних валентних і деформаційних коливань структурного фрагмента Si-O-Si в області $400\text{-}1103\text{ см}^{-1}$ (рис.4.20). Дуже сильна і широка смуга з максимумом при 1430 см^{-1} належить фазі кальциту. В спектрі присутня слабка смуга валентних коливань фрагмента Si-O-Al (713 см^{-1}). В зразках $\text{H}_2\text{O-Tr(M-II)}$ та 3H-Tr(M-II)-1 найбільші зміни відбуваються в області валентних коливань води – максимум смуг валентних коливань зсувається в

низькочастотну область. Звертає на себе увагу те, що після кип'ятіння у кислоті інтенсивність смуг кальциту та симетричних коливань Si-O-Si стає майже однаковою, що свідчить про руйнування карбонату кальцію 3М HNO₃. Після прожарювання зразка при 1000 °С вигляд ІЧ-спектру зазнає суттєвих змін: смуги, відповідальні за кальцит, зникають, але з'являється смуга середньої сили з

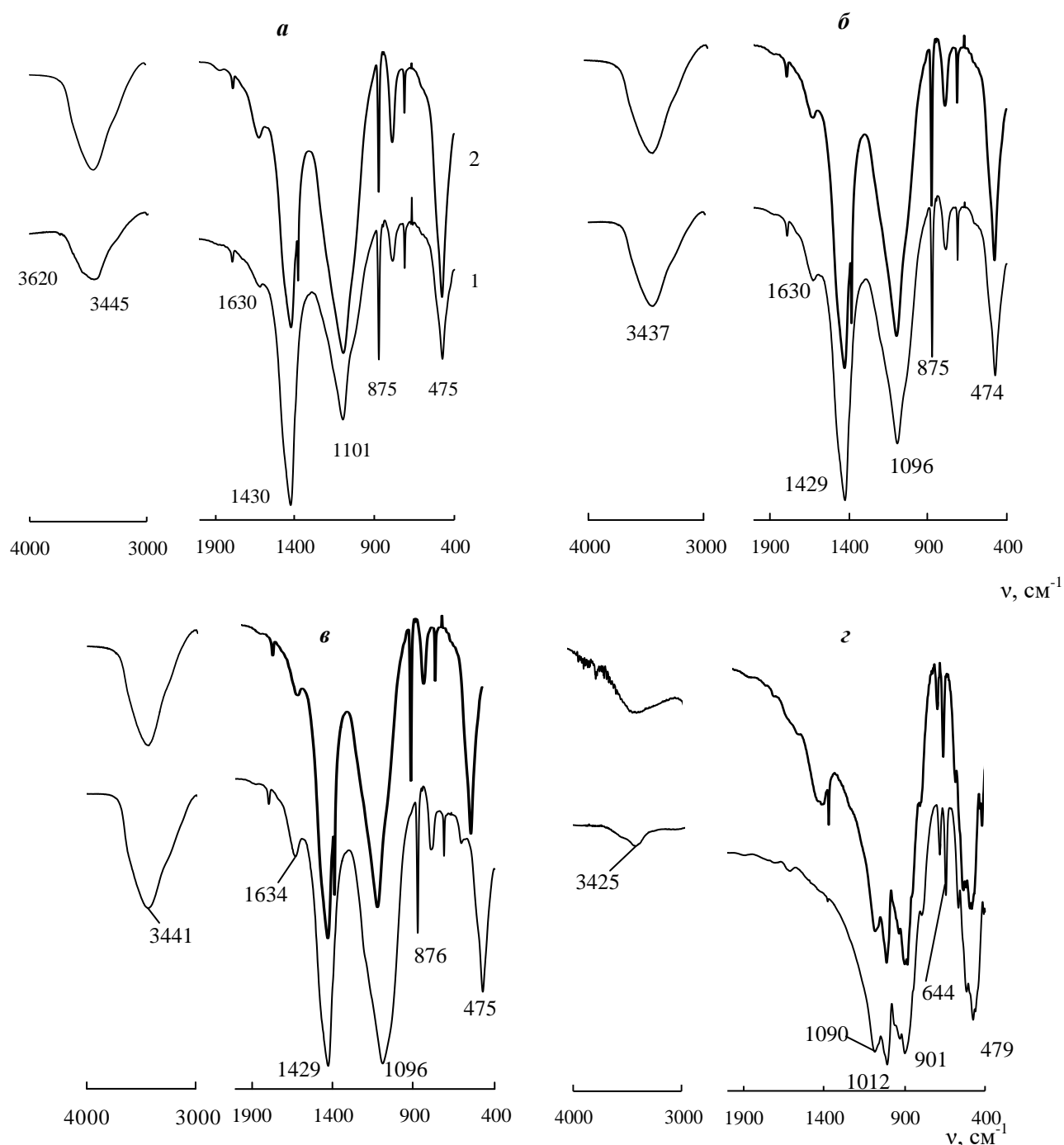


Рис.4.20. ІЧ-спектри зразків носіїв (1) та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі (2): *a* – П-Тр(М-П), *б* – H₂O-Тр(М-П), *в* – 3Н-Тр(М-П), *г* – 1000-Тр(М-П)

максимумом при 644 см^{-1} , що може відноситися до коливань фази кристобаліту [157] або може бути визначеною як індивідуальна смуга воластоніту. Також до індивідуальних смуг воластоніту можуть бути віднесені смуги з максимумами при 901 , 515 та 474 см^{-1} . Смуги, що відповідають коливанням Si-O-Al і Si-O-Si, стають більш виразними у порівнянні з відповідними смугами у природному зразку. Смуга валентних коливань ОН-групи в молекулі води стає вкрай слабкою. В спектрах всіх зразків, крім 1000-Тр(М-П), виявляється смуга середньої інтенсивності при 875 см^{-1} , яку віднесено до деформаційних коливань ОН-групи в структурному фрагменті Fe-Fe-ОН, що підтверджує наявність фази Fe_2O_3 .

Таблиця 4.21. – Хвильові числа (ν , см^{-1}) максимумів смуг поглинання зразків природного трепелу (М-П) та його модифікованих форм

Зразок	$\nu(\text{OH})$	$\delta(\text{OH}_2)$	$\nu_{\text{CO}_3^{2-}}$	Si-O-Si			Fe-Fe-ОН	Інші смуги
				$\nu_{\text{ас}}$	$\nu_{\text{сим}}$	δ		
П-Тр(М-П)	3445 3620 пл	1630	1430	1101	789	475	875	712
H_2O -Тр(М-П)	3437	1630	1429	1096	788	474	875	713
3Н-Тр(М-П)-1	3441	1634	1429	1096	788	475	875	609
1000-Тр(М-П)	3425	-	-	1090 1012	792	474	-	931- 515
Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(М-П)	3447	1637	1429	1096	790	474	875	1385, 713
Pd(II)-Cu(II)/ H_2O -Тр(М-П)	3446	1630	1429	1098	789	474	875	1385, 712
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Тр(М-П)-1	3441	1643	1429	1095	787	474	875	1385, 713
Pd(II)-Cu(II)/1000-Тр(М-П)	3419		-	1011 1085	459 503 516	-		1433 1385 932 - 567

При закріпленні каталітичних композицій у всіх випадках з'являється смуга з максимумом $\sim 1385\text{ см}^{-1}$, що відноситься до коливань іонів NO_3^- (розділ 4.1.2, 4.2.3). У спектрі зразка Pd(II)-Cu(II)/ H_2O -Тр(М-П) смуга, що відповідає валентним коливанням молекули води, зазнає високочастотний зсув.

4.2.3.3. Адсорбція парів води

На рис. 4.21 представлено ізотерми адсорбції-десорбції парів води зразками П-Тр(М-П), H_2O -Тр(М-П), 3Н-Тр(М-П)-1 та 1000-Тр(М-П) та каталізаторами на їхній основі. Видно, що модифікування трепелу водою та кислотою майже не змінює профілів ізотерм адсорбції; у той же час характер десорбційних кривих дещо відрізняється. Зразок трепелу, прожарений при 1000 °С, демонструє слабку спорідненість до молекул води, $S_{\text{пит}}$ для нього є найменшою і становить 6 м²/г (табл. 4.22). Слід відзначити, що площа питомої поверхні збільшується лише після кип'ятіння у кислоті. Термодинамічна активність адсорбованих молекул води ($a_{\text{H}_2\text{O}} = P/P_s$) за умов сталої величини адсорбції убиває у такій послідовності: H_2O -Тр(М-П) > П-Тр(М-П) > 3Н-Тр(М-П)-1. Для 1000-Тр(М-П) активність води наближається до 1.

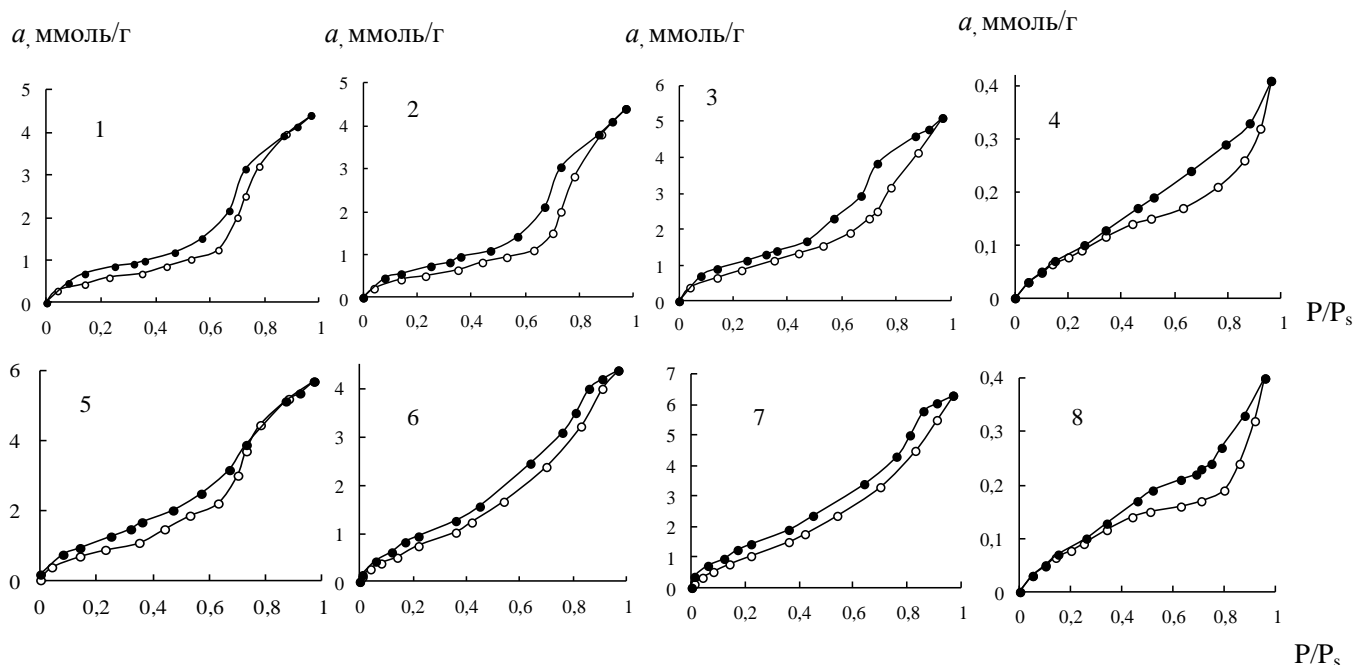


Рис.4.21. Ізотерми адсорбції(○)-десорбції(●) парів води зразками Тр(М-П) та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі: 1 – П-Тр(М-П); 2 – H_2O -Тр(М-П); 3 – 3Н-Тр(М-П)-1; 4 – 1000-Тр(М-П); 5 – Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(М-П); 6 – Pd(II)-Cu(II)/ H_2O -Тр(М-П); 7 – Pd(II)-Cu(II)/3Н-Тр(М-П)-1; 8 – Pd(II)-Cu(II)/ 1000-Тр(М-П)

Таблиця 4.22. – Структурно-адсорбційні характеристики зразків природного і хімічно модифікованого трепелу (М-П)

Зразок	Константи рівняння БЕТ		a_{∞} , ммоль /г	Q_1 , Дж/моль	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	
	a_m , ммоль /г	C				$a = 0,5$ ммоль/ г	$a = 1,0$ ммоль/ г
П-Тр(М-П)	0,47	29,88	4,40	8168	30	0,18	0,52
H ₂ O-Тр(М-П)	0,46	19,06	4,40	7341	30	0,20	0,57
3Н-Тр(М-П)-1	0,80	17,30	5,10	7104	52	0,07	0,28
1000-Тр(М-П)	0,09	8,59	0,40	5393	6	~1	-
Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(М-П)	0,76	21,20	5,70	6271	49	0,70	0,33
Pd(II)-Cu(II)/H ₂ O-Тр(М-П)	0,47	39,60	4,38	8992	31	0,16	0,34
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Тр(М-П)-1	0,75	18,75	6,30	7301	49	0,07	0,22
Pd(II)-Cu(II)/1000-Тр(М-П)	0,09	9,09	0,42	5531	7	~1	-

4.2.3.4. Термохімічні властивості

При термічному дослідженні було встановлено, що зразки природного та модифікованого трепелу Могилів-Подільського родовища, крім 1000-Тр(М-П), виявляють два ендоефекти, які відповідають втраті фізично зв'язаної води (80-100°C) та розкладанню фази кальциту (900-980°C) (рис.4.22, табл.4.23). В зразку 1000-Тр(М-П) виявлено лише один ендоефект, пов'язаний, скоріш за все, з розкладанням кальциту, що залишився після прожарювання.

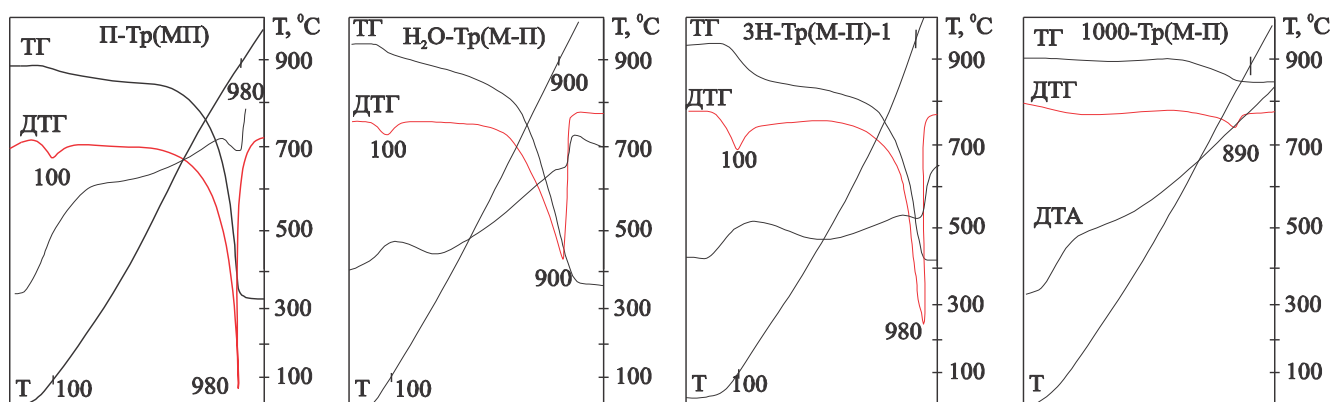


Рис. 4.22. Дериватограми природного трепелу П-Тр(М-П) та його модифікованих форм

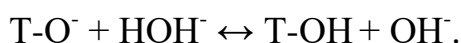
Таблиця 4.23. – Результати термогравіметричного аналізу природного і модифікованого трепелу

Зразок	Ендоефект Т _м , °С	Абсолютна втрата маси, %			m _{пит} , ммоль/г
		в інтервалі, °С			
		25-110	25-300	25-1000	
П-Тр(М-П)	100	0,6	1,2	24,0	0,3
	980				
Н ₂ О-Тр(М-П)	80	1,2	2,0	24,0	0,7
	900				
3Н-Тр(М-П)-1	100	1,6	3,6	20,8	1,1
	980				
1000-Тр(М-П)	890	-	-	2,8	-
Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(М-П)	100	1,6	3,6	26,0	1,1
	900				
Pd(II)-Cu(II)/Н ₂ О-Тр(М-П)	110	1,8	4,2	28,2	1,3
	850				
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Тр(М-П)-1	100	1,4	4,0	22,8	1,4
	830				
Pd(II)-Cu(II)/1000-Тр(М-П)	870	-	-	2,4	-

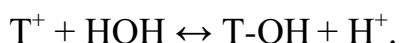
Треба зауважити, що в каталізаторах Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} температура другого ендоефекту помітно знижується в порівнянні з носієм. Втрата маси зразками є майже однаковою, та становить 20-24 мас.%, крім зразка 1000-Тр(М-П).

4.2.3.5. Протолітичні властивості

В табл. 4.24 узагальнено результати значень рН водних суспензій у рівноважному стані та суспензійний ефект ΔpH_c . Водні суспензії усіх зразків, окрім 3Н-Тр(М-П)-1, виявляють $\text{pH}_{\text{ст}} > 7$. Слід відзначити, що у випадку зразка 1000-Тр(М-П) значення $\Delta\text{pH}_c > 0$, тобто дисоціація молекул води на основних центрах Льюїса відбувається за кислотним механізмом:



В інших випадках $\Delta\text{pH}_c < 0$, тобто дисоціація молекул води перебігає за основним механізмом на кислотних центрах Льюїса



Таблиця 4.24. – Характеристики кислотності поверхні природного і модифікованого трепелу (М-П)

Зразок	pH ₀	pH _{ст}	ΔpH _c
П-Тр(М-П)	9,45	9,15	-0,30
H ₂ O-Тр(М-П)	8,66	8,58	-0,08
3Н-Тр(М-П)-1	5,75	5,25	-0,50
1000-Тр(М-П)	10,00	11,04	1,04

4.2.3.6. Кінетика окиснення СО киснем в присутності комплексів Pd(II) і Cu(II), закріплених на зразках модифікованих форм Тр(М-П)

Результати тестування каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} (\bar{S} = П-Тр(М-П) та модифіковані форми) представлено на рис.4.23 та узагальнено в табл.4.25. Композиція, закріплена на 1000-Тр(М-П), не виявляє каталітичних властивостей, а кінцева концентрація СО швидко сягає початкової. У разі усіх інших зразків каталізатора кінетичні криві мають однаковий вигляд: стаціонарний режим встановлюється за 10-60 хв. після контакту ГПС з каталізатором; найбільший ступінь конверсії СО (91%) забезпечує зразок K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/3Н-Тр(М-П)-1, але $C_{CO}^k > ГПК_{p.3}$.

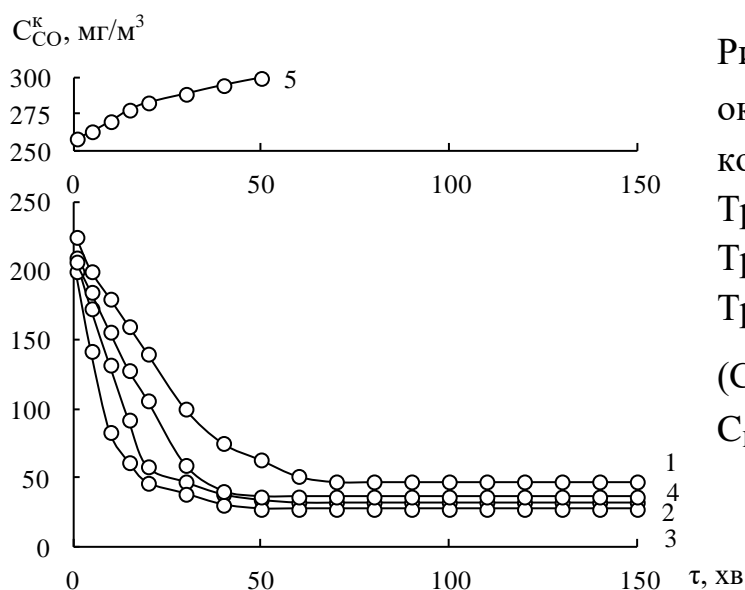


Рис. 4.23. Зміна C_{CO}^k у часі при окисненні СО киснем в присутності композицій Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} : 1 – П-Тр(М-П), 2 – H₂O-Тр(М-П); 3 – 3Н-Тр(М-П); 4 – 300-Тр(М-П); 5 – 1000-Тр(М-П).

($C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$;
 $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

Таблиця 4.25. – Кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення СО киснем в присутності закріплених на природному трепелі (М-П) та його модифікованих формах комплексів Pd(II) і Cu(II)

$$(C_{\text{Pd(II)}} = 3,05 \cdot 10^{-5}; C_{\text{Cu(II)}} = 8,8 \cdot 10^{-5}; C_{\text{KBr}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/Г})$$

Носій \bar{S}	$W \cdot 10^9$, моль/(Г·с)		C_{CO}^k , мг/м ³	k_I , с ⁻¹	$\eta_{\text{ст}}$, %	$Q_{\text{досл}} \cdot 10^4$, моль СО	n
	$W_{\text{п}}$	$W_{\text{ст}}$					
П-Тр(М-П)	5,6	15,2	47	2,2	84	12,0	3,9
H ₂ O-Тр(М-П)	7,6	16,1	32	2,7	89	13,3	4,4
3Н-Тр(М-П)-1	9,5	16,4	27	2,9	91	13,7	4,5
300-Тр(М-П)	9,1	15,8	36	2,6	88	13,2	4,3
1000-Тр(М-П)	2,2	-	300	-	-	0,2	0,07

Більш того, для усіх зазначених зразків на початку реакції визначається висока кінцева концентрація СО.

4.3. Оптимізація складу каталітичної композиції $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KHal}/\bar{S}$ (KHal = KCl, KBr, KI; \bar{S} = H₂O-Тр(K-I, K-II))

Вплив концентрації Pd(II). Відомо, що помітна швидкість каталітичного окиснення СО киснем спостерігається тільки за умов одночасної присутності Pd(II) та Cu(II) і залежить від природи лігандів в їхній координаційній сфері [38,39].

На рис. 4.24 представлено кінетичні криві зміни C_{CO}^k у часі при окисненні СО киснем повітря в присутності композицій $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr}/\bar{S}$ (\bar{S} = H₂O-Тр(K-I), рис. 4.24а; \bar{S} = H₂O-Тр(K-II), рис. 4.24б), у складі яких варіювали вміст паладію(II) від 0 до $3,05 \cdot 10^{-5}$ моль/Г за умови сталих $C_{\text{Cu(II)}}$, C_{KBr} та інших параметрів реакції. На рис. 4.24а наведено кінетику реакції тільки для п'яти значень $C_{\text{Pd(II)}}$, усі результати узагальнено в табл. 4.26. Видно, що за відсутності паладію(II) в складі композиції монооксид карбону не окиснюється киснем, кінцева концентрація СО вже за 10 хв. сягає початкової (рис.4.24а, крива 1).

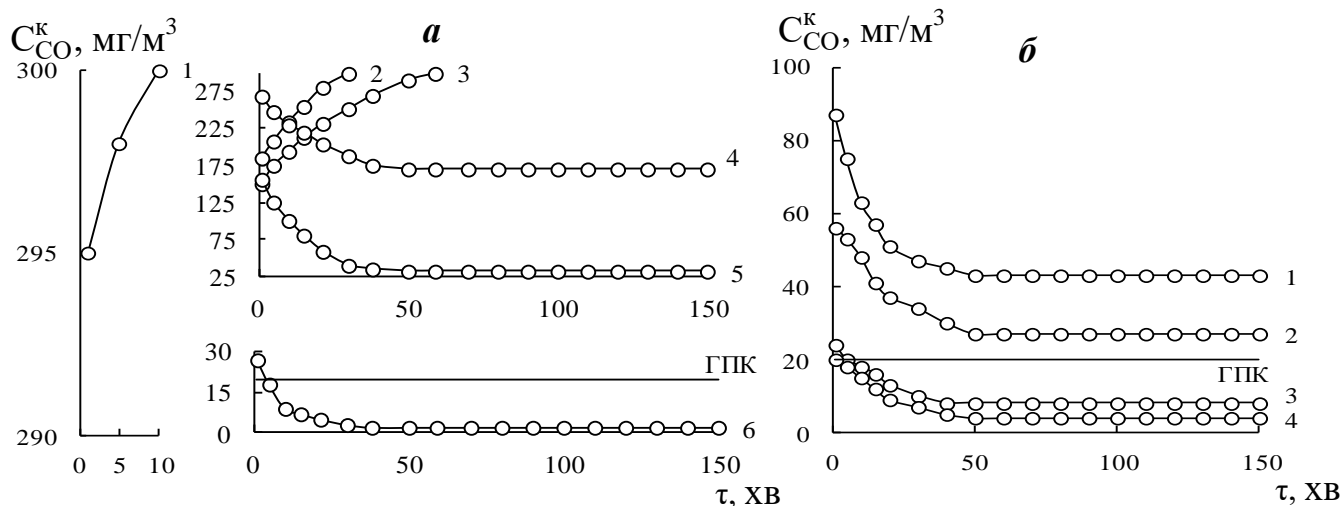


Рис.4.24. Зміна C_{CO}^k у часі в реакції окиснення СО киснем при різному вмісті паладію(II) в зразках $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$; $\bar{S} = H_2O-Trp(K-I)$ (а); $\bar{S} = H_2O-Trp(K-II)$ (б)

$C_{Pd(II)} \cdot 10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,15; 3 – 0,30; 4 – 0,68; 5 – 1,02; 6 – 3,05 (а)

$C_{Pd(II)} \cdot 10^5$, моль/г: 1 – 1,36; 2 – 2,01; 3 – 2,72; 4 – 3,05 (б)

($C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

Таблиця 4.26. – Вплив концентрації паладію(II) у складі композицій $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$ на кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення СО киснем

($C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$, $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

$C_{Pd(II)} \cdot 10^5$, МОЛЬ/Г	$W \cdot 10^9$, МОЛЬ/(Г·С)		C_{CO}^K , МГ/М ³	k_I , С ⁻¹	η_{CT} , %	$Q_{досл} \cdot 10^4$, МОЛЬ СО
	W_{II}	W_{CT}				
$\bar{S} = H_2O-Tp(K-I)$						
0	-	-	300	-	-	-
0,15	5,5	-	300	-	-	0,3
0,30	7,5	-	300	-	-	1,4
0,68	3,1	7,8	170	0,6	43	6,3
1,05	10,5	16,1	31	2,6	90	13,5
1,36	16,3	17,6	7	4,3	98	15,0
2,72	16,3	17,7	5	4,7	98	15,2
3,05	17,5	17,9	2	5,7	99	15,3
$\bar{S} = H_2O-Tp(K-II)$						
1,36	13,5	15,4	43	2,0	86	13,3
2,01	14,8	16,4	27	2,5	91	13,9
2,72	16,8	17,5	8	3,8	97	15,0
3,05	16,9	17,8	4	4,5	99	15,2

Встановлено, що при $C_{Pd(II)} \leq 0,30 \cdot 10^{-5}$ моль/г на кривих $C_{CO}^K - \tau$ відсутні стаціонарні ділянки. Але при $C_{Pd(II)} > 0,30 \cdot 10^{-5}$ моль/г кінетика реакції змінюється: за деякий час встановлюється стаціонарний режим, швидкість реакції (W_p , $W_{ст}$) та число каталітичних циклів (n) збільшуються (табл. 4.26). У разі композиції Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Tr(K-II) (рис. 4.24б, табл. 4.26) вміст Pd(II) варіювали від $1,36 \cdot 10^{-5}$ моль/г до $3,05 \cdot 10^{-5}$ моль/г, за яких окиснення CO киснем відбувається у стаціонарному режимі. Хоча швидкість реакції в стаціонарному режимі за умови $C_{Pd(II)} > 1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/г мало змінюється (рис. 4.25), слід звернути увагу на зміну C_{CO}^K (табл. 4.26). Для першого зразка ($\bar{S} = H_2O-Tr(K-I)$) при $C_{Pd(II)} = 1,36 \cdot 10^{-5}$ моль/г кінцева концентрація монооксиду карбону різко зменшується та стає меншою за ГПК_{CO}. Такий результат для другого зразка досягнуто тільки при $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$ моль/г. Однаковий ступінь перетворення CO (99%) для двох зразків спостерігається при $C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$ моль/г. Слід зауважити, що за цих умов на початку реакції $C_{CO}^K = ГПК_C$.

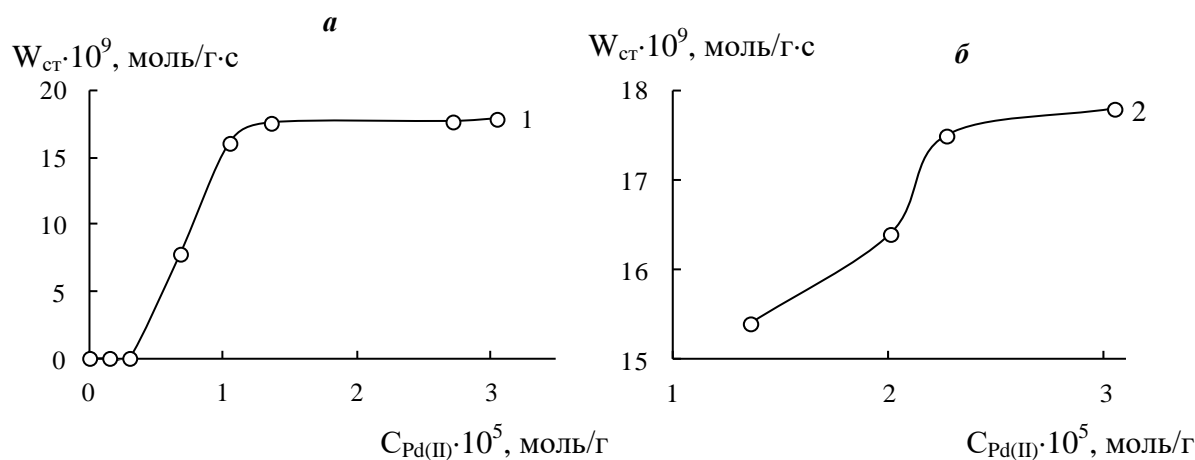


Рис. 4.25. Залежність $W_{ст}$ від концентрації паладію(II) у зразках $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$

\bar{S} : *a* – H₂O-Tr(K-I), *б* – H₂O-Tr(K-II)

Вплив концентрації Cu(II). На активність Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} – каталізатора окиснення монооксиду карбону суттєво впливає не тільки вміст паладію(II), але й купруму(II). Останній виконує роль промотора [38], і при певному співвідношенні $[Pd(II)]/[Cu(II)]$ спостерігається синергетичний ефект. На рис. 4.26*a* і 4.26*б* представлено дані про кінетику окиснення CO киснем в присутності каталітичних

композицій $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$, $\bar{S} = H_2O-Tr(K-I)$, рис. 4.26(a), $\bar{S} = H_2O-Tr(K-II)$, 4.26(б). Вміст $Cu(II)$ варіювали від 0 до $11,7 \cdot 10^{-5}$ моль/г. У відсутності купруму(II) в складі каталізатора окиснення CO не відбувається (рис.4.26a, крива 1), але вже при $C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г (перша композиція) та при $C_{Cu(II)} = 1,17 \cdot 10^{-5}$ моль/г (друга композиція) за деякий час спостерігається окиснення CO в стаціонарному режимі.

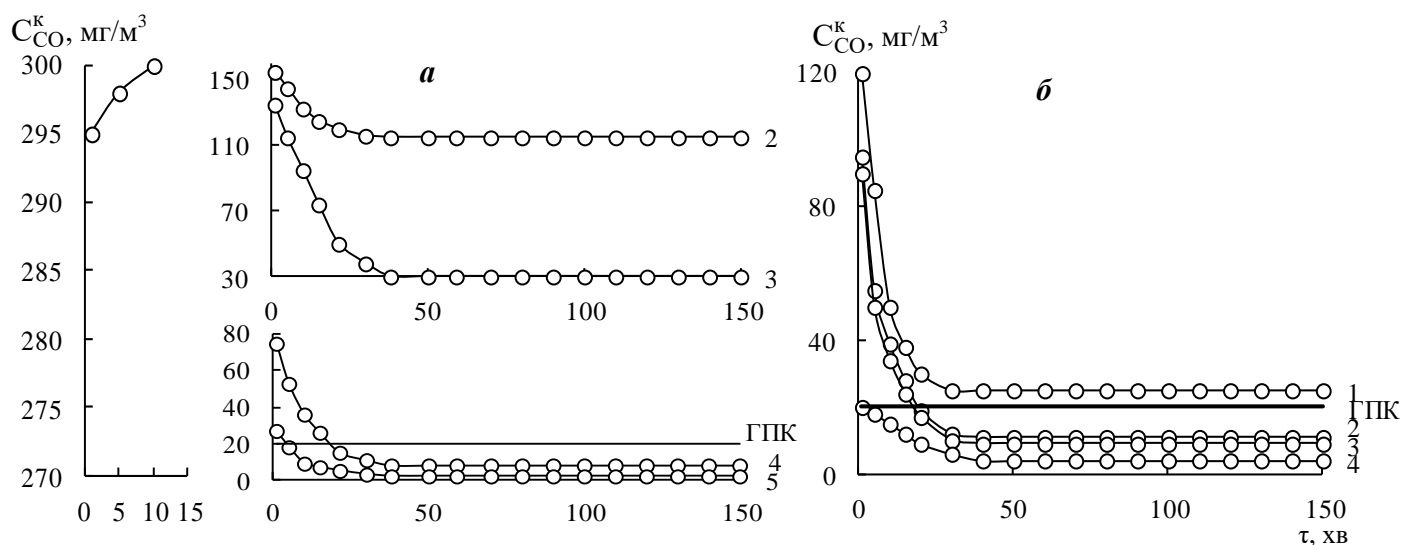


Рис. 4.26. Зміна C_{CO}^k у часі в реакції окиснення CO при різному вмісті купруму(II) в зразках $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$; $\bar{S} = H_2O-Tr(K-I)$ (a); $\bar{S} = H_2O-Tr(K-II)$ (б)
 $C_{Cu(II)} \cdot 10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 2,9; 3 – 5,9; 4 – 6,4; 5 – 8,8 (a)
 $C_{Cu(II)} \cdot 10^5$, моль/г: 1 – 1,17; 2 – 2,9; 3 – 5,9; 4 – 8,8 (б)
 $(C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

Профілі кінетичних кривих не змінюється при варіюванні $C_{Cu(II)}$, що вказує на однаковий механізм дії купруму (II) в реакції. Для двох серій зразків каталізатора зі збільшенням $C_{Cu(II)}$ суттєво зростає початкова швидкість реакції (W_p); швидкість реакції в стаціонарному режимі мало змінюється за умови $C_{Cu(II)} = 6,4 \cdot 10^{-5}$ моль/г (перша композиція, рис.4.26) та $C_{Cu(II)} > 1,17 \cdot 10^{-5}$ моль/г (друга композиція, рис.4.26). Незважаючи на те, що за умови вказаних концентрацій $Cu(II)$ в стаціонарному режимі $C_{CO}^k < ГПК_{(CO)}$, вміст купруму(II) в двох композиціях продовжували збільшувати, щоб досягти такої початкової швидкості реакції (W_p), за якої $C_{CO}^k \leq ГПК_{(CO)}$. Такої умови досягнуто при $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$ моль/г.

Таблиця 4.27. – Вплив концентрації купруму(II) у складі композиції $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$ на кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення СО киснем

$$(C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/Г})$$

$C_{Cu(II)} \cdot 10^5,$ МОЛЬ/Г	$W \cdot 10^9,$ МОЛЬ/(Г·С)		$C_{CO}^K,$ МГ/М ³	k_I, c^{-1}	$\eta_{ст}, \%$	$Q_{досл} \cdot 10^4,$ МОЛЬ СО
	$W_{п}$	$W_{ст}$				
$\bar{S} = H_2O-Tp(K-I)$						
0	-	-	300	-	-	-
2,9	9,3	11,10	115	0,94	62	9,44
5,9	11,1	16,20	35	2,34	88	12,7
6,4	14,82	17,52	8	3,55	97	14,9
7,0	15,06	17,70	5	4,01	98	15,1
7,6	15,48	17,76	4	4,23	99	15,1
8,8	17,5	17,9	2	5,7	99	15,3
11,7	16,2	17,9	2	5,7	99	15,3
$\bar{S} = H_2O-Tp(K-II)$						
0	-	-	300	-	-	-
1,17	12,9	16,5	25	2,6	92	14,0
2,9	14,7	17,3	11	3,5	96	14,7
5,9	15,0	17,6	9	3,7	97	14,9
8,8	16,9	17,8	4	4,5	99	15,2

Вплив концентрації галогенід-іонів. На основі попередніх досліджень [38], а також даних розділу 3.2.3 встановлено, що незалежно від природи носія Pd(II)-Cu(II)-каталізатори виявляють максимальну каталітичну активність в реакції окиснення СО в присутності бромід-іонів. Кінетичні функції $C_{CO}^K - \tau$ для реакції окиснення СО киснем за умов варіювання концентрації бромід-іонів у складі каталітичних композицій $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$ ($\bar{S} = H_2O-Tr(K-I)$, рис. 4.27а, $\bar{S} = H_2O-Tr(K-II)$, рис. 4.27б) ідентичні, що свідчить про однаковий механізм дії бромід-іонів. Зі збільшенням C_{KBr} у складі двох композицій, які відрізняються за вмістом Pd(II) і Cu(II), початкова ($W_{п}$) та стаціонарна ($W_{ст}$) швидкості реакції набувають максимального значення при $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/Г (табл.4.28). Проте тільки у присутності другої композиції (більші концентрації Pd(II) і Cu(II)) ступінь перетворення монооксиду карбону є найбільшим $\eta_{ст} = 99\%$ та $C_{CO}^K < ГПК_{(CO)}$.

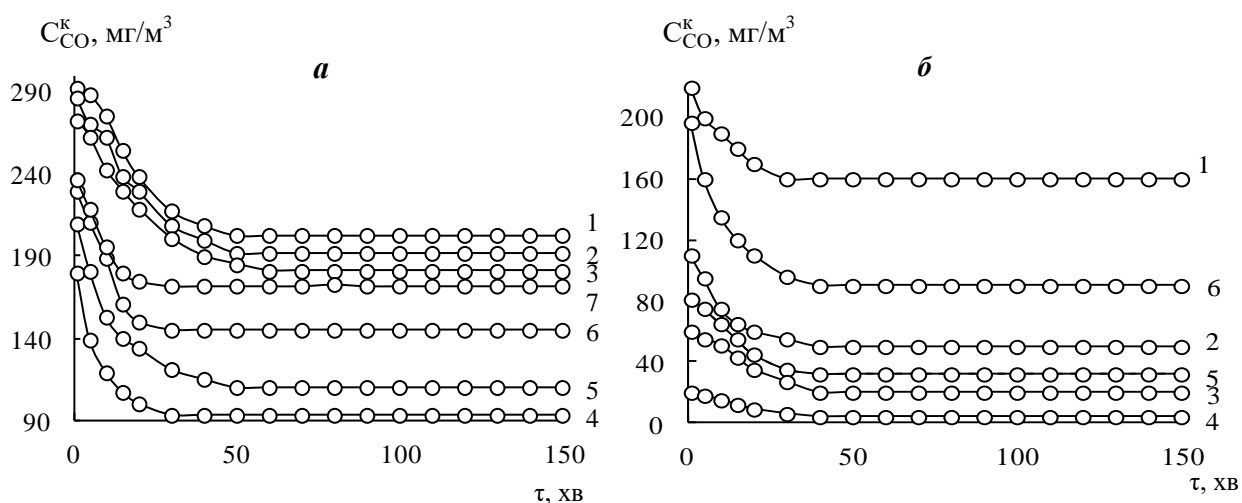


Рис.4.27. Зміна C_{CO}^k у часі в реакції окиснення СО киснем при різному вмісті броміду калію в зразках $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$; $\bar{S} = H_2O-Tr(K-I)$ (а); $\bar{S} = H_2O-Tr(K-II)$ (б)

$C_{KBr} \cdot 10^4$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 1,5; 6 – 2,0

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

$C_{KBr} \cdot 10^4$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 1,5; 6 – 2,0; 7 – 2,5

($C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$ моль/г) (б)

Таблиця 4.28. – Вплив концентрації бромід-іонів у складі композиції $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$ на кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення СО киснем

$C_{KBr} \cdot 10^4$, МОЛЬ/Г	$W \cdot 10^9$, МОЛЬ/(Г·С)		C_{CO}^K , МГ/М ³	k_I , С ⁻¹	η_{CT} , %	$Q_{досл} \cdot 10^4$, МОЛЬ СО
	W_{II}	W_{CT}				
$\bar{S} = H_2O-Tr(K-I); C_{Pd(II)} = 1,02 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ МОЛЬ/Г						
0	0,7	5,8	203	0,37	32	4,8
0,1	1,8	6,5	192	0,42	36	5,4
0,5	2,2	7,1	181	0,48	40	6,0
1,0	9,7	12,4	93	1,12	69	10,5
1,5	7,1	11,4	110	0,95	63	9,7
2,0	5,3	9,3	145	0,69	52	7,9
2,5	4,9	7,7	172	0,53	43	6,5
$\bar{S} = H_2O-Tr(K-II); C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$ МОЛЬ/Г						
0	6,0	8,4	160	0,6	47	7,1
0,1	12,3	15,0	50	1,9	83	12,7
0,5	14,7	16,8	20	2,9	93	14,2
1,0	16,9	17,8	4	4,5	99	15,2
1,5	13,5	16,1	32	2,4	89	13,6
2,0	8,4	12,6	90	1,3	70	10,6

У складі каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/H_2O-Tr(K-I)$ варіювали вміст хлориду та йодиду калію при $C_{Pd(II)} = 1,02 \cdot 10^{-5}$, $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$, $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г. Кінетичні криві окиснення CO киснем для цієї серії експериментів представлено на рис. 4.28. Усі кінетичні криві мають типовий вигляд. За відсутності бромід-іонів монооксид карбону окиснюється киснем у стаціонарному режимі, проте кінцева концентрація CO перевищує ГПК приблизно у 4 рази (крива 1). Вплив Cl^- та I^- на активність каталізатора є ідентичним: зі збільшенням їх концентрації, зменшуються $W_{п}$, $W_{ст}$, k_I , $\eta_{ст}$, $Q_{досл}$ та число каталітичних циклів n (табл. 4.29). За даними про вплив аніонів на $W_{ст}$ (рис. 4.29), йодид-іон сильніше знижує каталітичну активність зразків, ніж хлорид-іон, що обумовлено здатністю йодид-іонів утворювати стійкіші комплекси з паладієм(II).

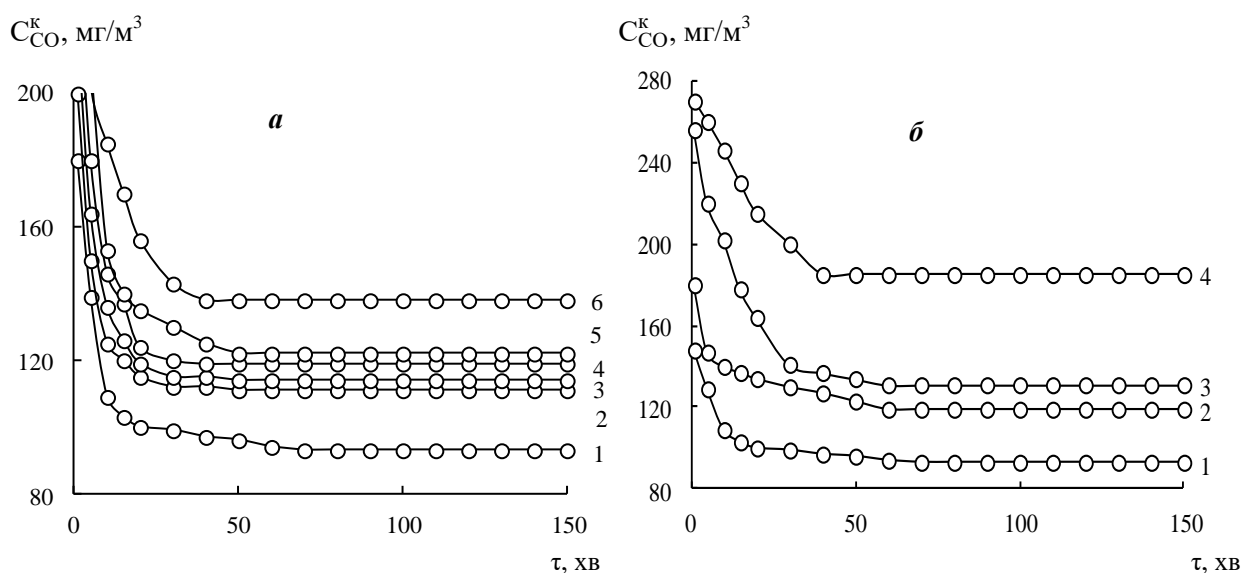


Рис.4.28. Зміна C_{CO}^k у часі в реакції окиснення CO киснем при різному вмісті хлориду калію (*a*) та йодиду калію (*б*) у складі композиції $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-KCl(KI)/H_2O-Tr(K-I)$

$C_{KCl} \cdot 10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 5,7; 3 – 6,6; 4 – 8,3; 5 – 11,7; 6 – 17,12

$C_{KI} \cdot 10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 1,0; 3 – 5,0; 4 – 10,0

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

Таблиця 4.29. – Вплив концентрації хлорид- та йодид-іонів у складі композиції $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-KHal/H_2O-Tr(K-I)$ на кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення CO киснем

$$(C_{Pd(II)} = 1,02 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г})$$

$C_{KHal} \cdot 10^5$, МОЛЬ/Г	$W \cdot 10^9$, МОЛЬ/(Г·С)		C_{CO}^K , МГ/М ³	k_I , С ⁻¹	η_{CT} , %	$Q_{досл} \cdot 10^4$, МОЛЬ СО
	W_{II}	W_{CT}				
KHal = KCl						
0	10,8	12,4	93	1,12	69	10,5
5,7	9,0	11,3	111	0,95	63	9,7
6,6	8,2	11,2	114	0,92	62	9,5
8,3	7,2	10,9	119	0,88	60	9,3
11,7	5,4	10,7	122	0,86	59	8,9
17,1	4,0	9,7	138	0,74	54	8,1
KHal = KI						
0	10,8	12,4	93	1,12	69	10,5
1	9,2	10,9	119	0,88	60	9,1
5	4,8	10,1	131	0,79	56	8,3
10	2,4	6,9	185	0,46	38	4,4

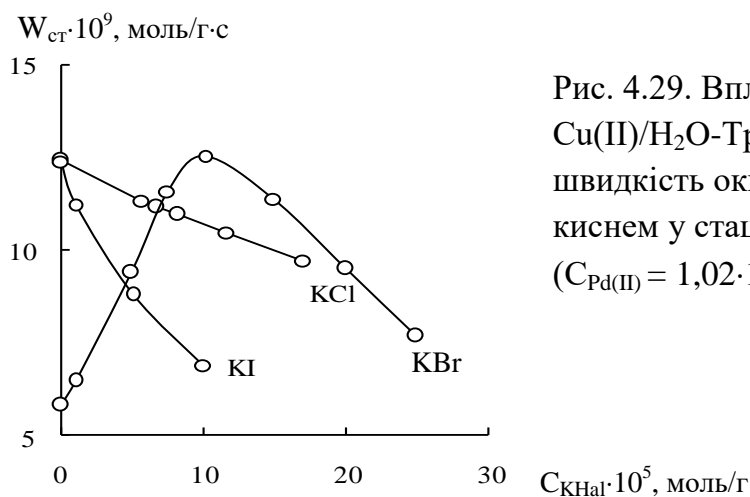


Рис. 4.29. Вплив аніонного складу Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Tr(K-I) катализатора на швидкість окиснення монооксида карбону киснем у стаціонарному режимі ($C_{Pd(II)} = 1,02 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г)

З урахуванням даних про вплив концентрації бромід-іонів на $W_{ст}$ (рис.4.29) можна зробити висновок про те, що функція бромід-іона полягає у формуванні певного складу комплексів, в основному паладію(II), відповідальних за каталіз (див. розділ.5).

4.4. Висновки до розділу

1. За даними РФА в зразках трепелу з різних родовищ України П-Тр(К-I), П-Тр(К-II) (Коноплянське), П-Тр(М-II) (Могиливі-Подільське) 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 20 до 25 – (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.

2. ІЧ-спектральні дослідження зразків П-Тр(К-I), П-Тр(К-II), П-Тр(М-II) 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}). На наявність кліноптилоліту вказують коливання місткової ОН-групи у структурі Si-(ОН)-Al. Смуга при 875 см^{-1} вказує на присутність оксиду феруму(III). При закріпленні солей паладію(II) та купруму(II) зміни відбуваються в області коливань ОН-груп. Суттєве зниження інтенсивності смуги при 1430 см^{-1} для носія П-Тр(М-II) вказує на утворення карбонатів відповідних металів.

3. Встановлені наступні відмінності фізико-хімічних властивостей зразків природного трепелу:

- 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 термодинамічна активність адсорбованої води убиває в цій же послідовності.

Закріплення купрум-паладієвих комплексів на різних зразках П-Тр викликає зростання a_m , $S_{\text{шт}}$ та зменшення термодинамічної активності води;

- дегідратація зразків П-Тр(К-I) і П-Тр(К-II) відбувається однаково: ендоефект при 100 °С характеризує втрату фізично-адсорбованої води; для карбонатного трепелу П-Тр(М-II) спостерігається два ендоефекти: при 100 °С – втрата фізично-адсорбованої води; при 980 °С – розкладання кальциту;
- рН суспензії змінюється від 8,15 (П-Тр(К-II)) до 9,15 (П-Тр(М-II)).

4. Активність каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} залежно від природи трепела (\bar{S}) змінюється наступним чином (П-Тр(К-II)) (96 %) \approx (П-Тр(К-I)) (95 %) > (П-Тр(М-II)) (84 %). Перші два каталізатори у стаціонарному режимі забезпечують очистку повітря від СО до ГПК в робочій зоні; каталізатор на основі П-Тр(М-II) не виявив таких властивостей. Недоліком каталізаторів на основі природних трепелів є досить низький ступінь конверсії СО впродовж 10 – 50 хв. на початку реакції, і тому виникає необхідність підвищення активності каталізатора за рахунок модифікування природних зразків трепелу.

5. Відпрацьовано методи модифікування зразків трепелу з низьким вмістом кальциту – П-Тр(К-I, К-II) та високим вмістом кальциту – П-Тр(М-II). Отримано зразки кип'ятінням впродовж 1 години в дистильованій воді – H_2O -Тр(К-I, К-II, М-II); кип'ятінням в 3М HNO_3 впродовж 1 години – 3Н-Тр(К-I, К-II, М-II) та прожарюванням при 300 °С і 1000 °С в повітряному середовищі впродовж 3 годин – 300-Тр(К-I, К-II, М-II), 1000-Тр(К-I, К-II, М-II). Досліджено зміну фазового складу, структурних, структурно-адсорбційних та фізико-хімічних характеристик модифікованих зразків трепелу та купрум-паладієвих каталізаторів на їхній основі.

6. За результатами РФА встановлено, що в модифікованих зразках некарбонатного трепелу H_2O -Тр(К-I, К-II), 3Н-Тр(К-I, К-II) і 1000-Тр(К-I, К-II) кремнеземні фази α - SiO_2 , β -кристобаліт і α -тридиміт не зазнають структурних змін. Змінюється вміст цих фаз та розміри кристалітів.

У разі карбонатного трепелу суттєві зміни зазнає зразок 1000-Тр(М-П): відбувається повне розкладання кальциту та 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 повністю зникає фаза α - SiO_2 .

7. За допомогою сканівної електронної мікроскопії (СЕМ) встановлено, що зразки природного (П-Тр(К-П)) та модифікованого трепелу H_2O -Тр(К-П) мають форму глобулярних (переважно) та листкових утворень. Кулеподібні з ребристою поверхнею форми є характерними для опал-кристобаліт-тридимітової фаз. У разі каталізатора $\text{Pd(II)-Cu(II)/H}_2\text{O}$ -Тр(К-П) відбувається часткове або повне руйнування глобул з утворенням кристалітів пластинчастих форм та порожнин різного розміру між ними.

8. ІЧ-спектри модифікованих зразків некарбонатного трепелу H_2O -Тр(К-I, К-II), 3H -Тр(К-I, К-II) і 1000-Тр(К-I, К-II) 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 ($\Delta\nu = 9 - 11 \text{ см}^{-1}$) 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-Тр(М-П). З'являються нові смуги поглинання, що вказують на фазові трансформації та появу нових фаз – воластоніта та β -ларніта.

9. Модифікування трепелів, крім 1000-Тр(К-I, К-II, М-П), викликає незначну зміну адсорбційно-десорбційних параметрів відносно парів води та термохімічних властивостей. Суттєво змінюються кислотні властивості модифікованих зразків трепелу. Так, рівноважне значення рН суспензій H_2O -Тр(К-I, К-II, М-П), 1000-Тр(К-I, К-II, М-П) є набагато більшими за 7, а для зразка 3H -Тр(К-I, К-II, М-П) $\text{pH}_c \ll 7$.

10. Доведено, що купрум-паладієві комплекси, закріплені на модифікованих носіях $\text{H}_2\text{O-Tr}(\text{K-I, K-II, M-II})$, $3\text{H-Tr}(\text{K-I, K-II, M-II})$ та $300\text{-Tr}(\text{K-I, K-II, M-II})$ по відношенню до $\text{II-Tr}(\text{K-I, K-II, M-II})$ 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 (K-I, K-II) у стаціонарному режимі забезпечують вимогу $\text{C}_{\text{CO}}^{\text{K}} < \text{ГПК}_{\text{CO}}$. З них тільки каталізатор $\text{Pd(II)-Cu(II)/H}_2\text{O-Tr}(\text{K-I})$ виявляє високу активність також на початку реакції.

Каталізатори на основі зразків $1000\text{-Tr}(\text{K-I, K-II, M-II})$ повністю втрачають каталітичну активність.

РОЗДІЛ 5

ФІЗИКО-ХІМІЧНА МОДЕЛЬ ВПЛИВУ ПРИРОДИ НОСІЯ (КЛІНОПТИЛОЛІТУ ТА ТРЕПЕЛУ) НА АКТИВНІСТЬ ЗАКРІПЛЕНИХ КУПРУМ-ПАЛАДІЄВИХ КОМПЛЕКСІВ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ КАРБОНУ

За результатами досліджень, викладених в розділах 3 і 4, встановлено, що активність купрум-паладієвих комплексів в реакції окиснення СО суттєво залежить від природи носіїв (кліноптилоліт і трепел), які відрізняються структурою та фізико-хімічними властивостями. В цьому розділі висвітлено питання, які торкаються фізико-хімічних уявлень про вплив носіїв неорганічного походження на каталітичну активність купрум-паладієвих комплексів в реакції окиснення СО киснем. До кола цих питань входять: схема формування поверхневих біметальних купрум-паладієвих комплексів; оцінка співвідношення міцних, середньої сили та слабких зв'язків Pd(II) і Cu(II) з поверхнею носія; геометрія комплексів Pd(II) і Cu(II), закріплених на різних носіях; використання узагальнюючого термодинамічного параметру (УТП) для передбачення впливу носія на склад та активність купрум-паладієвих комплексів.

5.1. Адсорбційно-десорбційні властивості кліноптилоліту стосовно Cu(II) та Pd(II)

Адсорбційно-десорбційні властивості природних сорбентів стосовно йонів паладію(II) та купруму(II) суттєво впливають на механізм формування поверхневих Pd(II)-Cu(II)-комплексів та їх каталітичну активність в реакції окиснення монооксиду карбону [54, 55]. Незважаючи на те, що багато робіт [29, 45, 100, 115, 117] присвячено дослідженню адсорбції Pd(II) і Cu(II) природним кліноптилолітом (П-Кл), не вивченими є адсорбційні властивості кислотно модифікованих зразків (Н-Кл) та десорбція Pd(II) і Cu(II) за умови їх одночасного знаходження на поверхні кліноптилоліту. З цих даних можна отримати важливу інформацію про спорідненість Cu(II) і Pd(II) до центрів адсорбції П-Кл і Н-Кл та

вплив цього чинника на каталітичні властивості поверхневих Cu(II) - Pd(II) -комплексів.

Попередні досліді [197] показали, що зразки П-Кл та 3Н-Кл-0,5 селективно адсорбують Cu(II) з бінарних розчинів солей K_2PdCl_4 і $\text{Cu(NO}_3)_2$ в області рН 3.5-6.0. Аналогічний результат отримано з використанням як адсорбентів природних та кислотно модифікованих базальтових туфів [198]. Дані [118,119] свідчать про те, що паладій(II) не адсорбується кліноптилолітом з нітратних розчинів при рН 3,2, а також з хлоридних ($C_{\text{Cl}} = 2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, рН 2-6). Виходячи з цих даних, нами вивчено тільки адсорбцію Cu(II) з нітратного розчину зразками П-Кл і 3Н-Кл-0,5 (рис. 5.1 а).

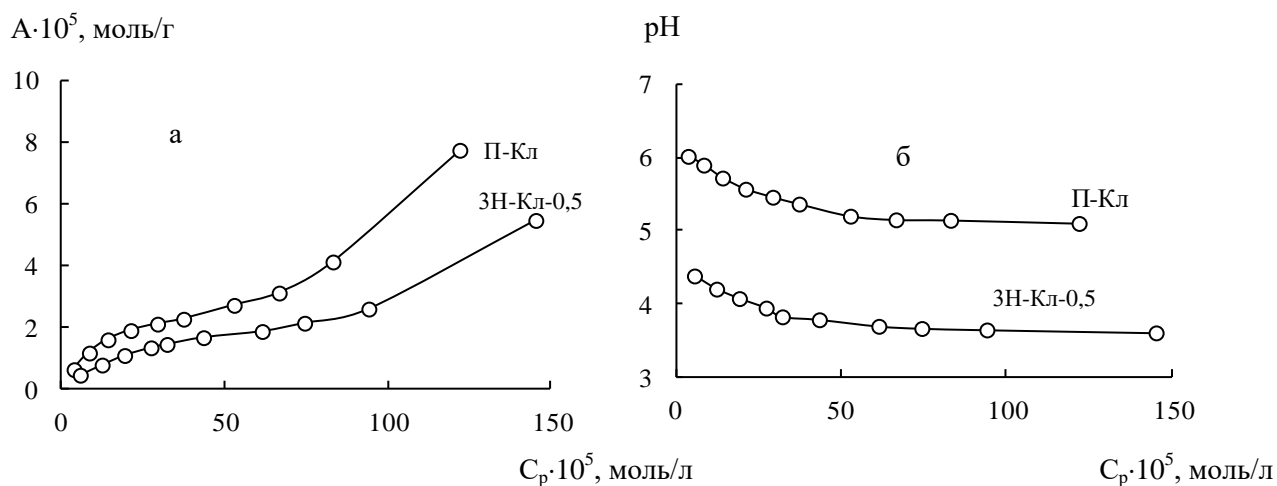


Рис. 5.1. Ізотерми адсорбції купруму(II) зразками природного і кислотномодифікованого кліноптилоліту з водних розчинів нітрату купруму(II) (а). Залежність рівноважного значення рН від C_p (б).

Ізотерми адсорбції купруму(II) мають подібну форму, що вказує на однаковий механізм адсорбції, який віднесено до L-типу [199]. Проте, адсорбція Cu(II) зразком 3Н-Кл-0,5 помітно зменшується, що обумовлено втратою адсорбційних центрів, головним чином, Al^{3+} , в результаті кислотно-термальної модифікації кліноптилоліту. Адсорбція купруму(II) зразками П-Кл і 3Н-Кл-0,5 відбувається в слабкокислому середовищі та супроводжується зниженням рН розчину приблизно на одиницю в області рівноважних концентрацій купруму(II) C_p від $4,0 \cdot 10^{-5}$ до $30 \cdot 10^{-5}$ моль/л (рис. 5.1 б). За умови $C_p > 30 \cdot 10^{-5}$ моль/л значення рН майже не

змінюється. Слід зауважити, що рН розчину після адсорбції купруму(II) зразком П-Кл є більшим на 1,6 порівняно зі зразком 3Н-Кл-0,5. Ізотерми опрацьовано згідно з рівнянням Ленгмюра (2.4), яке виконується в області $C_p < 40 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Параметри цього рівняння та коефіцієнт кореляції R^2 наведено в табл. 5.1.

Таблиця 5.1. – Характеристичні параметри (A_∞ , K_L) та коефіцієнт кореляції (R^2) експериментальних даних, що відповідають рівнянню Ленгмюра

Система	Параметри рівняння Ленгмюра		ΔG° , кДж/моль	R^2
	$A_\infty \cdot 10^5$, моль/г	$K_L \cdot 10^{-3}$, л/моль		
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{П-Кл}$	3,20	6,49	-21,4	0,99
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/3\text{Н-Кл-0,5}$	2,10	3,60	-19,9	0,99

Можна зробити наступні висновки: рівняння Ленгмюра добре описує експериментальні результати адсорбції Cu^{2+} зразками П-Кл і 3Н-Кл-0,5 (значення R^2 наближаються до одиниці); кисло-термальне модифікування кліноптилоліту призводить до зменшення параметрів A_∞ і K_L . Результати дослідження зміни рН розчину (рис. 5.1б) свідчать про те, що в області низьких значень C_p адсорбція купруму(II) здійснюється за іонообмінним механізмом, що не суперечить літературним даним [1, 2, 29, 109, 117, 118].

Різноманітність та неоднорідність центрів адсорбції кліноптилоліту ($\equiv \text{AlOH}$, $\equiv \text{SiOH}$, $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$), а також конкуренція $\text{Cu}(\text{II})$ і $\text{Pd}(\text{II})$ за активні центри адсорбції обумовлюють той факт, що йони металів утворюють з поверхнею зв'язки неоднакової міцності. Долю слабких та міцних зв'язків йонів металів з адсорбційним центром можна визначити методом десорбції. Як правило, слабкі та середньої міцності зв'язки йонів металів з функціональними групами поверхні руйнуються при 293 К під дією води та кислот, відповідно. Міцні зв'язки руйнуються тільки під дією кислот за умов 373 К.

В табл. 5.2 наведено результати дослідження десорбції $\text{Cu}(\text{II})$ та $\text{Pd}(\text{II})$ зі зразків $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{П-Кл}$ (КАТ-1) і $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2/3\text{Н-Кл-0,5}$ (КАТ-2).

Таблиця 5.2. – Результати дослідження десорбції Pd(II) і Cu(II) зі зразків складу $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2/П-Кл$ (КАТ-1) і $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2/3H-K-0,5$ (КАТ-2)

Зразок Вміст компонентів, мкг/г	Десорбент	Час контак ту, хв	Т, °С	Десорбований Pd(II)			Десорбований Cu(II)		
				мкг/г	10^5 , моль/г	мас. %	мкг/г	10^5 , моль/г	мас. %
КАТ-1 Pd(II)–Cu(II)/П-Кл $C_{Pd(II)} = 1442$; $C_{Cu(II)} = 1842$	H ₂ O	60	20	0	0	0	130	0,2	7.05
	1,5 М HCl	25	20	1026	1,1	71,2	586	0,9	31.8
	1,5 М HCl	15	100	1440	1,4	100	1806	2,8	97.8
	HNO ₃ (1:1)	15	20	1026	1,1	71,2	570	0,9	30.9
	HNO ₃ (1:1)	60	20	1026	1,1	71,2	600	0,9	32.5
	HNO ₃ (1:2)	15	20	1026	1,1	71,2	570	0,9	30.9
	HNO ₃ (1:2)	60	20	1026	1,1	71,2	600	0,9	32.6
	HNO ₃ (1:1)	15	100	1440	1,4	100	1796	2,8	97.5
КАТ-2 Pd(II)-Cu(II)/3H-Кл-0,5 $C_{Pd(II)} = 1442$; $C_{Cu(II)} = 3747$	H ₂ O	30	20	1020	1,1	70,7	1100	1,9	29,3
	1,5 М HCl	30	20	1018	1,1	70,7	2605	4,5	69,5
	1,5 М HCl	15	100	1026	1,1	71,2	3740	5,9	100
	HNO ₃ (1:2)	30	20	1026	1,1	71,2	2610	4,5	69,6
	HNO ₃ (1:2)	15	100	1440	1,4	100	3742	5,9	100

При варіюванні природи десорбенту (H_2O , HCl , HNO_3), часу контакту десорбенту зі зразком та температури (293K, 373K) отримано наступні результати. При 293 K зі зразка КАТ-1 паладій(II) не десорбується водою. Застосування кислот (HCl , HNO_3) як десорбентів показало, що, незалежно від природи і концентрації кислоти, а також часу контакту ступінь видалення паладію(II) при 293 K становить 71,2 %, а повна десорбція спостерігається при 373 K. Відсутність десорбції паладію(II) водою (293 K) обумовлено знаходженням його на поверхні природного кліноптилоліту у вигляді важкорозчинних гідролізованих форм. Картина змінюється у випадку зразка КАТ-2. Кислотне модифікування носія призводить не тільки до зміни форми знаходження паладію(II), але й до послаблення його зв'язку з поверхнею. При цьому ступінь видалення паладію(II) при 293 K з використанням десорбентів H_2O , HCl , HNO_3 залишається сталим (~71,2 %). Це вказує на те, що паладій(II) у зразку КАТ-2 у присутності купруму(II) утворює із кислотно модифікованою поверхнею кліноптилоліту переважно слабкі зв'язки. Частка міцних зв'язків паладію(II) з поверхнею становить ~30 %, і ця частина паладію видаляється тільки при кип'ятінні в нітратній кислоті(1:2).

Дані стосовно десорбції купруму(II) вказують на низку відмінностей у порівнянні з десорбцією паладію(II). Так, при 293 K зі зразка КАТ-1 водою десорбується всього 7 % купруму(II), ступінь десорбції збільшується до 30-32 % при використанні кислот HCl і HNO_3 (при цьому час контактування не впливає на ступінь видалення купруму(II)). Практично повністю (~98 %) купрум(II) десорбується кислотами при кип'ятінні. Як показано (рис. 5.1а, табл. 5.1), при кислотному модифікуванні кліноптилоліту зменшуються параметри адсорбції й, особливо, спорідненість купруму(II) до адсорбенту. Це призводить до того, що ступінь десорбції купруму(II) зі зразка КАТ-2 при 293 K помітно зростає: 29,3 % при десорбції водою і ~70 % – кислотами. Цілком купрум(II) видаляється при кип'ятінні в HCl і HNO_3 . Оскільки ступінь видалення купруму(II) при 293 K водою і кислотами відрізняється, можна

зробити висновок, що частка слабких і середньої сили зв'язків становить ~30 % і ~40 %, відповідно.

Зіставимо отриманні адсорбційно-десорбційні дані відносно Cu(II) та Pd(II) з результатами тестування зразків КАТ-1 і КАТ-2, отриманих за стандартною методикою (контрольний зразок) і методом роздільного імпрегнування при чергуванні відповідних стадій просочування та десорбції (модельні зразки), в реакції окиснення СО киснем. Слід відзначити, що зразок $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/П-Кл$ не виявляє каталітичної активності в реакції окиснення монооксиду карбону, що узгоджується з результатами для інших природних немодифікованих сорбентів – базальтових туфів, морденіту, монтморилоніту [54, 55]. Тільки після кислотно-термальної модифікації зразків природного кліноптилоліту отримано каталізатори, наприклад, $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3Н-Кл-0,5$, що забезпечують окиснення СО в стаціонарному режимі (рис.5.2, крива 1).

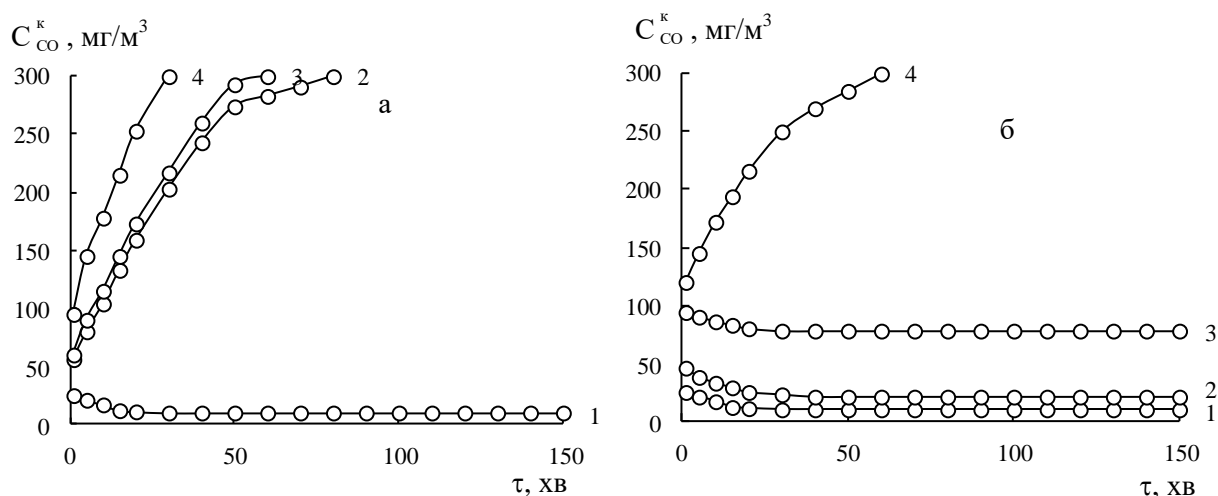


Рис. 5.2. Зміна активності зразків $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-H_2O/3Н-Кл-0,5$ при окисненні СО киснем в залежності від умов десорбції паладію(II) (а) та купруму(II) (б):

1 – контрольний зразок; 2 – десорбція водою при 20°C; 3 – десорбція нітратною кислотою(1:1) при 20 °C; 4 – десорбція нітратною кислотою(1:1) при 100 °C

На підставі даних тестування в реакції окиснення СО киснем модельних зразків каталізатора після десорбції паладію(II) (рис. 5.2а) та купруму(II) (рис. 5.2б), а також аналізу кінетичних ($W_{ст}$, C_{CO}^k , $\eta_{ст}$, k_I) та стехіометричних ($Q_{оп}$, n)

параметрів реакції (табл. 5.3) можна зробити наступні висновки. Після десорбції паладію(II) водою та кислотами зразки втрачають свою каталітичну активність: є відсутньою стаціонарна ділянка на кінетичних кривих, концентрація СО на виході з реактору швидко сягає початкової (300 мг/м^3), стехіометричний коефіцієнт n зменшується з 3,2 до 0,2. Оскільки при 293 К і вода, і кислоти десорбують однакову кількість паладію(II) (табл.5.2), кінетичні криві 2 і 3 майже збігаються.

Таблиця 5.3. – Результати тестування зразків $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr/3Н-Кл-0,5}$ в реакції окиснення СО киснем після роздільної десорбції Pd(II) и Cu(II)

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

Умови десорбції	$W_{\text{ст}} \cdot 10^9$, моль/г·с	$C_{\text{CO}}^{\text{к}}$, мг/м ³	$\eta_{\text{ст}}$, %	k_{I} , с ⁻¹	$Q_{\text{оп}} \cdot 10^4$, моль СО	n
Контрольний зразок	17,40	10	97	5,71	14,9	5,5
Десорбція Pd(II)						
H ₂ O (20 °С)	-	300	-	-	1.55	0.6
HNO ₃ (1:1) (20 °С)	-	300	-	-	1.45	0.5
HNO ₃ (1:1) (100 °С)	-	300	-	-	0.55	0.2
Десорбція Cu(II)						
H ₂ O (20 °С)	16,74	21	93	4,5	14,1	5,2
HNO ₃ (1:1) (20 °С)	13,32	78	74	2,3	13,6	5,0
HNO ₃ (1:1) (100 °С)	-	300	-	-	0.95	0,3

Особливості десорбції купруму(II) зі зразка КАТ-2 підтверджуються і кінетичними дослідженнями (рис. 5.26). Зразок каталізатора після десорбції водою (293 К) втрачає 29,3 % купруму(II); в складі каталізатора залишається $4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/г Cu(II). Цієї кількості достатньо для забезпечення стаціонарного окиснення монооксиду карбону. При цьому ступінь перетворення СО знижується всього на 4 %, інші ж параметри реакції змінюються несуттєво (табл.5.3). Це свідчить про те, що слабо зв'язаний з поверхнею купрум(II) практично не впливає на активність каталізатора. Основний внесок в сумарну швидкість реакції вносить купрум(II), який утворює з поверхнею 3Н-Кл-0,5 середньої сили та міцні зв'язки, частка яких становить близько 70 %. Після десорбції кислотою при 293 К зразок втрачає 69,5 % купруму(II). Залишкового вмісту купруму(II) ($1,4 \cdot 10^{-5}$ моль/г) достатньо для забезпечення перебігу реакції в стаціонарному режимі (рис.

5.2б, крива 3). Хоча $\eta_{\text{ст}}$ знижується на 23 % у порівнянні з контрольним зразком, процес залишається каталітичним, і на момент припинення дослідів $n=5,0$. У випадку кількісної десорбції купруму(II) крива 4 (рис.5.2б) відображає кінетику взаємодії паладію(II) з CO, що супроводжується відновленням до Pd^0 , який виявляється навіть візуально.

5.2.Адсорбційно-десорбційні властивості трепелу (К-І) стосовно Cu(II) та Pd(II)

Ізотерми адсорбції Cu(II) з водного розчину нітрату купруму(II) зразками природного і модифікованого трепелу (К-І) представлено на рис. 5.3а.

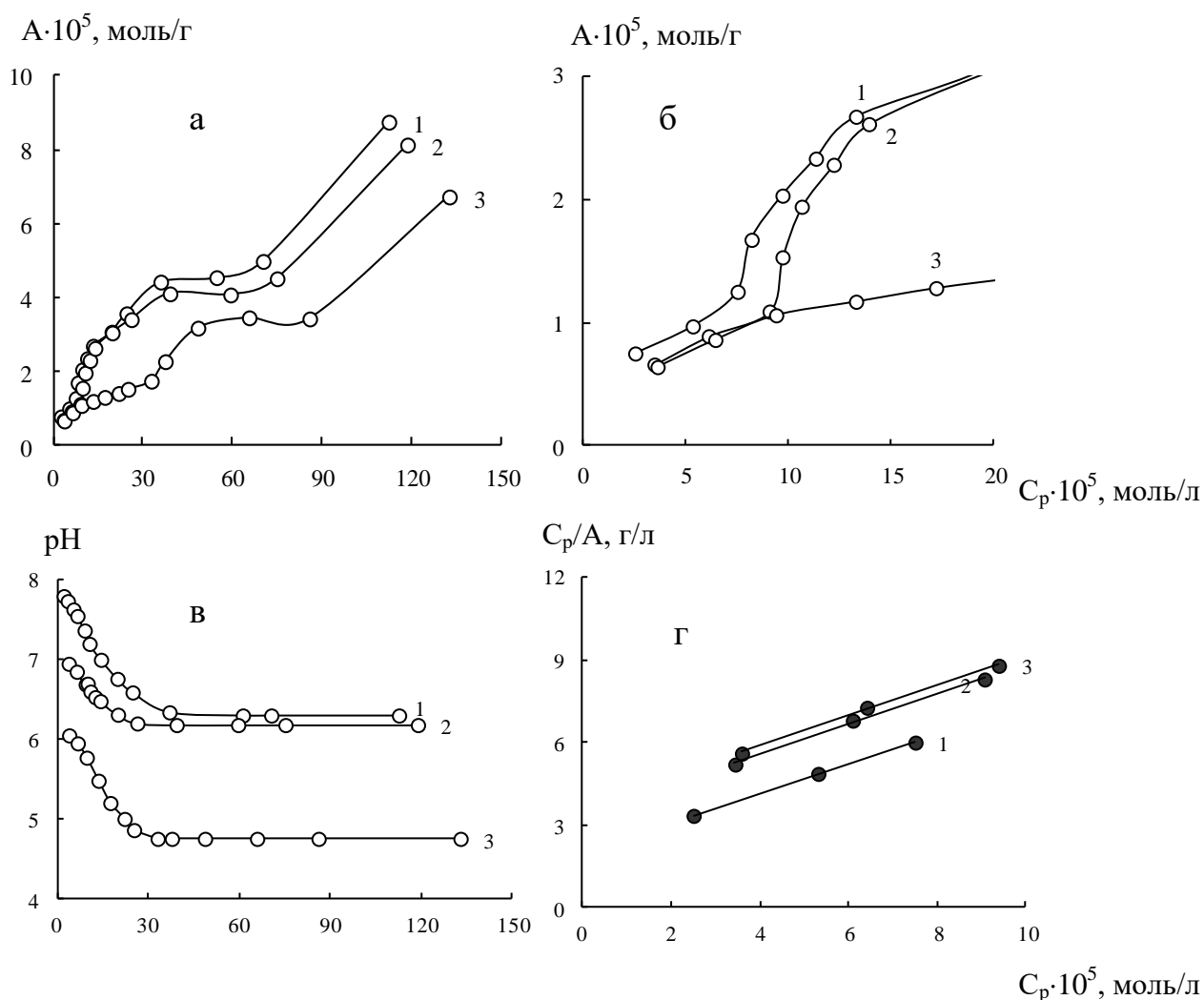


Рис. 5.3. Адсорбція купруму(II) зразками природного (крива 1) та модифікованого трепелу: 2 – H_2O -Тр(К-І); 3 – 3H -Тр(К-І)-1 з водних розчинів нітратукупруму(II): а – ізотерми адсорбції; б – ізотерми адсорбції в області низьких значень C_p ; в – зміна рівноважного значення рН від C_p ; г – початкові ділянки ізотерм адсорбції в координатах рівняння Ленгмюра

Профілі ізотерм для всіх зразків є подібними. При цьому в області низьких значень рівноважних концентрацій купруму(II) (C_p) (рис.5.3б) величини адсорбції мало відрізняються, а при $C_p > 10 \cdot 10^{-5}$ моль/л для зразків П-Тр(К-І) і Н₂О-Тр(К-І) величина адсорбції зростає більш різко, ніж для зразка ЗН-Тр(К-І)-1. Адсорбція Cu(II) в кожному випадку супроводжується зменшенням рН розчину до $C_p = 30 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а потім значення рН не змінюються (рис. 5.3в). Слід звернути увагу на те, що адсорбція Cu (II) зразком ЗН-Тр(К-І)-1 здійснюється в кислому середовищі, тобто купрум(II) переважно знаходиться у вигляді аквакомплексів. В області рН 7-8 (зразки П-Тр(К-І), Н₂О-Тр(К-І)) купрум(II) знаходиться у вигляді Cu_{aq}^{2+} і $CuOH_{aq}^{+}$ (частка останньої форми ~0,2) [186]. Дані щодо зміни рН зі збільшенням C_p свідчать про зміну механізму адсорбції і форм адсорбату. У зв'язку з цим лінійне рівняння Ленгмюра (2.4) виконується в дуже вузькому діапазоні C_p (рис. 5.3г).

У табл. 5.4 узагальнено параметри рівняння Ленгмюра і коефіцієнт кореляції (R^2) для зразків природного і модифікованого трепелу, а також для порівняння представлено дані [5] з адсорбції Cu(II) діатомітом.

Таблиця 5.4. – Характеристичні параметри (A_∞ , K_L) і коефіцієнт кореляції (R^2) експериментальних даних, що відповідають рівнянню Ленгмюра

Зразок	Константи рівняння Ленгмюра		ΔG° , кДж/моль	R^2
	$A_\infty \cdot 10^5$, моль/г	$K_L \cdot 10^{-4}$, л/моль		
П-Тр(К-І)	1,87	2,66	-24,820	0,99
Н ₂ О-Тр(К-І)	1,82	1,64	-23,641	0,99
ЗН-Тр(К-І)-1	1,81	1,51	-23,439	0,99
Діатоміт [5]	4,7	1,37*	-23,209	0,99

* Константу K_L розраховано нами

З аналізу представлених даних випливає, що модифікування трепелу практично не впливає на величину граничної питомої адсорбції (A_∞). Аналогічний

результат отримано при дослідженні адсорбції Cu(II) природним і кислотно модифікованим базальтовим туфом [200]. У той же час константа K_L , що характеризує спорідненість купруму(II) до носія, є найбільшою в разі П-Тр(К-І). Значення вільної енергії Гіббса ($\Delta G^\circ = -RT \ln K$) вказують на те, що адсорбція Cu(II) є самодовільним процесом. Отримані результати узгоджуються з літературними даними [5].

Далі представлено результати застосування кінетичного методу для оцінки міцності зв'язку Pd(II) і Cu(II) з поверхнею зразків природного і модифікованого трепелу та їхнього внеску в каталітичну активність купрум-паладієвих комплексів в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря. Як впливає з літературних даних [49, 197, 198, 201, 202] та результатів наших досліджень тільки при спільній присутності і певному співвідношенні Pd(II) і Cu(II) виявляється їхній каталітичний ефект у реакції окиснення СО киснем. Як видно з даних рис.5.4 і 5.5 контрольні зразки каталізатора (криві 1), що мають однаковий компонентний склад, моль/г: $C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$, але різні носії, демонструють встановлення стаціонарного режиму і зміну ступеня перетворення СО (табл. 5.5) в такій послідовності: П-Тр(К-І) (95) < 3Н-Тр(К-І)-1 (98) \approx Н₂О-Тр(К-І) (99).

Результати тестування модельних зразків каталізаторів свідчать про зміну кінетики реакції в залежності від природи йону металу, що десорбується: Cu(II) (рис.5.4) і Pd(II) (рис. 5.5), а також умов десорбції - вода при 20 °С (криві 2) і кип'ятіння протягом 1 години у нітратній кислоті (криві 3). Слід зазначити, що при десорбції йонів металів киплячою HNO₃ отримуємо результуючий ефект, а саме, руйнування зв'язків середньої сили та найбільш міцних зв'язків з поверхнею носія. Незалежно від способу десорбції Cu(II) стаціонарний режим реакції зберігається, проте $\eta_{ст}$ зменшується і особливо істотно в разі П-Тр(К-І) (десорбція кислотою). Інша картина для цього носія спостерігається при десорбції Pd(II). Модельні зразки каталізатора (десорбція водою та нітратною кислотою), отримані із застосуванням П-Тр(К-І) є малоактивними, і окиснення СО здійснюється без встановлення стаціонарного режиму. Хоча каталізатори на основі Н₂О-Тр(К-І) і

ЗН-Тр(К-І)-1 (рис.5.5.б,в) демонструють стаціонарне окиснення монооксиду карбону, проте $\eta_{\text{ст}}$ істотно знижується. Оскільки контрольні зразки показали в стаціонарному режимі різний ступінь перетворення СО, то для визначення десорбованості йонів металу коректно скористатися величиною $\Delta\eta_{\text{ст}}$ - різницею

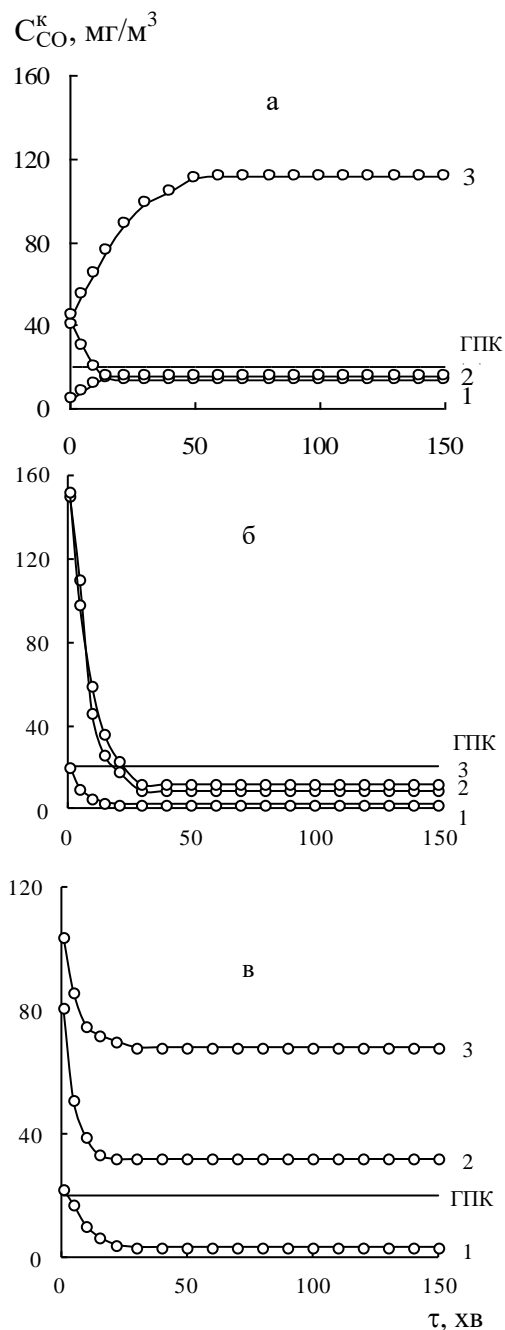


Рис. 5.4

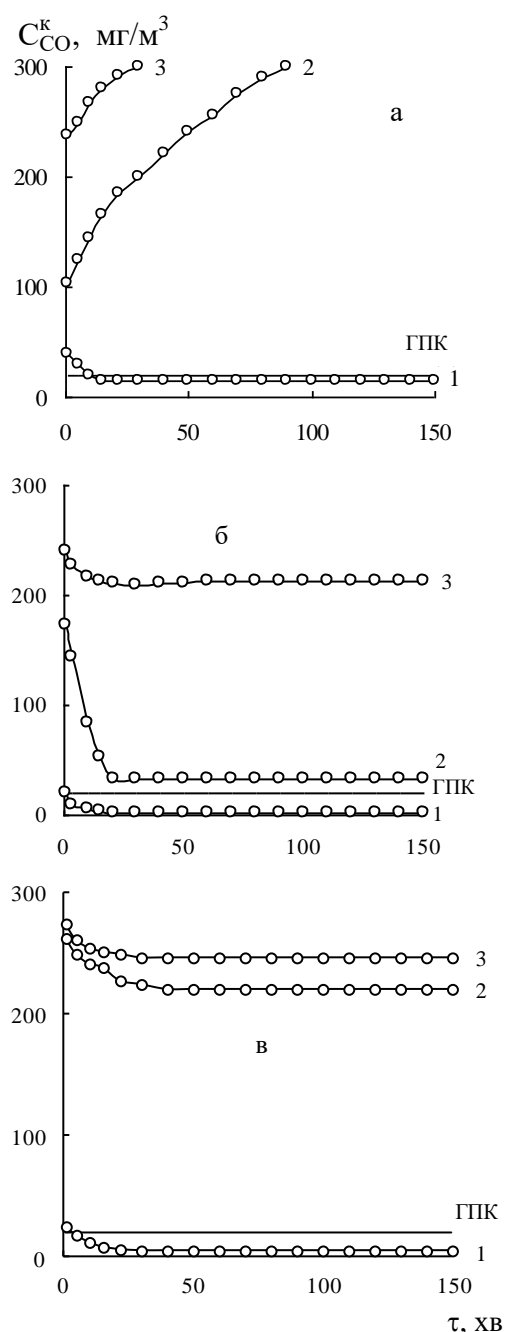


Рис. 5.5

Зміна активності зразків $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr}/\bar{\text{S}}$ при окисненні моно оксиду карбону киснем в залежності від умов десорбції купруму(II) (рис.5.4. а, б, в) і паладію(II) (рис.5.5.а, б, в): 1 – контрольний зразок; 2 – десорбція водою при 20°C; 3 – десорбція HNO_3 при 100 °C

$\bar{\text{S}}$: а – П-Тр(К-І); б – H_2O -Тр(К-І); в – ЗН-Тр(К-І)-1

між величинами $\eta_{\text{ст}}$ для контрольного та модельного зразків. При цьому, чим більшим є значення $\Delta\eta_{\text{ст}}$, тим більше десорбовано купруму(II) або паладію(II). З урахуванням даних (табл. 5.5) отримано наступні результати.

Таблиця 5.5. – Результати тестування зразків $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr}/\bar{\text{S}}$ в реакції окиснення CO киснем після роздільної десорбції Pd(II) і Cu(II)

$$C_{\text{Pd(II)}} = 3,05 \cdot 10^{-5}; C_{\text{Cu(II)}} = 8,8 \cdot 10^{-5}; C_{\text{KBr}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/Г}$$

Умови десорбції	$W_{\text{ст}} \cdot 10^9$, моль/Г·с	$C_{\text{CO}}^{\text{к}}$, мг/м ³	$\eta_{\text{ст}}$, %	$\Delta\eta_{\text{ст}}$, %
$\bar{\text{S}} = \text{II-Тр(К-I)}$				
Контрольний зразок	17,2	14	95	-
Десорбція Cu(II)				
H ₂ O (20 °C)	17,04	16	94	1
HNO ₃ (1:1) (100 °C)	11,28	112	63	32
Десорбція Pd(II)				
H ₂ O (20 °C)	-	300	0	95
HNO ₃ (1:1) (100 °C)	-	300	0	95
$\bar{\text{S}} = \text{H}_2\text{O-Тр(К-I)}$				
Контрольний зразок	17,88	2	99	-
Десорбція Cu(II)				
H ₂ O (20 °C)	17,46	9	97	2
HNO ₃ (1:1) (100 °C)	17,28	12	96	3
Десорбція Pd(II)				
H ₂ O (20 °C)	16,02	33	89	10
HNO ₃ (1:1) (100 °C)	5,28	212	29	70
$\bar{\text{S}} = \text{3H-Тр(К-I)-1}$				
Контрольний зразок	17,7	5	98	-
Десорбція Cu(II)				
H ₂ O (20 °C)	17,04	39	87	11
HNO ₃ (1:1) (100 °C)	13,26	79	74	24
Десорбція Pd(II)				
H ₂ O (20 °C)	4,74	221	26	72
HNO ₃ (1:1) (100 °C)	3,18	247	18	80

Десорбованість купруму(II) водою зменшується у ряді*: $3\text{H-Tr(K-I)-1(11)} > \text{H}_2\text{O-Tr(K-I)(2)} > \text{П-Tr(K-I)(1)}$, що узгоджується зі зростанням константи K_L (табл.5.4), яка характеризує спорідненість купруму(II) до адсорбентів: $3\text{H-Tr(K-I)-1} < \text{H}_2\text{O-Tr(K-I)} < \text{П-Tr(K-I)}$. Десорбованість купруму(II) нітратною кислотою збільшується у порівнянні з водою, проте порядок дещо змінюється: $\text{П-Tr(K-I)(32)} > 3\text{H-Tr(K-I)-1 (24)} > \text{H}_2\text{O-Tr(K-I)(3)}$.

Незалежно від способу десорбції ряди десорбованості паладію(II) збігаються: десорбованість паладію(II) водою: $\text{П-Tr(K-I) (95)} > 3\text{H-Tr(K-I)-1 (72)} > \text{H}_2\text{O-Tr(K-I)(10)}$; десорбованість паладію(II) нітратною кислотою (1:1): $\text{П-Tr(K-I) (95)} > 3\text{H-Tr(K-I)-1 (80)} > \text{H}_2\text{O-Tr(K-I) (70)}$.

З наведених рядів випливає, що купрум(II), на відміну від паладію(II), утворює з поверхнею різних форм трепелу міцніші зв'язки, які цілком не руйнуються навіть при кип'ятінні у нітратній кислоті протягом однієї години. Для збільшення ступеня вилучення купруму(II) необхідно змінити умови десорбції.

5.3. Геометрія комплексів Cu(II) та Pd(II), закріплених на поверхні носіїв 3H-Кл-0,5 та H₂O-Tr(K-I)

Для отримання інформації про симетрію кристалічного поля Pd(II) і Cu(II) та природу активних центрів у каталізаторах $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr}/\bar{\text{S}}(\bar{\text{S}}=3\text{H-Кл-0,5; H}_2\text{O-Tr(K-I)})$ записано спектри дифузного відбиття зразків (рис.5.6). Спектри досліджених зразків в ультрафіолетовій та видимій областях, а також результати ідентифікації (табл.5.6) дозволяють зробити наступні висновки. Для зразка 3H-Кл-0,5 в УФ області спостерігається широка інтенсивна смуга між 200 та 300 нм із центром при 250 нм, що вказує на наявність домішок перехідних металів [203, 204]. Виходячи з хімічного складу П-Кл, такою домішкою, що не впливає на активність каталізатора, може бути Fe^{3+} у складі оксиду феруму(III). У спектрі зразка $\text{Cu(NO}_3)_2\text{-KBr}/3\text{H-Кл-0,5}$ з'являються нові смуги поглинання з максимумами при 214, 263, 317 и 350 нм, що свідчать про знаходження купруму(II) в вигляді аквакомплексу $\text{Cu(H}_2\text{O)}_6^{2+}$ [205-207]. У спектрі зразка

K_2PdCl_4 -KBr/3H-Кл-0,5 спостерігаються смуги поглинання при 238, 278, 325 і 370 нм, для яких значення λ_{max} є близькими до тих, які представлено для аква-, галогенідних комплексів паладію (II), нанесених методом імпрегнування на η - Al_2O_3 , δ - Al_2O_3 і SiO_2 [208]. До того ж значення λ_{max} для перших двох смуг близькі до отриманих для розчинених комплексів $PdBr_n(H_2O)_{4-n}$ при $n = 1, 2, 3$ [209].

У спектрі зразка K_2PdCl_4 - $Cu(NO_3)_2$ -KBr/3H-Кл-0,5 смуги поглинання при 226, 284 і 335 нм є дещо зсунутими й інтенсивнішими у порівнянні з індивідуальними системами.

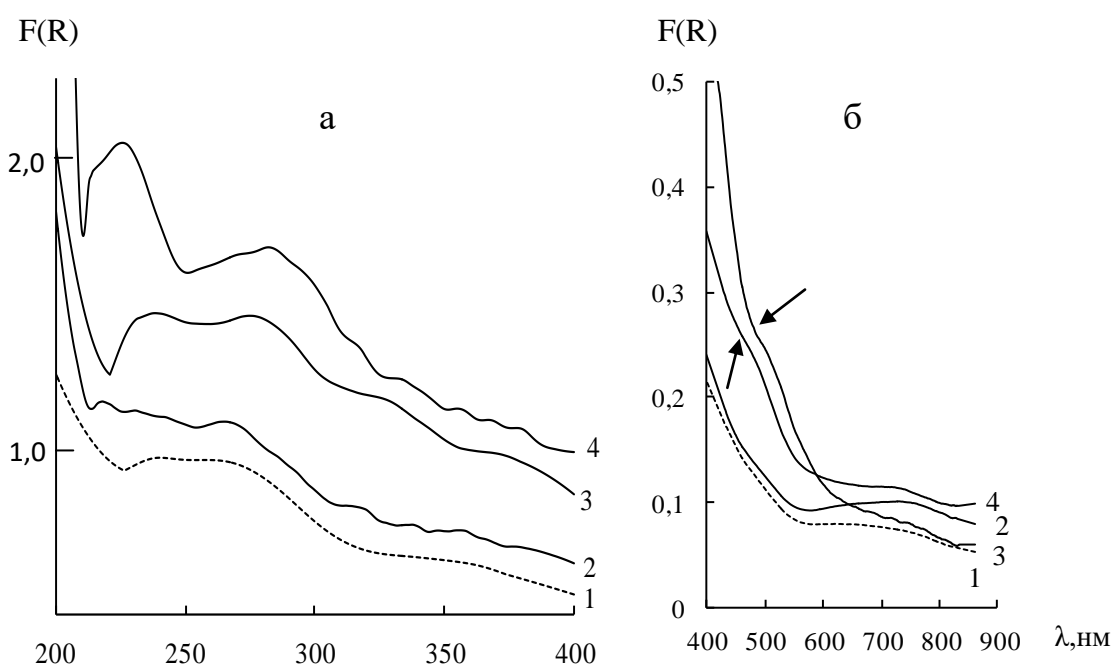


Рис. 5.6. Спектри дифузного відбиття зразків 3H-Кл-0,5 (1); $Cu(NO_3)_2$ -KBr/3H-Кл-0,5(2); K_2PdCl_4 -KBr/3H-Кл-0,5(3); K_2PdCl_4 - $Cu(NO_3)_2$ -KBr/3H-Кл-0,5(4) в УФ(а) та видимій (б) областях ($C_{Pd(II)}=2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)}=5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr}=1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

Як впливає з літературних даних, у видимій області для закріплених на різні носії Cu (II) [206, 207, 215], Pd (II) [208, 211], навіть при високому вмісті йонів металів (для Cu(II) - 3 мас.%; для Pd(II) - 0,9 -12 мас%), смуги поглинання характеризуються низькою інтенсивністю. Для купруму (II) у різних роботах вказують на широку смугу в області 700-900 нм з максимумами при 790 нм [207], 700 нм [210] і 740-750 нм [212]. У спектрах аква-хлоридних комплексів паладію (II) в області 450-500 нм смуги поглинання не містять чітких максимумів - можна відзначити тільки перегини. В спектрах досліджуваних зразків (рис.5.6б) широку

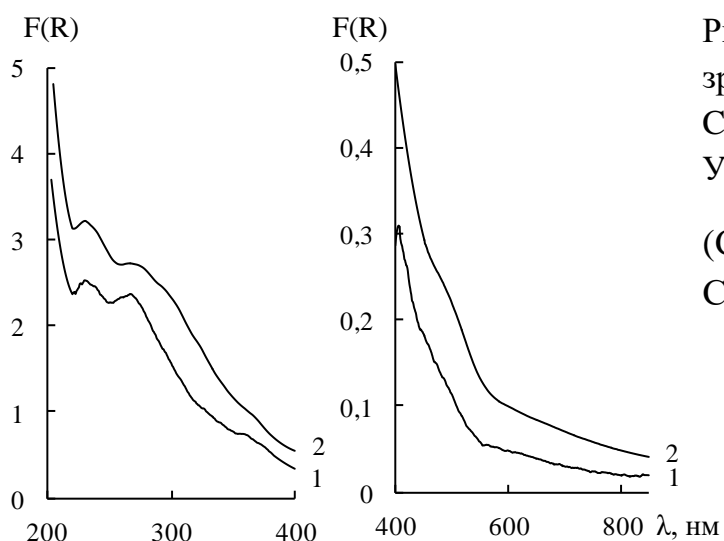


Рис.5.7. Спектри дифузного відбиття зразків $\text{H}_2\text{O}-\text{Tp}(\text{K-I})$ (1); $\text{K}_2\text{PdCl}_4-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{KBr}/\text{H}_2\text{O}-\text{Tp}(\text{K-I})$ (2) в УФ(а) та видимій (б) областях

($C_{\text{Pd(II)}} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 8,8 \cdot 10^{-5}$;
 $C_{\text{Br}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

Таблиця 5.6 – Спектральні характеристики закріплених на носіях 3Н-Кл-0,5 та $\text{H}_2\text{O}-\text{Tp}(\text{K-I})$ комплексів $\text{Cu}(\text{II})$ і $\text{Pd}(\text{II})$

Зразок	УФ-область		Видима область	
	λ , нм	F(R)	λ , нм	F(R)
3Н-Кл-0,5	250	0,96	-	-
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{KBr}/3\text{H}-\text{Кл}-0,5$	214	1,16	740-750	0,1
	263	1,0		
	317	0,53		
	350	0,42		
$\text{K}_2\text{PdCl}_4-\text{KBr}/3\text{H}-\text{Кл}-0,5$	238	1,49	475-500	0,26
	275	1,46		
	325	1,07		
	370	0,72		
$\text{K}_2\text{PdCl}_4-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{KBr}/3\text{H}-\text{Кл}-0,5$	226	2,1	475-500	0,24
	284	1,48	730-740	0,13
	335	0,78		
$\text{H}_2\text{O}-\text{Tp}(\text{K-I})$	230	2,54	-	-
	267	2,38		
	358	0,75		
$\text{K}_2\text{PdCl}_4-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{KBr}/\text{H}_2\text{O}-\text{Tp}(\text{K-I})$	230	3,23	445	0,29
	270	2,73		

смути поглинання в області 650-850 нм з максимумом при 740-750 нм обумовлено d-d-переходами в йоні Cu^{2+} в октаедричній координації з незначним аксіальним викривленням (перехід $2\text{B}_{1g} \rightarrow 2\text{E}_g$) [213]. Для $\text{Pd}(\text{II})$ у спектрах в області 475-

500 нм можна відзначити перегин. Як правило, аква-галогенідним комплексам паладію(II), закріпленим на носії і в розчині, приписують плоскоквадратну конфігурацію [212, 214]. Для біметальних систем Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5 у видимій області спектра (рис.5.6б, крива 4), на відміну від УФ-області, істотних змін не відзначається, крім незначного підвищення інтенсивності смуги поглинання для купруму (II). У спектрах купрум-паладієвих комплексів, закріплених на носії H₂O-Тр(К-І) (рис.5.7, табл.5.6), смуги поглинання більш чітко виявляються в УФ-області: максимуми поглинання для носія (крива 1) та закріплених комплексів (крива 2) збігаються, але відрізняються значенням F(R). У видимій області спектр є мало інформативним, можна відзначити лише перегини.

Метод ЕПР-спектроскопії широко використовується для встановлення стану і місць локалізації катіонів купруму(II) та інших парамагнітних йонів у структурі природних цеолітів [120, 214-217], а також деяких інших природних мінералів, що містять Cu(II) [216, 218-220]. Як правило, вміст купруму(II) в таких зразках становить від 0,75 до 3,0 мас.%. Це є прийнятнішими умовами для отримання якісних ЕПР-спектрів [120, 214-216]. На рис.5.8 представлено спектри ЕПР двох зразків Cu(NO₃)₂-KBr/3Н-Кл-0,5 (1) і K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/3Н-Кл-0,5 (2), які записано при температурі рідкого азоту (-196 °С). У спектрі першого зразка спостерігаються лише анізотропні сигнали від аксіальносиметричних ізольованих йонів купруму(II) в аквакисневому оточенні. Знайдені значення g-факторів ($g_{\perp} = 2,08 \pm 0,01$, $g_{\parallel} = 2,38 \pm 0,005$, $A_{\parallel} = 199 \pm 1$ Гс) узгоджуються з літературними даними для купруму(II) в природних кліноптилолітах ($g_{\perp} = 2,08$, $g_{\parallel} = 2,43$, $A_{\parallel} = 120$ Гс [214]; $g_{\perp} = 2,09$, $g_{\parallel} = 2,32$, $A_{\parallel} = 138$ Гс [217]) і відповідають катіонам купруму(II) в октаедричній координації. При введенні в систему йонів паладію(II) паралельні компоненти спектра катіонів купруму(II) стають виразнішими (чіткими). Це свідчить про зниження магнітного обміну між близько розташованими катіонами купруму(II) за рахунок рівномірного розподілу двох йонів металів. При цьому параметри спектра не змінюються: $g_{\perp} = 2,08 \pm 0,01$, $g_{\parallel} = 2,38 \pm 0,005$, $A_{\parallel} = 199 \pm 1$ Гс. Звідси випливає, що у

біметальнийPd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5 композиції паладій (II) зберігає свій ступінь окиснення і не впливає на симетрію комплексів купруму(II).

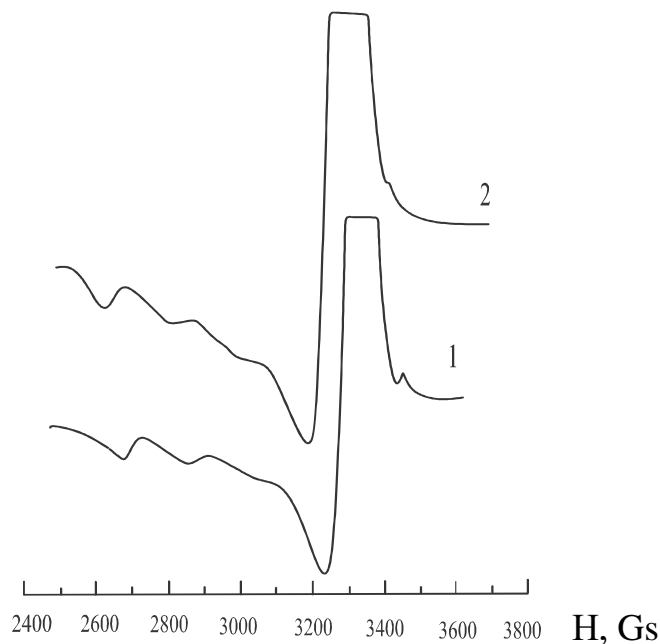


Рис.5.8. ЕПР-спектри зразків $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr/3H-Кл-0,5}$ (1) і $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr/3H-Кл-0,5}$ (2)

Отже, у біметальному поверхневому комплексі, утворення якого є обов'язковою умовою прояву каталітичних властивостей у реакції окиснення СО киснем, кислотно модифікований кліноптилоліт виступає як полідентатний ліганд, який утворює міцні комплекси переважно з купрумом(II) в акваоктаедричній координації; плоскочватратні комплекси паладію(II), переважно у вигляді гідроксобромідних, є зв'язаними з купрумом(II) через молекулу води.

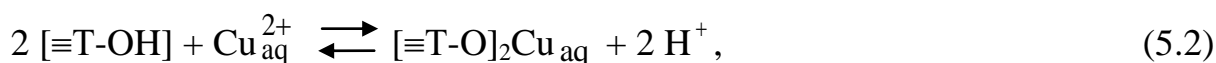
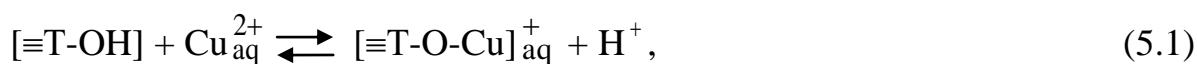
Шкода, але отримати інформативні ЕПР-спектри купрум-паладієвих комплексів, закріплених на носії $\text{H}_2\text{O-Tr(K-I)}$, не вдалося, можливо, через наявність у складі носія оксиду феруму(III).

5.4. Схема поверхневого купрум-паладієвого комплексу та передбачення його складу й активності в реакції окиснення монооксиду карбону

Схему формування купрум-паладієвого комплексу на поверхні природних та модифікованих носіїв побудовано на підставі експериментальних даних про

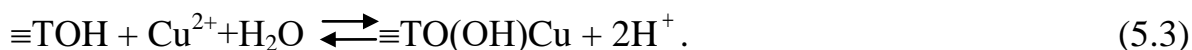
конкурентну адсорбцію Cu(II) кліноптилолітом (розділ 5.1) та трепелом (розділ 5.2), про частку слабких та міцних зв'язків йонів Cu(II) і Pd(II) з поверхнею відповідних носіїв і їхній внесок в активність біметального комплексу, також враховуються висновки (розділ 5.3) про геометрію закріпленого на носіях купрум-паладієвого комплексу.

З урахуванням загальнотеоретичних уявлень про механізм формування поверхневих металокомплексів [47], адсорбцію купруму(II) зразками природних та модифікованих носіїв можна представити таким чином. В області значень C_p , близьких до формування моношару, де адсорбція супроводжується зменшенням рН, купрум(II) закріплюється за йонообмінними реакціями з утворенням внутрішньосферних комплексів:

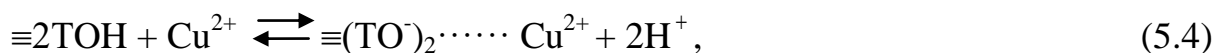


де T = Si, Al.

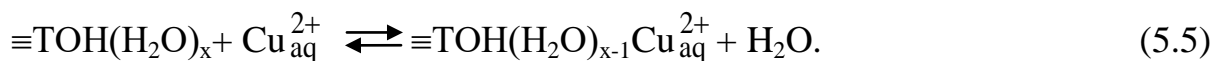
У тому випадку, якщо адсорбція аквакатіону супроводжується його гідролізом на поверхні носія, формування внутрішньосферних комплексів відбувається за реакцією:



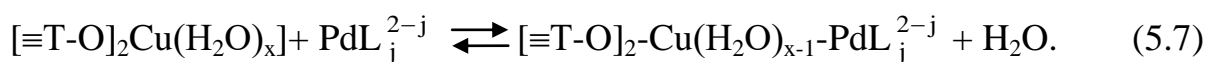
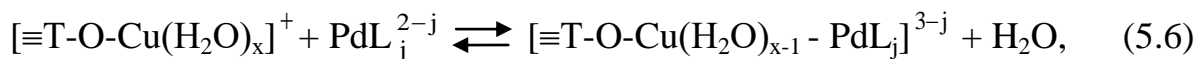
Ділянки, де рН розчину не змінюється після адсорбції купруму(II) (рис. 5.1.б, рис.5.3в), а величина адсорбції зростає (рис.5.1а, рис.5.3а), вказують на зміну механізму адсорбції, а саме утворення зовнішньосферних комплексів в результаті електростатичної взаємодії:



або за допомогою водневих зв'язків із бренстедівським кислотним центром без обміну протонів:



За даними з десорбції йонів металів (табл.5.2, табл. 5.5) Cu(II) має більшу спорідненість до носіїв і утворює з функціональними поверхневими групами міцніші зв'язки, ніж Pd(II). В області моношарового заповнення поверхні формування біметальних комплексів відбувається наступним чином:

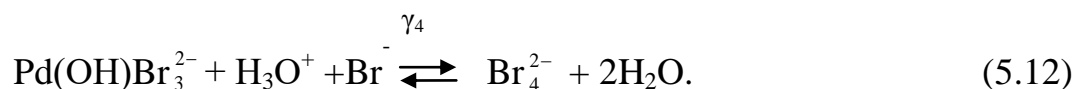
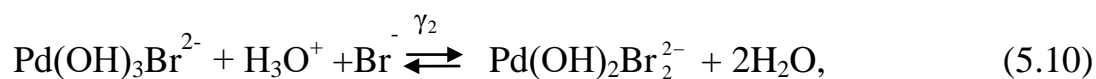
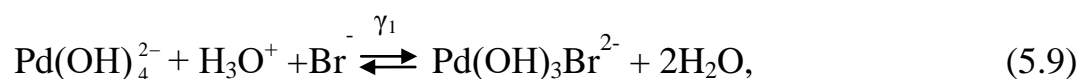


Комплексний фрагмент PdL_j (заряди не враховано) через молекули води слабо зв'язується з поверхневим Cu(II). Результати тестування модельних зразків (рис.5.2, рис.5.4, рис.5.5) показали, що саме такі біметальні комплекси виявляють найбільшу каталітичну активність в реакції окиснення монооксиду карбону. У тому випадку, коли паладій(II) цілком не десорбується навіть киплячою нітратною кислотою, на поверхні утворюється комплекс :



в якому поверхнева OH-група входить до координаційної сфери паладію(II). Такий комплекс є малоактивним у реакції окиснення CO (рис.5.5 б,в). Природа лігандів L в координаційній сфері Pd(II) суттєво впливає на активність купрум-паладієвого комплексу в реакції окиснення CO. Так, встановлено (рис.3.19, 4.29) що Cl^- , I^- -йони у складі каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} ($\bar{S} = 3\text{H-Kл-0,5}$; $\text{H}_2\text{O-Tr(K-I)}$) знижують їх активність, функціональні залежності константи швидкості реакції (k_f) від концентрації бромід-іонів виявляють максимум при $C_{\text{Br}^-} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г (табл.3.18, 4.28), тобто купрум-паладієвий комплекс певного складу характеризується максимальною активністю. Для визначення складу поверхневих комплексів паладію(II), які слабо зв'язані з поверхнею носія, взято до уваги уявлення про подібність процесів комплексоутворення у концентрованих розчинах та на поверхні носія з адсорбованим шаром води [38, 39]. Наш дослідження показали, що після сушіння при 110 °C каталізаторів $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr}/\bar{S}$ залишковий питомий вміст води ($m_{\text{пит}}$) (табл.3.13, 4.10) є

близьким або перевищує ємність моношару (табл. 3.12, 4.9), тому такі системи можна розглядати як концентровані розчини, в яких носій впливає на термодинамічну активність води ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) та йонів гідроксонію, а рівноваги поверхневого комплексоутворення для фрагменту PdL_j за умови гідролізу комплексів будуть залежати від узагальнюючого термодинамічного параметру (УТП), який визначається як $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{L}^-}$. У разі бромідних комплексів паладію(II), з урахуванням їх гідролізу, можна записати наступні рівноваги:



Стан рівноваг (5.9)-(5.12) та домінування того чи іншого комплексу має залежати від активностей води ($a_{\text{H}_2\text{O}}$), йонів гідроксонію ($a_{\text{H}_3\text{O}^+}$) та бромід-іонів (a_{Br^-}). З убуттям значень УТП рівноваги комплексоутворення зсуваються у напрямі від (5.9) до (5.12), в результаті чого зменшується кількість ОН-груп та зростає кількість бромід-іонів у координаційній сфері $\text{Pd}(\text{II})$, що впливатиме на каталітичну активність купрум-паладієвих комплексів у реакції окиснення CO . Термодинамічну активність води при значенні $m_{\text{пит}}$ визначали за ізотермами адсорбції парів води; активність йонів водню – за результатами вимірювання рівноважних значень рН суспензій (табл. 3.14, 4.11); активність a_{Br^-} розраховували за умови, що коефіцієнт активності $f=0,7$ [38, 39]. У табл. 5.7 представлено вихідні дані для розрахунку УТП для трьох серій дослідів. Серія I відображає зміну УТП для зразків 3Н-Кл-т; серія II – для зразків $\bar{\text{X}}$ Н-Кл-0,5; серія III – для зразків $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr/3Н-Кл-0,5}$, в яких варіювали C_{Br^-} .

Таблиця 5.7. – Вихідні дані для розрахунку узагальнюючого термодинамічного параметру (УТП) та його впливу на константу швидкості k_1

$$C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}; C_{\text{Cu(II)}} = 5,90 \cdot 10^{-5} \text{ моль/Г}$$

№ точок	Зразок	$k_1, \text{с}^{-1}$	$m_{\text{пит}} \cdot 10^3, \text{моль/Г}$	$a_{\text{H}_3\text{O}^+}$	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	a_{Br^-}	УТП
	$\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr/П-Кл } (C_{\text{Br}^-} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/Г})$						
1	П-Кл	-	3,1	$1,1 \cdot 10^{-8}$	0,81	2,56	7,45
Серія І.	$\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr/3Н-Кл-}\tau \text{ } (C_{\text{Br}^-} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/Г})$						
2	3Н-Кл-0,5	3,47	1,8	$7,4 \cdot 10^{-5}$	0,60	4,41	3,26
3	3Н-Кл -1	3,39	3,1	$3,9 \cdot 10^{-5}$	0,53	2,56	4,80
4	3Н-Кл -3	3,04	3,3	$1,9 \cdot 10^{-5}$	0,73	2,40	4,28
5	3Н-Кл -6	2,98	2,9	$3,2 \cdot 10^{-5}$	0,45	2,74	3,72
6	3Н-Кл -9	2,88	2,7	$3,16 \cdot 10^{-5}$	0,38	2,94	3,61
Серія ІІ.	$\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr/}\bar{\text{X}}\text{Н-Кл-0,5 } (C_{\text{Br}^-} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/Г})$						
7	0,25Н-Кл-0,5	5,15	2,2	$2,7 \cdot 10^{-6}$	0,30	1,80	4,79
8	0,5Н- Кл-0,5	5,55	2,8	$4,5 \cdot 10^{-6}$	0,54	1,42	4,93
9	1Н- Кл-0,5	5,71	2,3	$6,6 \cdot 10^{-8}$	0,33	1,72	4,80
10	3Н- Кл-0,5	5,71	1,8	$7,4 \cdot 10^{-5}$	0,60	2,20	3,56
Серія ІІІ.	Варіювання C_{KBr} в системі $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{/3Н-Кл-0,5; } C_{\text{KBr}} \cdot 10^4 \text{ моль/Г}$						
11	0,1	3,85	1,8	$7,4 \cdot 10^{-5}$	0,60	0,22	4,56
12	1,0	5,71				2,20	4,80
13	1,5	5,24				3,31	3,39
14	2,0	3,47				4,41	3,26
15	3,0	2,55				6,61	3,09

Аналіз узагальнюючого графіку (рис.5.9) впливу УТП на константу швидкості реакції у стаціонарному режимі (k_1) для вказаних серій приводить до наступних висновків. Модифікування природного кліноптилоліту нітратною кислотою за умови варіювання часу контакту зразків з 3М HNO_3 від 0,5 до 9 годин (серія І) та варіювання концентрації нітратної кислоти від 0,25 до 3 моль/л за умови $\tau=0,5$ год

(серія II) призводять до зменшення УТП; в області значень УТП від 5 до 3 константа швидкості реакції зростає. За умови однакових концентрацій Pd(II) і Cu(II) у складі відповідних каталізаторів різниця у значеннях k_I пояснюється різним вмістом бромід-іонів; зміна УТП за рахунок варіювання C_{Br^-} (серія III) та вплив його на k_I демонструють узгодження з результатами серій I і II.

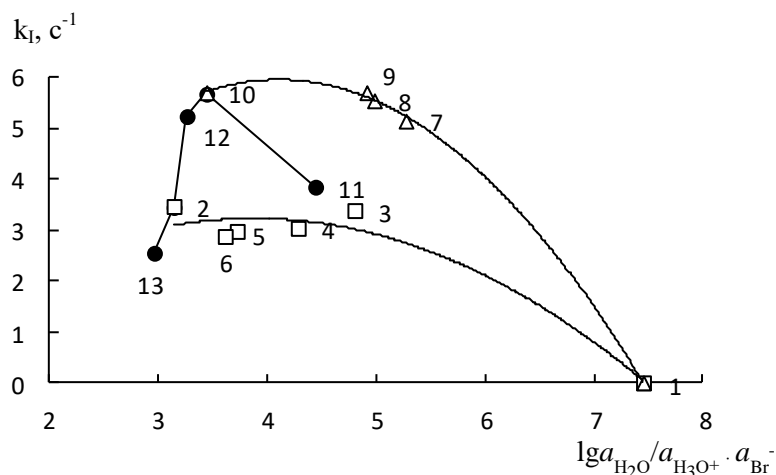


Рис.5.9. Вплив $\lg a_{H_2O}/a_{H_3O^+} \cdot a_{Br^-}$ на константу окиснення CO киснем у стаціонарному режимі (k_I) в присутності каталізаторів $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$

Серія I (точки 1-6): $\bar{S}=3H-Kл-\tau$; τ , год: 1 – 0 (П-Кл); 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 3; 5 – 6; 6 – 9.

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

Серія II (точки 1, 7-10): $\bar{S}=\bar{X}H-Kл-0,5$

\bar{X} , моль/л: 1 – 0 (П-Кл); 7 – 0,25; 8 – 0,5; 9 – 1; 10 – 3.

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

Серія III (точки 2, 10-13): $\bar{S}=3H-Kл-0,5$

$C_{KBr} \cdot 10^4$, моль/г: 11 – 0,1; 10 – 1,0; 12 – 1,5; 2 – 2,0; 13 – 3,0

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

У табл. 5.8. для каталізаторів $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$ (\bar{S} – природні та модифіковані трепели) узагальнено вихідні дані для розрахунку УТП наступних серій: серія IV відображає зміну УТП для зразків трепелу різного походження в межах від 6,67 до 8,35; серії V, VI, VII демонструють зміну УТП для модифікованих зразків трепелу – найменші значення УТП для кислотно модифікованих зразків, найбільші – для зразків 1000-Тр; в серіях VIII, IX за варіюванням концентрації бромід-іонів УТП змінюється в межах 8,46 – 6,65. модифікованих зразків, найбільші – для зразків 1000-Тр; в серіях VIII, IX по варіюванню концентрації бромід-іонів УТП змінюється в межах 8,46 – 6,65.

Таблиця 5.8. – Вихідні дані для розрахунку узагальнюючого термодинамічного параметру (УТП) та його впливу на константу швидкості k_I

$C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$ моль/г; * $C_{Pd(II)} = 1,02 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г;

№	Зразок	k_I, c^{-1}	$m_{\text{пит}} \cdot 10^3,$ моль/Г	$a_{H_3O^+}$	a_{H_2O}	a_{Br^-}	УТП
Серія IV	$K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\Pi-Tr$ ($C_{Br^-} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/Г)						
1	П-Тр(К-I)	2,9	1,5	$1,78 \cdot 10^{-9}$	0,22	2,64	7,67
2	П-Тр(К-II)	3,1	1,1	$7,08 \cdot 10^{-9}$	0,12	3,61	6,67
3	П-Тр(М-II)	2,2	1,1	$7,08 \cdot 10^{-10}$	0,57	3,61	8,35
Серія V	$K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$ ($C_{Br^-} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/Г)						
4	П-Тр(К-I)	2,9	1,5	$1,78 \cdot 10^{-9}$	0,22	2,64	7,67
5	H ₂ O-Тр(К-I)	4,8	1,7	$6,03 \cdot 10^{-9}$	0,41	2,33	7,46
6	Н-Тр-1(К-I)	3,9	1,7	$5,62 \cdot 10^{-9}$	0,44	2,33	7,53
7	1000-Тр(К-I)	0	-	-	1	1	12,2
Серія VI	$K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$ ($C_{Br^-} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/Г)						
8	П-Тр(К-II)	3,1	1,1	$7,08 \cdot 10^{-9}$	0,12	3,61	6,67
9	H ₂ O-Тр(К-II)	4,5	1,1	$9,33 \cdot 10^{-9}$	0,30	3,61	6,95
10	Н-Тр-1(К-II)	3,8	1,2	$2,96 \cdot 10^{-9}$	0,31	3,31	4,54
11	1000-Тр(К-II)	0	-	-	1	1	13,0
Серія VII	$K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$ ($C_{Br^-} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/Г)						
12	П-Тр(М-II)	2,2	1,1	$7,08 \cdot 10^{-10}$	0,57	3,61	8,35
13	H ₂ O-Тр(М-II)	2,7	0,7	$2,95 \cdot 10^{-9}$	0,39	5,67	7,37
14	Н-Тр-1(М-II)	3,0	1,4	$2,69 \cdot 10^{-8}$	0,47	2,83	6,79
15	1000-Тр(М-II)	0	-	-	1	1	13,2
Серія VIII*	Варіювання C_{KBr} в системі $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2/H_2O-Tr(K-I), C_{KBr} \cdot 10^4$ моль/Г						
16	0,5	0,48	1,7	$6,03 \cdot 10^{-9}$	0,41	1,17	7,77
17	0,75	0,92				1,75	7,59
18	1,0	1,12				2,33	7,46
19	1,5	0,95				3,05	7,29
20	2,0	0,69				4,67	7,16
21	2,5	0,53				5,83	7,07
22	3,0	0,4				7,00	6,99
Серія IX	Варіювання C_{KBr} в системі $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2/H_2O-Tr(K-II), C_{KBr} \cdot 10^4$ моль/Г						
23	0,1	1,90	1,1	$9,33 \cdot 10^{-9}$	0,30	0,36	7,95
24	0,5	2,90				1,80	7,25
25	1,0	4,50				3,61	6,95
26	1,5	2,40				5,41	6,77
27	2,0	1,30				7,21	6,65

Аналіз даних (табл.5.8) про вплив УТП на константу швидкості реакції в стаціонарному режимі для серій IV-VII показав, що зі зменшенням УТП каталітична активність купрум-паладієвих комплексів збільшується (k_I зростає). При варіюванні C_{Br^-} (серії VIII, IX) функціональна залежність $k_I = f(\lg a_{H_2O}/a_{H_3O^+} \cdot a_{Br^-})$ має максимум.

На рис.5.10 зіставлено власні експериментальні результати – носії 3Н-Кл-0,5(залежність 1), H_2O -Тр(К-I) (залежність 2), H_2O -Тр(К-II) (залежність 3) та літературні дані, отримані у разі кислотно-модифікованих базальтового туфу 3Н-БТ*-6 (залежність 4) [54] та бентоніту 3Н-Бент(Д)-1 (залежність 5) [55], а також \bar{X} Н-Бент(Д)-1 ($\bar{X}=0; 0,25; 0,5M HNO_3$)(залежність 6)[55]. Незалежно від природи носія вплив C_{Br^-} на k_I є однаковим. Для носіїв 3Н-Кл-0,5, 3Н-БТ*-6 та 3Н-Бент(Д)-1, які характеризуються складною структурою, формування активних.

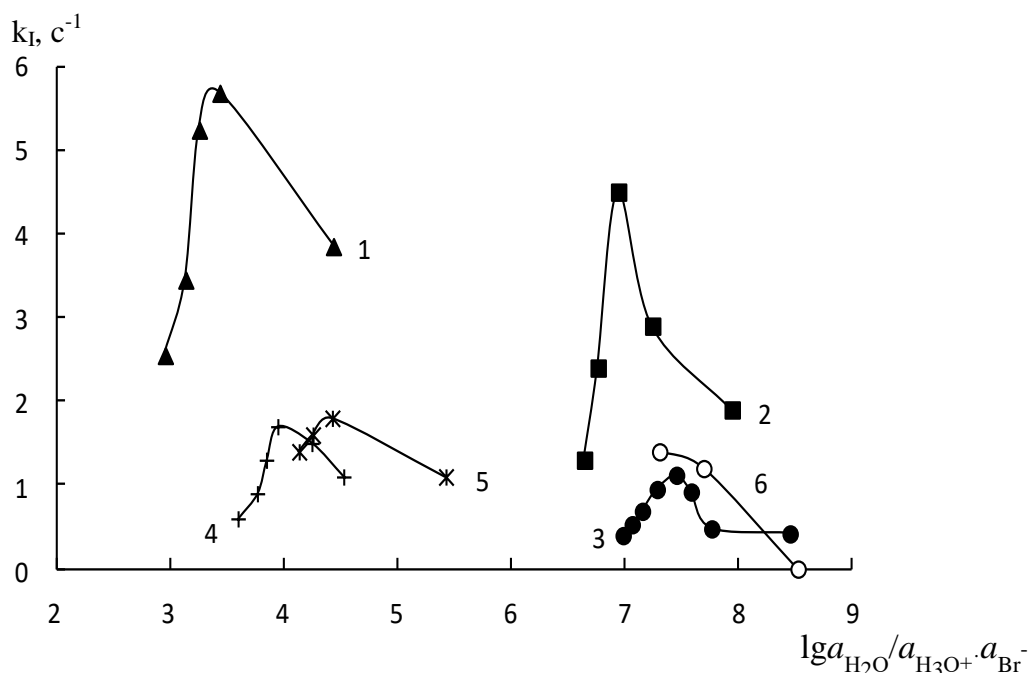


Рис.5.10. Вплив $\lg a_{H_2O}/a_{H_3O^+} \cdot a_{Br^-}$ на константу окиснення CO киснем у стаціонарному режимі (k_I) в присутності каталізаторів $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$
 \bar{S} : 1 – 3Н-Кл-0,5; 2 – H_2O -Тр(К-II); 3 - H_2O -Тр(К-I); 4 – 3Н-БТ(1)*-6; 5 – 3Н-Бент(Д)-1; 6 – \bar{X} Н-Бент(Д)-1 ($\bar{X}=0; 0,25; 0,5M HNO_3$)

Таблиця 5.9. – Власні та літературні дані впливу УТП на константу швидкості k_1 при варіюванні концентрації бромід-іонів в зразках каталізатора на основі різних носіїв

$C_{KBr} \cdot 10^4$, моль/г	k_I , с ⁻¹	$m_{пит} \cdot 10^3$, моль/г	$a_{H_3O^+}$	a_{H_2O}	a_{Br^-}	УТП	Літ-ра
$K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3H-Кл-0,5$ ($C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,90 \cdot 10^{-5}$ моль/г)							
0,1	3,85	3,1	$7,4 \cdot 10^{-5}$	0,26	0,22	4,44	Ця робота
1,0	5,68				2,20	3,44	
1,5	5,24				3,31	3,26	
2,0	3,45				4,41	3,14	
3,0	2,55				6,61	2,96	
$K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/H_2O-Тр(К-I)$ ($C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,90 \cdot 10^{-5}$ моль/г)							
0,1	0,42	1,7	$6,03 \cdot 10^{-9}$	0,41	0,23	8,46	Ця робота
0,5	0,48				1,17	7,77	
0,75	0,92				1,75	7,59	
1,0	1,12				2,33	7,46	
1,5	0,95				3,05	7,29	
2,0	0,69				4,67	7,16	
2,5	0,53				5,83	7,07	
3,0	0,4				7,00	6,99	
$K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/H_2O-Тр(К-II)$ ($C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$ моль/г)							
0,1	1,90	1,1	$9,33 \cdot 10^{-9}$	0,30	0,36	7,95	Ця робота
0,5	2,90				1,80	7,25	
1,0	4,50				3,61	6,95	
1,5	2,40				5,41	6,77	
2,0	1,30				7,21	6,65	
$K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3H-БТ^*-6$ ($C_{Pd(II)} = 1,36 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 2,90 \cdot 10^{-5}$ моль/г;)							
0,26	1,1	1,0	$1 \cdot 10^{-5}$	0,19	0,56	4,53	[54]
0,51	1,5				1,04	4,25	
0,77	1,7				1,56	3,95	
1,02	1,3				2,04	3,85	
1,28	0,9				2,62	3,77	
1,5	0,6				0,28	3,6	
$K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3H-Бент(Д)-1$ ($C_{Pd(II)} = 1,02 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г)							
0,1	1,1	2,8	$8,91 \cdot 10^{-6}$	0,34	0,14	5,43	[55]
1	1,8				1,42	4,43	
1,5	1,6				2,10	4,26	
2	1,4				2,78	4,14	
$K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$ ($C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г)							
П-Бент(Д)	-	3,6	$1,07 \cdot 10^{-9}$	0,40	1,10	8,53	[55]
0,25Н-Бент(Д)-1	1,2	3,1	$4,90 \cdot 10^{-9}$	0,31	1,28	7,69	
0,5Н-Бент(Д)-1	1,4	3,7	$1,55 \cdot 10^{-8}$	0,34	1,07	7,31	

купрум-паладієвих комплексів відбувається в одній і тій же області значень УТП, тобто на цих носіях перебігають однакові реакції комплексоутворення та формуються активні комплекси однакового складу. У разі двох зразків трепелу поверхневі комплекси формуються при більших значеннях УТП та відбувається зміна складу активного комплексу.

Для встановлення складу комплексного фрагменту PdL_j у поверхневому купрум-паладієвому комплексі кінетичним методом розраховано константи (γ_j), що характеризують рівноваги (5.9)-(5.12), взято до уваги діаграму розподілу гідроксобромідних комплексів Pd(II) [177].

Власні результати та деякі літературні дані про імовірніші рівноваги поверхневого комплексоутворення, їхні константи та склад гідроксобромідних комплексів паладію(II), які забезпечують максимальну каталітичну активність в реакції окиснення СО киснем, узагальнено в табл.5.9. На основі отриманих даних можна зробити наступні висновки. Природа носія, його структура та фізикохімічні властивості суттєво впливають на склад координаційної сфери паладію(II). В області значень УТП від 6,65 до 8,46 для носіїв H_2O -Тр(К-I) та H_2O -Тр(К-II) реалізуються рівноваги (5.9) і (5.10), які характеризуються відповідними константами γ_1 та γ_2 . Для носіїв 3Н-Кл-0,5, 3Н-Бент(Д)-1 і 3Н-БТ*-6 значення УТП є меншими ніж для зразків трепелу; в області варіювання УТП від 3,0 до 5,4 реалізуються рівноваги (5.11), (5.12), константи яких γ_3 , γ_4 добре узгоджуються для вказаних носіїв. Наведено приклади реалізації рівноваг (5.11) і (5.12) в розчинах у відповідних системах K_2PdCl_4 -KBr- H_2O та K_2PdCl_4 -LiBr- $C_4H_8O_2$ - H_2O . Видно, що константи γ_3 та γ_4 для розчинених та закріплених на носіях 3Н-Кл-0,5, 3Н-Бент(Д)-1 і 3Н-БТ*-6 комплексах узгоджуються між собою, що є доказом адекватності запропонованої фізико-хімічної моделі впливу носія на склад комплексів, які є слабкозв'язаними з поверхнею носія. Слід звернути увагу на те, що у разі носіїв H_2O -Тр(К-I) та H_2O -Тр(К-II) найбільшу активність виявляє комплекс складу $[Pd(OH)_3Br]^{2-}$, а у разі кислотного модифікованих носіїв 3Н-Кл-0,5, 3Н-Бент(Д)-1 та 3Н-БТ*-6 – комплекс складу $[Pd(OH)Br]_3^{2-}$, тобто вони відрізняються числом OH^- і Br^- - іонів в координаційній сфері паладію(II).

Таблиця 5.10. – Константи рівноваги (γ_j) утворення закріплених на різних носіях гідроксобромідних комплексів Pd(II) та склад комплексу активного в реакції окиснення моно оксиду карбону

Система Рівновага	Област варіювання УТП	Константа рівноваги, γ_j	Склад активного комплексу	Література
$\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr/H}_2\text{O-Tp(K-I)}$ $\text{Pd(OH)}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Br}^- \xrightleftharpoons{\gamma_1} \text{Pd(OH)}_3\text{Br}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} (5.9)$ $\text{Pd(OH)}_3\text{Br}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Br}^- \xrightleftharpoons{\gamma_2} \text{Pd(OH)}_2\text{Br}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} (5.10)$	8,46 – 6,99	$\gamma_1=1,82 \cdot 10^8$ $\gamma_2=2,20 \cdot 10^7$	$\text{Pd(OH)}_3\text{Br}^{2-}$	Ця робота
$\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr/H}_2\text{O-Tp(K-II)}$ Рівноваги (5.9), (5.10)	7,95 – 6,65	$\gamma_1=7,89 \cdot 10^7$ $\gamma_2=1,82 \cdot 10^7$	$\text{Pd(OH)}_3\text{Br}^{2-}$	Ця робота
$\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr/3H-KЛ-0,5}$ $\text{Pd(OH)}_2\text{Br}_2^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Br}^- \xrightleftharpoons{\gamma_3} \text{Pd(OH)Br}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} (5.11)$ $\text{Pd(OH)Br}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Br}^- \xrightleftharpoons{\gamma_4} \text{PdBr}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} (5.12)$	4,44 – 2,96	$\gamma_3=5,60 \cdot 10^4$ $\gamma_4=7,00 \cdot 10^3$	Pd(OH)Br_3^{2-}	Ця робота
$\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr/3H-Бент(Д)-1}$ Рівноваги (5.11), (5.12)	5,40 – 3,60	$\gamma_3=5,20 \cdot 10^5$ $\gamma_4=1,00 \cdot 10^4$	Pd(OH)Br_3^{2-}	[55]
$\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr/3H-БТ}^*-6$ Рівноваги (5.11), (5.12)	4,53 – 3,60	$\gamma_3=7,30 \cdot 10^5$ $\gamma_4=3,00 \cdot 10^4$	Pd(OH)Br_3^{2-}	[54]
$\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-KBr-H}_2\text{O}$ Рівноваги (5.11), (5.12)	4,50 – 3,00	$\gamma_3=1,00 \cdot 10^5$ $\gamma_4=6,00 \cdot 10^3$	Pd(OH)Br_3^{2-}	[177]
$\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-LiBr-C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ Рівноваги (5.11), (5.12)	4,00 – 5,20	$\gamma_3=1,00 \cdot 10^5$ $\gamma_4=6,40 \cdot 10^3$	Pd(OH)Br_3^{2-}	[177]

Виходячи з даних рис.5.10 активність купрум-паладієвих комплексів, закріплених на зразках трепелу, є досить високою, і каталізatori забезпечують умови, коли $C_{CO}^K \ll ГПК_{CO}$ (рис.4.10, 4.18). Такий ефект можна пояснити наступним чином. За умови $pH_c > 8,0$ гідролізу підлягають не тільки комплекси $Pd(II)$, але й аквакомплекси $Cu(II)$ [46]. Тоді за реакцією (5.3) на поверхні трепелу формується гідроксокомплекс $Cu(II)$, до якого приєднується комплексний фрагмент паладію(II), а саме $Pd(OH)_3Br^{2-}$:



Наші результати корелюють з даними, отриманими для каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{X}$ Н-Бент-1 ($\bar{X}=0; 0,25; 0,5$ М HNO_3), для якого УТП змінюється в області 8,53-7,31 [55].

У деяких роботах [221, 222] наголошується, що саме гідроксокомплекс $Cu(II)$ у сукупності з комплексами паладію(II) (не уточнено склад) виявляють максимальну каталітичну активність у реакції окиснення монооксиду карбону.

5.5. Висновки до розділу

1. Визначено адсорбційні властивості зразків П-Кл і 3Н-Кл-0,5 стосовно йонів Cu^{2+} . Встановлено подібність ізотерм адсорбції, які віднесено до L-типу, що вказує на однаковий механізм адсорбції йонів Cu^{2+} . В області низьких значень рівноважних концентрацій (C_p) $Cu(II)$ (від $4 \cdot 10^{-5}$ до $30 \cdot 10^{-5}$ моль/л) адсорбція відбувається за йонообмінним механізмом, про що свідчить зниження рН розчину майже на одиницю. За умови $C_p > 30 \cdot 10^{-5}$ моль/л адсорбція $Cu(II)$ відбувається за рахунок електростатичної взаємодії. Методом десорбції $Pd(II)$ і $Cu(II)$ зі зразків $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/П-Кл$ і $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3Н-Кл-0,5$ встановлено, що в результаті кислотного модифікування кліноптилоліту частка слабо зв'язаного паладію(II) зростає до 71 %, а частка слабо зв'язаного купруму(II) – тільки до 29,3 %. Тестування контрольних та модельних зразків з десорбованим $Pd(II)$ або $Cu(II)$ підтвердили, що активність купрум-паладієвих комплексів у реакції

окиснення монооксиду карбону киснем обумовлена часткою паладію(II), слабо зв'язаного з поверхнею кліноптилоліту.

2. Дослідження адсорбції Cu(II) зразками П-Тр(К-I) та модифікованого трепелу H₂O-Тр(К-I) і 3Н-Тр(К-I)-1 показали, що ізотерми мають подібні профілі (L-тип) та описуються рівнянням Ленгмюра у вузькому діапазоні рівноважних концентрацій (C_p) від $2 \cdot 10^{-5}$ до $10 \cdot 10^{-5}$ моль/л; модифікування трепелу практично не впливає на величину граничної питомої адсорбції (A_∞), але значення константи K_L убувають у ряді: П-Тр(К-I) > H₂O-Тр(К-I) > 3Н-Тр(К-I)-1 з $2,60 \cdot 10^4$ до $1,51 \cdot 10^5$ л/моль. В такій же послідовності убуває величина адсорбції за умови $C_p > 10 \cdot 10^{-5}$ моль/л. В області значень C_p , що відповідають моношаровому покриттю поверхні зразків трепелу, адсорбція відбувається за йонообмінним механізмом (рН розчину знижується); за умови $C_p > 30 \cdot 10^{-5}$ моль/л адсорбція відбувається за рахунок електростатичної взаємодії (рН розчину не змінюється). Виходячи з даних про зміну ступеню конверсії СО у стаціонарному режимі реакції, запропоновано кінетичний метод оцінювання десорбовності Cu(II) і Pd(II) із зразків каталізаторів K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/ \bar{S} (\bar{S} – П-Тр(К-I), H₂O-Тр(К-I), 3Н-Тр(К-I)-1). Показано, що десорбція Cu(II) водою зростає у ряді П-Тр(К-I) < H₂O-Тр(К-I) < 3Н-Тр(К-I)-1, що узгоджується з убаванням значення константи Ленгмюра K_L . Порівняно з водою, десорбція Cu(II) нітратною кислотою зростає в 2-3 рази. Десорбція паладію(II) водою та нітратною кислотою убуває в наступній послідовності П-Тр(К-I) > 3Н-Тр(К-I) > H₂O-Тр(К-I). Залежно від природи носія ступінь вилучення паладію(II) значно перевищує ступінь вилучення купруму(II). Таким чином, купрум(II), на відміну від паладію(II), утворює з поверхнею різних форм трепелу міцніші зв'язки.

3. Методами УФ-відомої спектроскопії доведено утворення на поверхні носія 3Н-Кл-0,5 біметальних Cu(II)-Pd(II) – комплексів, що є умовою прояву їхніх каталітичних властивостей. У поверхневому біметальному комплексі Cu(II) перебуває в октаедричній координації з незначним аксіальним викривленням; комплекс Pd(II) має плоскочватратну конфігурацію. Методом ЕПР-спектроскопії встановлено, що йони Cu²⁺ на поверхні кліноптилоліту є ізольованими та

перебувають в октаедричному акваоксидному оточенні. Кислотнотермальна модифікація кліноптилоліту не впливає на ЕПР-параметри йона Cu^{2+} . У присутності Pd(II) магнітний обмін між близько розташованими катіонами Cu^{2+} знижується за рахунок рівномірного розподілу двох йонів металів без зміни параметрів спектру. В біметальній $\text{Pd(II)-Cu(II)-3H-Кл-0,5}$ композиції паладій(II) зберігає свій ступінь окиснення й не впливає на симетрію комплексів купруму(II). В ЕПР-спектрі біметальної композиції паралельні компоненти спектра катіонів купруму(II) стають чіткішими.

4. Узагальнено та підтверджено уявлення про формування на поверхні модифікованого кліноптилоліту та природного й модифікованого трепелу біметальних купрум-паладієвих комплексів складу $[\equiv\text{TO-Cu}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}\text{Pd}(\text{OH})_i\text{Br}_j]^{3-i-j}$ або $[\equiv\text{TO}]_2\text{-Cu}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}\text{Pd}(\text{OH})_i\text{Br}_j]^{3-i-j}$, які виявляють високу каталітичну активність в реакції окиснення монооксиду карбону киснем. Носії кліноптилоліт (ця робота), базальтовий туф та бентоніт (попередні роботи) потребують модифікування для формування зазначених комплексів. На відміну від цих носіїв на природному трепелі формування активних комплексів відбувається без попередньої активації, що обумовлено наявністю також поверхневих комплексів складу $[\equiv\text{TO-Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{x-1}\text{Pd}(\text{OH})_i\text{Br}_j]^{2-i-j}$, в яких купрум(II) перебуває у вигляді гідроксокомплексу.

5. За допомогою узагальнюючого термодинамічного параметру ($\text{УТП} = \lg a_{\text{H}_2\text{O}} / (a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Br}^-})$), який є універсальною характеристикою носія, здійснено аналіз кінетичних даних, що відображають вплив природи носія (кліноптилоліт, трепел, базальтовий туф, бентоніт) на активність купрум-паладієвих комплексів у реакції окиснення CO . Виявлені області значень УТП, на які припадає максимальна каталітична активність, встановлено склад поверхневих комплексів та 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 .

РОЗДІЛ 6

ОПТИМІЗАЦІЯ УМОВ ВИКОРИСТАННЯ КАТАЛІЗАТОРІВ Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} (\bar{S} = 3Н-Кл-0,5 і Н₂О-Тр(К-І)) В ЗАСОБАХ ЗАХИСТУ ЛЮДИНИ ВІД МОНООКСИДУ КАРБОНУ6.1. Захисні властивості каталізатора K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/3Н-Кл-0,5

В цьому розділі досліджено вплив різних чинників на захисні властивості каталізатора окиснення СО киснем складу K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/3Н-Кл-0,5, на який розроблені технічні умови ТУ У 28.2-01530125-043:2016 (КНО-СО/М-Кл).

Вплив початкової концентрації монооксиду карбону. Початкову концентрацію монооксиду карбону в ГПС варіювали від 40 до 300 мг/м³ ((1,42-10,71)·10⁻⁶ моль/л). Як приклад, на рис. 6.1 показано дані про зміну C_{CO}^K у часі при окисненні монооксиду карбону киснем в присутності зразка складу K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/3Н-Кл-0,5. Кінетичні криві характеризуються стаціонарними ділянками. З наведених даних (рис. 6.2 та табл. 6.1), видно, що $W_{ст}$

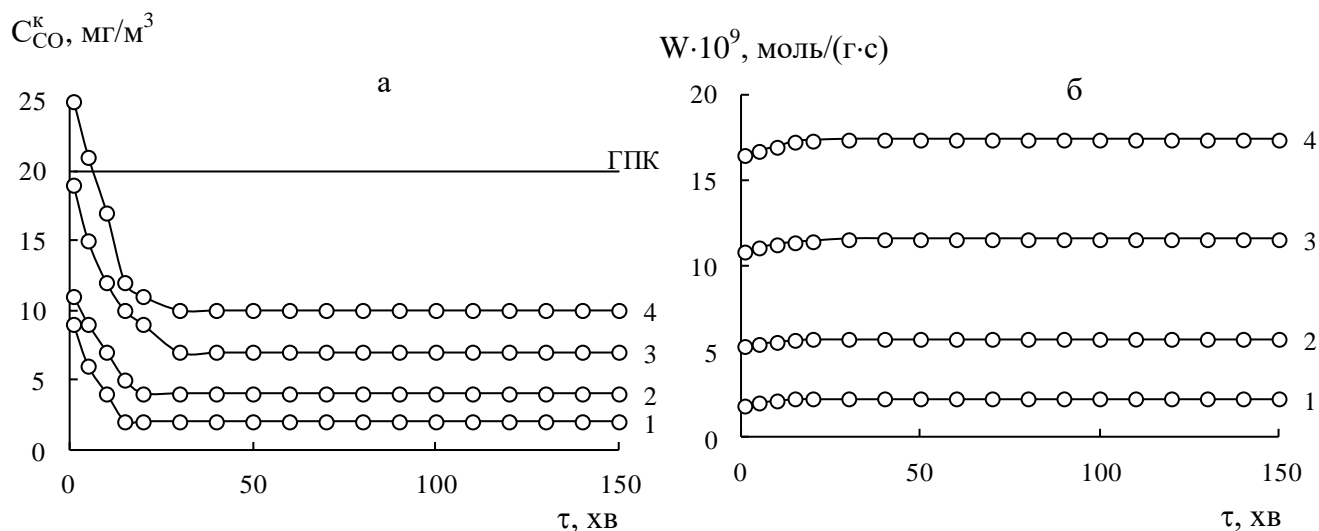


Рис. 6.1. Зміна C_{CO}^K (а) та швидкості реакції W (б) учасі в реакції окиснення СО киснем в присутності каталізатора K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/3Н-Кл-0,5 при різних C_{CO}^{II} (мг/м³) в ГПС: 1 – 40; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 300 ($C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $U = 4,2$ см/с; $\bar{d}_3 = 0,75$ мм).

зростає прямо пропорційно збільшенню C_{CO}^n в ГПС, що не суперечить даним [38,54,55]. Значення ступеню перетворення CO ($\eta_{ст}$) не залежать від C_{CO}^n , що також підтверджує перший порядок реакції за концентрацією CO.

Таблиця 6.1. – Вплив C_{CO}^n на кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення монооксиду карбону киснем в присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3H-KL-0,5$

($C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $\bar{d}_3 = 0,75$ мм; $U = 4,2$ см/с)

C_{CO}^n , мг/м ³	$C_{CO}^n \cdot 10^6$, моль/л	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^k , мг/м ³	$\eta_{ст}$, %	k_L , с ⁻¹	$Q_{досл} \cdot 10^4$, моль CO	n
		$W_{п}$	$W_{ст}$					
40	1,42	2,0	2,3	2	95	5,0	1,9	0,7
100	3,57	5,5	5,8	4	96	5,4	4,9	1,8
200	7,14	11,1	11,6	7	97	5,6	9,9	3,6
300	10,71	17,0	17,4	10	97	5,7	14,9	5,5

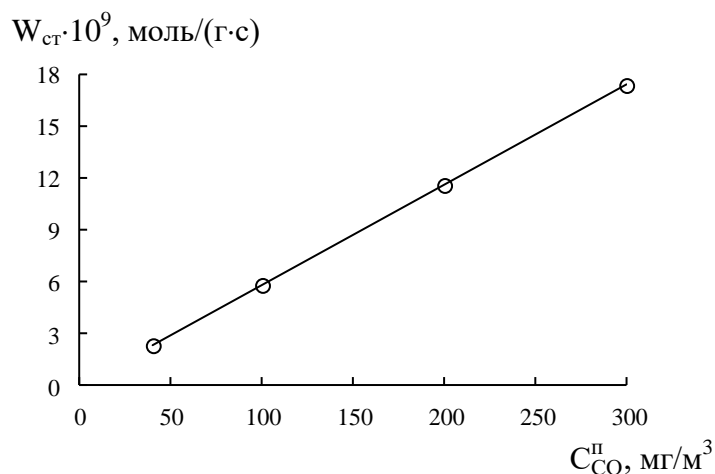


Рис. 6.2. Залежність $W_{ст}$ від C_{CO}^n в реакції окиснення CO киснем в присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3H-KL-0,5$ (Умови табл.6.1)

Оптимізація маси каталізатора. При початкових концентраціях монооксиду карбону 40, 100, 200, 300 мг/м³ та постійній лінійній швидкості ГПС ($U = 7,0$ см/с) варіювали ефективний час контакту каталізатора з ГПС (τ') шляхом зміни маси каталізатора від 2,5 до 10,0 г (рис.6.3, табл.6.2).

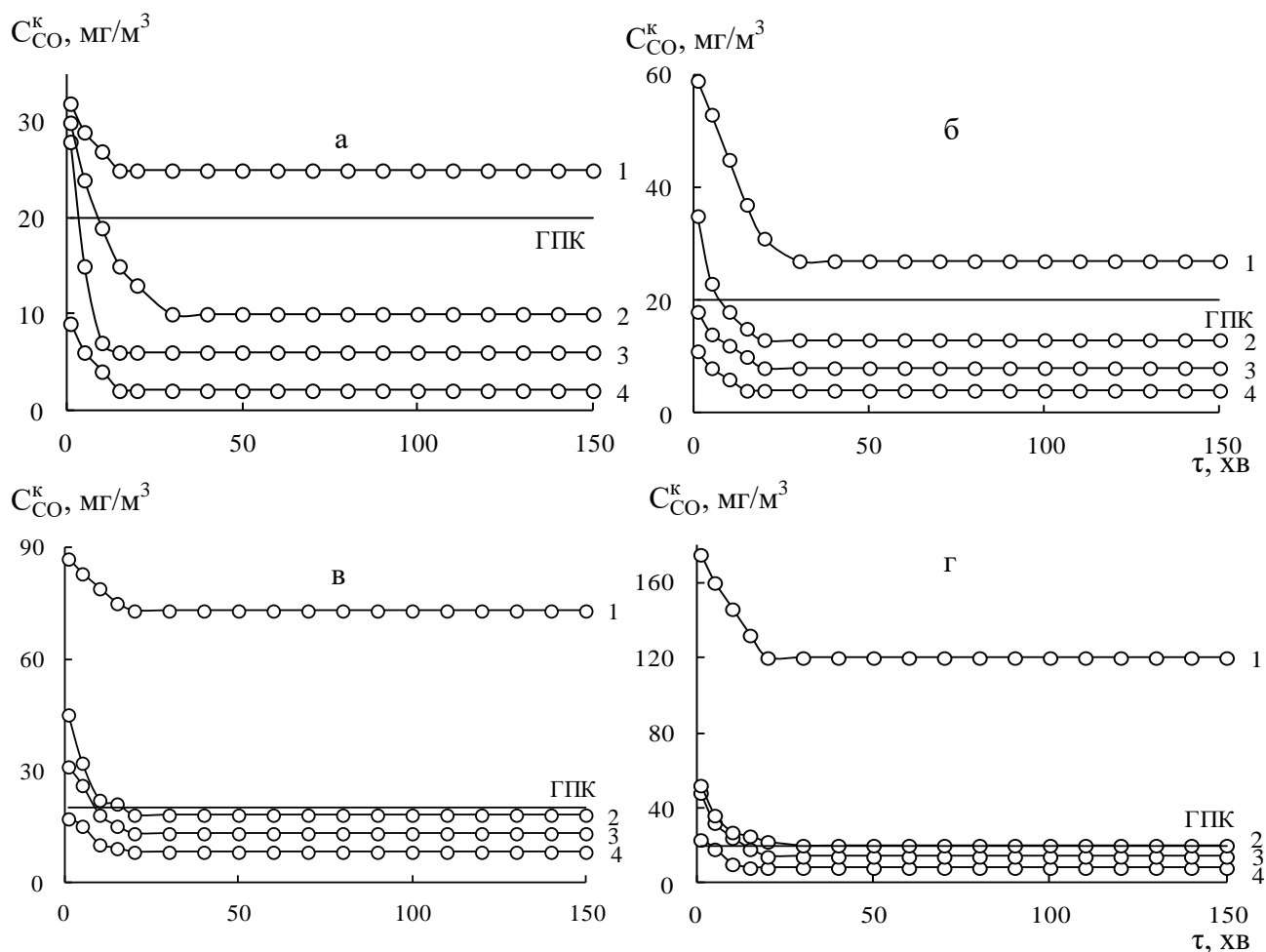


Рис.6.3.Зміна C_{CO}^k у часі в реакції окиснення СО киснем у присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3H-Кл-0,5$ при різному ефективному часі контакту τ' , с: 1 – 0,13; 2 – 0,29; 3 – 0,46; 4 – 0,61;

C_{CO}^n (mg/m^3) в ГПС: а – 40; б – 100; в – 200; г – 300

($C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $U = 7,0$ см/с; $\bar{d}_3 = 0,75$ мм).

Кінетика реакції окиснення СО при різних τ' та C_{CO}^n (рис. 6.3 а-г) демонструє схожість кінетичних кривих, що свідчить про однаковий механізм перебігу реакції. З представлених даних випливає, що при кожній C_{CO}^n зі збільшенням ефективного часу контакту ГПС з каталізатором зменшується кінцева концентрація монооксиду карбону у стаціонарному режимі. В усіх випадках при $\tau' = 0,13$ с $C_{CO}^k > ГПК_{p.3.}$

Таблиця 6.2. – Вплив ефективного часу контакту (τ') каталізатора K_2PdCl_4 - $Cu(NO_3)_2$ - $KBr/3H$ -Кл-0,5 з газоповітряною сумішшю на його активність у реакції окиснення CO киснем при різній початковій концентрації монооксиду карбону

$$(C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}; U = 7,0 \text{ см/с}; d_3 = 0,75 \text{ мм})$$

m _K , Γ	h, см	τ', с	W·10 ⁹ , моль/(Γ·с)		C _{CO} ^K , мг/м ³	k _I , с ⁻¹	η _{ст} , %	Q _{досл} ·10 ⁴ , моль СО	n
			W _п	W _{ст}					
C _{CO} ^п = 40 мг/м ³									
2,5	0,9	0,13	0,72	0,90	25	3,1	38	1,95	0,7
5,0	2,0	0,29	1,56	1,80	10	4,3	75	1,74	0,6
7,5	3,2	0,46	1,80	2,04	6	3,7	85	1,52	0,6
10	4,3	0,61	2,22	2,28	2	4,3	95	0,77	0,3
C _{CO} ^п = 100 мг/м ³									
2,5	0,9	0,13	3,60	4,38	27	8,7	73	3,74	1,4
5,0	2,0	0,29	4,68	5,22	13	6,4	87	4,46	1,6
7,5	3,2	0,46	4,86	5,52	8	4,9	92	4,71	1,7
10	4,3	0,61	5,28	5,76	4	4,7	96	4,93	1,8
C _{CO} ^п = 200 мг/м ³									
2,5	0,9	0,13	7,26	7,62	73	6,7	64	6,51	2,4
5,0	2,0	0,29	10,68	10,92	18	7,5	91	9,34	3,4
7,5	3,2	0,46	10,92	11,40	10	5,8	95	9,74	3,6
10	4,3	0,61	11,40	11,64	6	5,1	97	9,96	3,7
C _{CO} ^п =300 мг/м ³									
2,5	0,9	0,13	14,88	10,80	120	6,1	60	9,21	3,4
5,0	2,0	0,29	15,84	16,50	20	7,8	93	14,1	5,2
7,5	3,2	0,46	16,08	17,16	14	5,9	95	14,7	5,4
10,0	4,3	0,61	16,92	17,52	8	5,3	97	15,3	5,6

Лінійна швидкість ГПС ($U=7,0 \text{ см/с}$) відповідає умові використання каталізатора у патронному респіраторі діаметром 95 мм, з висотою шару каталізатора 20 мм та об'ємною витратою ГПС 30 л/хв.

Вплив вмісту води. Активність та стабільність каталізаторів на основі сполук Pd(II), Cu(II) та носіїв різного хімічного та мінералогічного походження в реакції окиснення CO киснем залежать від вмісту води в зразках[38]. На рис.6.4 представлено кінетичні криві окиснення CO киснем в присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/3H-Кл-0,5$, до складу якого попередньо додавали воду в кількості від 0,03 до 0,08 г/г. Оскільки в каталізаторі після сушіння при 110 °C залишається певна кількість води (ммоль/г), яку визначали на підставі термогравіметричних досліджень (табл.3.13), то до уваги брали сумарний вміст води (Σm_{H_2O}) (табл.6.3).

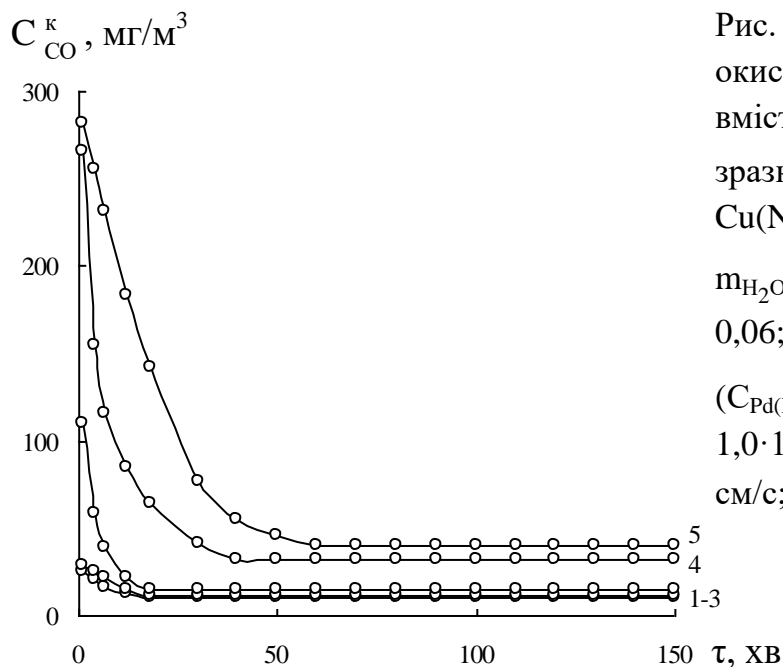


Рис. 6.4. Зміна C_{CO}^k у часі в реакції окиснення CO киснем при різному вмісті додаткової води (m_{H_2O} , г/г) у зразках каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3H-Кл-0,5$:

m_{H_2O} , г/г: 1 – 0; 2 – 0,03; 3 – 0,05; 4 – 0,06; 5 – 0,08

($C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^n = 300$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с; $\bar{d}_3 = 0,75$ мм)

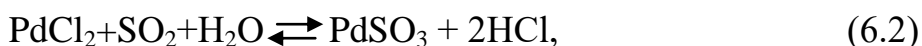
Отримані результати (рис. 6.4, табл.6.3) свідчать про наступне: незалежно від вмісту води форма кінетичних кривих зберігається; зі збільшенням вмісту води суттєво знижується W_n та зростає час досягнення стаціонарного режиму; у стаціонарному режимі $C_{CO}^k > ГПК_{CO}$ тільки за умови $m_{H_2O} \geq 6,4$ ммоль/г, при цьому ступінь конверсії CO знижується на 8 % відносно повітряно-сухого зразка ($m_{H_2O} = 0$). Таким чином, вміст води у зразках каталізатора не має перевищувати 11%.

Таблиця 6.3. – Вплив вмісту води у складі каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3H-Кл-0,5$ на кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення СО киснем

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

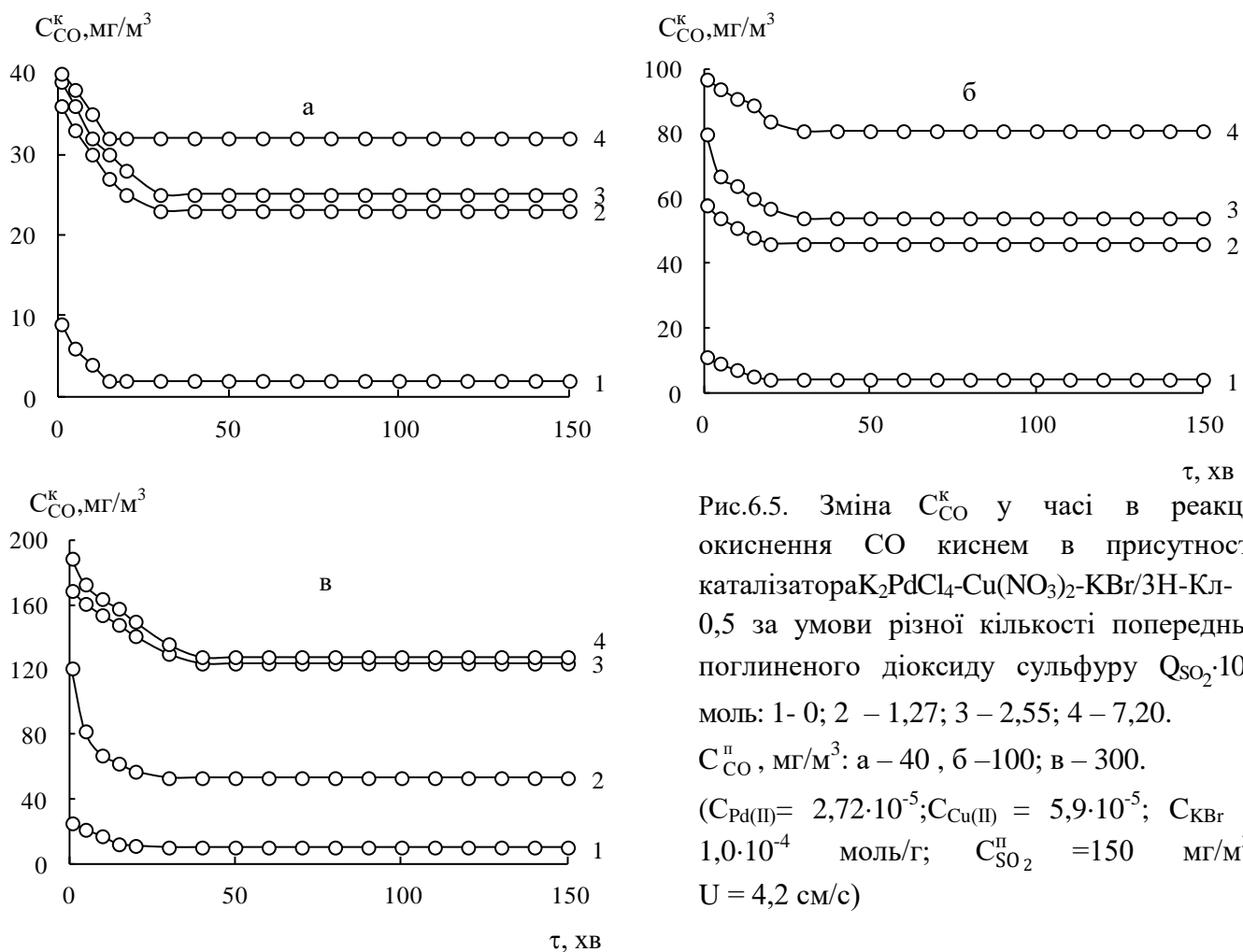
Додаткова вода m_{H_2O} , г/г	Σm_{H_2O} , ммоль/г	Вміст H_2O , мас. %	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^k , мг/м ³	$\eta_{ст}$, %	k_I , с ⁻¹	$Q_{досл} \cdot 10^4$, моль СО	n
			W_{II}	$W_{ст}$					
0	3,1	5,6	16,7	17,4	10	97	5,71	14,9	5,5
0,03	4,8	8,8	16,5	17,3	12	96	5,41	14,8	5,4
0,05	5,9	10,6	14,5	17,1	15	95	5,03	14,6	5,4
0,06	6,4	11,6	8,8	16,1	32	89	3,76	13,4	4,9
0,08	7,5	13,6	2,7	15,6	40	87	3,39	12,3	4,5

Вплив діоксиду сульфуру на захисні властивості каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3H-Кл-0,5$. Відомо, що SO_2 є отрутою для багатьох каталізаторів окиснення монооксиду карбону[38]. Для складної каталітичної системи $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$ отруєння може бути результатом взаємодії SO_2 з паладієм(II), яке супроводжується утворенням сполук різного складу:



Комплекс, що формується за реакцією (6.1), є нестійким і руйнується вже при продуванні зразка повітрям впродовж однієї години; сполуки, що утворюються за реакціями (6.2) і (6.3), розкладаються тільки за високих температур. Наше припущення щодо реакції (6.2) узгоджується із даними авторів [223], які встановили, що частка активного паладію зменшується за рахунок утворення поверхневих сульфідів. Отруєння промислового каталізатора Pd/Al_2O_3 також відбувається за рахунок утворення поверхневих сульфідів[224].

Нами досліджено вплив кількості попередньо поглиненого $\text{SO}_2 (Q_{\text{SO}_2})$ на активність каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr/3H-Кл-0,5}$ у реакції окиснення CO . Для цього крізь зразок каталізатора впродовж 1, 2 і 4 годин пропускали газоповітряну суміш, яка містила $150 \text{ мг/м}^3 (15 \text{ ГПК})$ діоксиду сульфуру. Зразок тестували за 24 години після припинення затруєння за початкових концентрацій монооксиду карбону 40 мг/м^3 (рис.6.5а), 100 мг/м^3 (рис.6.5б) і 300 мг/м^3 (рис.6.5в). Видно, що зі збільшенням кількості поглиненого діоксиду сульфуру кінетика реакції не змінюється, але каталізатор знижує свою активність: у стаціонарному режимі зростає $C_{\text{CO}}^{\text{к}}$. Залежності $\eta_{\text{ст}}$ від тривалості затруєння діоксидом сульфуру каталізатора узагальнено в табл.6.4.



Таблиця 6.4.– Вплив тривалості затруєння каталізатора діоксидом сульфуру на його активність у реакції окиснення СО

Тривалість затруєння каталізатора, год	$Q_{SO_2}, \text{мг}$	$Q_{SO_2} \cdot 10^4, \text{моль}$	$C_{CO}^K, \text{мг/м}^3$	$\eta_{ст}, \%$
$C_{CO}^n = 40 \text{ мг/м}^3$				
0	-	-	2	95
1	8,10	1,27	23	43
2	16,35	2,55	25	38
4	46,35	7,20	32	20
$C_{CO}^n = 100 \text{ мг/м}^3$				
0	-	-	4	96
1	8,10	1,27	46	54
2	16,35	2,55	54	46
4	46,35	7,20	81	19
$C_{CO}^n = 300 \text{ мг/м}^3$				
0	-	-	10	97
1	8,10	1,27	53	82
2	16,35	2,55	124	59
4	46,35	7,20	140	53

За даними таблиці 6.4 випливає, що всі зразки знижують свою каталітичну активність. Слід звернути увагу, що при $C_{CO}^n = 40$ і 100 мг/м^3 ступінь очистки повітря від СО знижується більш суттєво, ніж при $C_{CO}^n = 300 \text{ мг/м}^3$.

Таким чином, встановлено, що купрум-паладієвий каталізатор, незалежно від тривалості його затруєння діоксидом сульфуру, знижує свою каталітичну активність в реакції окиснення моно оксиду карбону в результаті зв'язування паладію(II) з діоксидом сульфуру і втрати здатності координувати і активувати молекули СО. При використанні такого каталізатора у ЗІЗОД слід передбачати попередню очистку повітря від діоксиду сульфуру.

6.1.1. Використання каталізатора КНО-СО/М-Кл

На основі отриманої сукупності даних про вплив вмісту паладію(II), купруму(II) й бромід-іонів (розділ 3.2.), C_{CO}^n та ефективного часу контакту каталізатора з ГПС на захисні властивості каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3H-$

Кл-0,5(розділ 6.1), тривалих лабораторних випробувань, а також промислових випробувань каталізатора в складі газопилозахисних напівмасок «Платан» FMCOF2 FMGAS1CO1P2 (ТУ У 28.2-01530125-038:2015) (ФХІЗНСіЛ) на ПАО «Укрграфіт» визначено умови надійного застосування каталізатора у ЗІЗОД. Технічні характеристики каталізатора для спорядження патронного респіратору «Платан» (рис.6.6) при об'ємній витраті повітря 30 л/хв наведено в табл.6.5.

Таблиця 6.5. – Технічні характеристики каталізатора низькотемпературного окиснення монооксиду карбону КНО-СО/М-Кл(ТУ У 28.2-01530125-043:2016)

Характеристика	Значення
Вміст PdCl_2 у перерахунку на паладій у сухому каталізаторі, мас. %	0,46
Вміст $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ у перерахунку на купрум у сухому каталізаторі, мас. %	2,30
Ефективний час контакту (τ'), с	0,31-0,35
Початкова концентрація СО ($C_{\text{CO}}^{\text{н}}$), мг/м^3	≤ 300
Кінцева концентрація СО ($C_{\text{CO}}^{\text{к}}$), мг/м^3	< 20
Робоча температура, $^{\circ}\text{C}$	15-35
Час захисної дії, год	≥ 80
Маса каталізатора для спорядження протипилового патрона, кг	$50 \cdot 10^{-3}$

Для запобігання отруєння каталізатора у патроні реалізується попередня трьохступінчаста очистка повітря від аеродисперсних частинок (протипиловий фільтр), амоніаку (Екофіл-1), кислих газів та парів води (Екофіл-2). Результати цієї роботи підтверджено актом (Додаток)



Рис. 6.6. Зовнішній вигляд газопилозахисної напівмаски «Платан» ТУ У 28.2-01530125-038:2015

6.2. Захисні властивості каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/H_2O-Tr(K-I)$

У розділі 6.2 узагальнено результати дослідження впливу початкової концентрації CO, ефективного часу контакту каталізатора з ГПС, вмісту води та кількості поглиненого діоксиду сульфуру на ступінь перетворення монооксиду карбону в стаціонарному режимі в присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/H_2O-Tr(K-I)$. Позначення каталізатора КНО-СО/МТ (МТ-модифікований трепел), на який розроблено ТУ 28.2-02071091-003:2012

Вплив початкової концентрації монооксиду карбону. При варіюванні початкової концентрації CO в ГПС від 100 до 300 мг/м³ $((3,57-10,71) \cdot 10^{-6}$ моль/л) у присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/H_2O-Tr(K-I)$ встановлено, що усі кінетичні криві характеризуються стаціонарними ділянками (рис. 6.7), а $W_{ст}$ зростає прямо пропорційно збільшенню C_{CO}^n в ГПС (рис.6.8, табл.6.6).

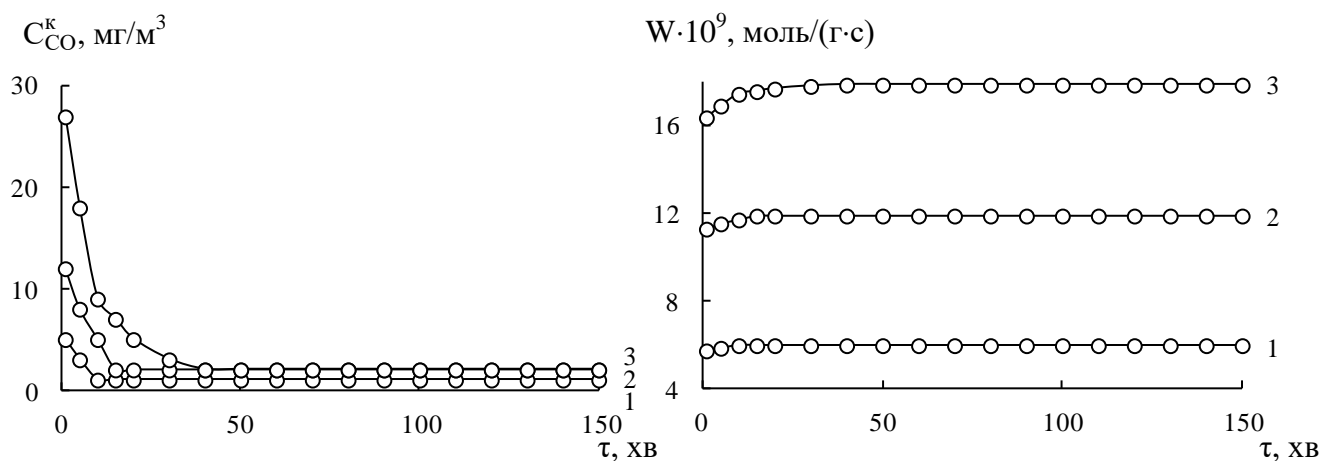


Рис.6.7. Зміна C_{CO}^k (а) та швидкості реакції W (б) у часі в реакції окиснення CO киснем у присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/H_2O-Tr(K-I)$ при різних C_{CO}^n (мг/м³) в ГПС: 1–100; 2–200; 3 – 300
($C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $U = 4,2$ см/с; $\bar{d}_3 = 1,5$ мм).

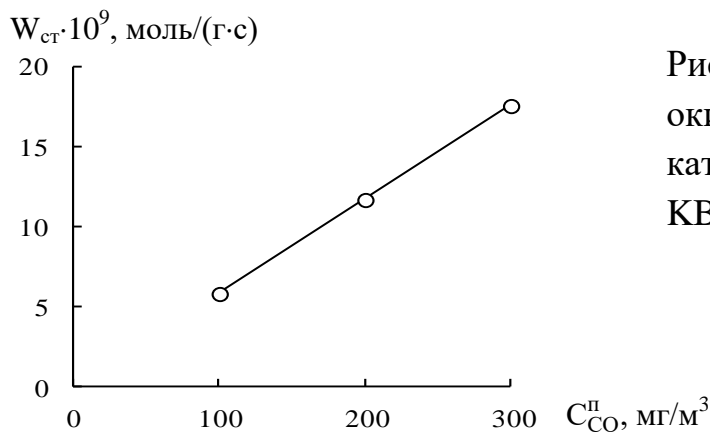


Рис. 6.8. Залежність $W_{ст}$ від C_{CO}^{II} у реакції окиснення CO киснем в присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/H_2O-Tr(K-I)$ (Умови рис.6.7)

Таблиця 6.6. – Вплив C_{CO}^{II} на кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення монооксиду карбону киснем в присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/H_2O-Tr(K-I)$

($C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $\bar{d}_3 = 1,5$ мм; $U = 4,2$ см/с)

C_{CO}^{II} , мг/м ³	$C_{CO}^{II} \cdot 10^6$, моль/л	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^K , мг/м ³	k_I , с ⁻¹	$\eta_{ст}$, %	$Q_{досл} \cdot 10^4$, моль CO	n
		$W_{п}$	$W_{ст}$					
100	3,57	5,8	5,9	1	4,8	99	5,1	1,7
200	7,14	11,5	11,9	2	4,8	99	10,2	3,3
300	10,71	16,9	17,9	2	5,3	98	15,3	5,0

Значення ступеню перетворення CO ($\eta_{ст}$) не залежать від C_{CO}^{II} , що також підтверджує перший порядок реакції за CO.

Оптимізація маси каталізатора. При початковій концентрації CO в ГПС 100, 200, 300 мг/м³ варіювали ефективний час контакту каталізатора (τ') шляхом зміни маси каталізатора від 2,5 до 10,0 г (рис.6.9, табл. 6.7). З представлених даних видно, що при кожній C_{CO}^{II} зі збільшенням часу контакту ГПС з каталізатором зменшується кінцева концентрація монооксиду карбону в стаціонарному режимі.

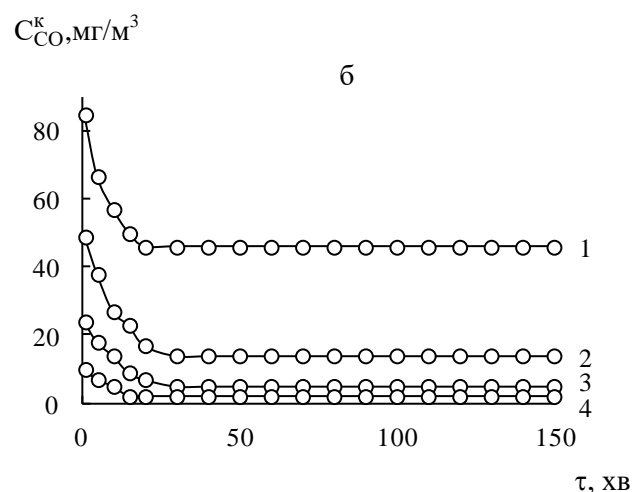
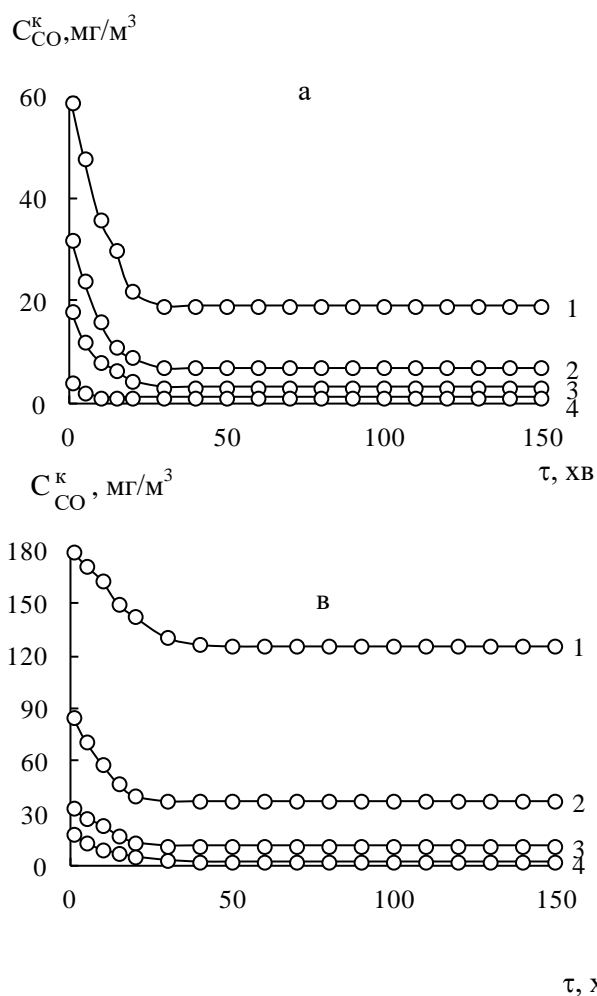


Рис. 6.9. Зміна $C_{CO}^к$ у часі в реакції окиснення СО киснем у присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/H_2O-Tr(K-I)$ при різному ефективному часі контакту τ' , с:
1 – 0,19; 2 – 0,39; 3 – 0,55; 4 – 0,71;
 $C_{CO}^н$ (мг/м³) в ГПС: а – 100; б – 200; в – 300;
($C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$;
 $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $U = 7,0$ см/с; $\bar{d}_3 = 1,5$ мм).

Таблиця 6.7. – Вплив ефективного часу контакту (τ') каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/H_2O-Tr(K-I)$ з газоповітряною сумішшю на його активність в реакції окиснення СО киснем при різній початковій концентрації монооксиду карбону

($C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$; $U = 7,0$ см/с; $\bar{d}_3 = 1,5$ мм)

$\tau', \text{ с}$	$m_K, \text{ Г}$	$h, \text{ см}$	$W \cdot 10^9,$ МОЛЬ/(Г·с)		$C_{CO}^K,$ МГ/М ³	$k_L, \text{ с}^{-1}$	$\eta_{ст}, \%$	$Q_{досл} \cdot 10^4,$ МОЛЬ СО	n
			W_{II}	$W_{ст}$					
$C_{CO}^n = 100 \text{ МГ/М}^3$									
0,19	2,5	1,3	12,5	19,4	19	12,7	81	4,1	1,3
0,39	5,0	2,8	9,1	11,2	7	12,6	93	4,6	1,5
0,55	7,5	4,0	7,0	7,8	3	9,0	97	4,9	1,6
0,71	10,0	5,1	5,9	5,9	1	8,2	99	5,4	1,7

Продовження табл.6.7									
$C_{CO}^n = 200 \text{ мг/м}^3$									
0,19	2,5	1,3	32,0	37,0	46	11,3	77	7,9	2,6
0,39	5,0	2,8	20,2	22,3	14	12,6	93	9,5	3,1
0,55	7,5	4,0	14,6	15,6	5	9,5	98	10,0	3,3
0,71	10,0	5,1	11,8	11,8	1	8,2	99	10,5	3,4
$C_{CO}^n = 300 \text{ мг/м}^3$									
0,19	2,5	1,3	30,8	41,8	126	6,7	58	8,8	2,9
0,39	5,0	2,8	27,5	31,6	37	12,6	88	13,4	4,4
0,55	7,5	4,0	21,9	23,1	11	8,5	96	14,8	4,9
0,71	10,0	5,1	17,3	17,6	2	8,2	99	15,6	5,1

Встановлено, що при $\tau' = 0,19 \text{ с}$ ($m_k = 2,5 \text{ г}$) санітарна норма очистки повітря забезпечується тільки при $C_{CO}^n = 100 \text{ мг/м}^3$.

Вплив вмісту води. Оскільки каталізатор створювався з метою його використання у засобах захисту органів дихання, з урахуванням сорбції трепелом водяних парів з повітря, необхідно було дослідити вплив вмісту води (m_{H_2O}) на активність каталізатора. Отримані результати наведено на рис.6.10 і в табл.6.8. Оскільки в каталізаторі після сушіння при 110°C залишається деяка кількість води (ммоль/г), яку визначали на підставі термогравіметричних досліджень (табл. 4.10), до уваги брали сумарний вміст води (Σm_{H_2O}) (табл.6.8).

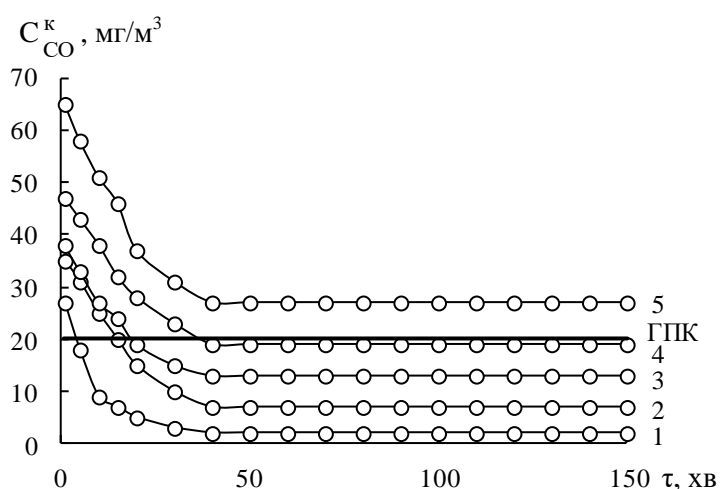


Рис. 6.10. Зміна C_{CO}^k у часі в реакції окиснення CO киснем при різному вмісті додаткової води (m_{H_2O} , г/г) у зразках каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/H_2O-Tr(K-I)$:

m_{H_2O} , г/г: 1 – 0; 2 – 0,03; 3 – 0,05; 4 – 0,07; 5 – 0,1

($C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$;
 $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^n = 300$ мг/м³; $U = 4,2 \text{ см/с}$; $\bar{d}_3 = 1,5 \text{ мм}$)

Таблиця 6.8. – Вплив початкового вмісту води (m_{H_2O}) у складі каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/H_2O-Tr(K-I)$ на кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення CO киснем

$$(C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}; C_{CO}^n = 300 \text{ мг/м}^3)$$

Додаткова вода m_{H_2O} , г/г	Σm_{H_2O} , ммоль/г	Вміст H_2O , %	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^k мг/м ³	$\eta_{ст}$, %	k_I , с ⁻¹	$Q_{досл} \cdot 10^4$, моль CO	n
			$W_{п}$	$W_{ст}$					
0	1,7	3,1	17,6	17,9	2	99	5,3	15,3	5,0
0,03	3,4	6,1	16,1	17,6	7	98	3,9	15,0	4,9
0,05	4,5	8,1	16,0	17,2	13	96	3,3	14,7	4,8
0,07	5,6	10,1	15,4	16,9	19	94	2,9	14,4	4,7
0,1	7,3	13,1	14,5	16,4	27	91	2,5	13,9	4,6

Отримані результати свідчать про наступне: незалежно від вмісту води форма кінетичних кривих зберігається; зі збільшенням вмісту води знижується $W_{п}$ та $W_{ст}$; у стаціонарному режимі $C_{CO}^k > ГПК_{CO}$ тільки за умови $\Sigma m_{H_2O} \geq 7,3$ ммоль/г при цьому ступінь конверсії CO знижується лише на 8 % по відношенню до повітряно-сухого зразка ($m_{H_2O} = 0$).

Вплив діоксиду сульфуру на захисні властивості каталізатора. Для дослідження впливу SO_2 на активність каталітичної композиції складу $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/H_2O-Tr(K-I)$ крізь нерухомий шар каталізатора протягом 0,5, 1, 2, 3 і 4 годин пропускали ГПС, яка містила 150 мг/м³ (15 ГПК) діоксиду сульфуру. На рис. 6.11 показано вплив кількості попередньо поглиненого SO_2 на кінетику окиснення монооксиду карбону киснем у присутності купрум-паладієвого каталізатора. Досліди здійснювали відразу після затруєння каталізатора (рис. 6.11а) та через 24 години після поглинання діоксиду сульфуру (рис. 6.11б). З даних табл. 6.9 видно, що після дії діоксиду сульфуру ступінь очистки повітря від CO знижується з 95% до 54-56%. Слід звернути увагу на те, що всі зразки, витримані протягом 24 год. після попередньої дії діоксиду

сульфуру, майже не відрізняються від зразків, випробуваних одразу ж після припинення дії SO_2 .

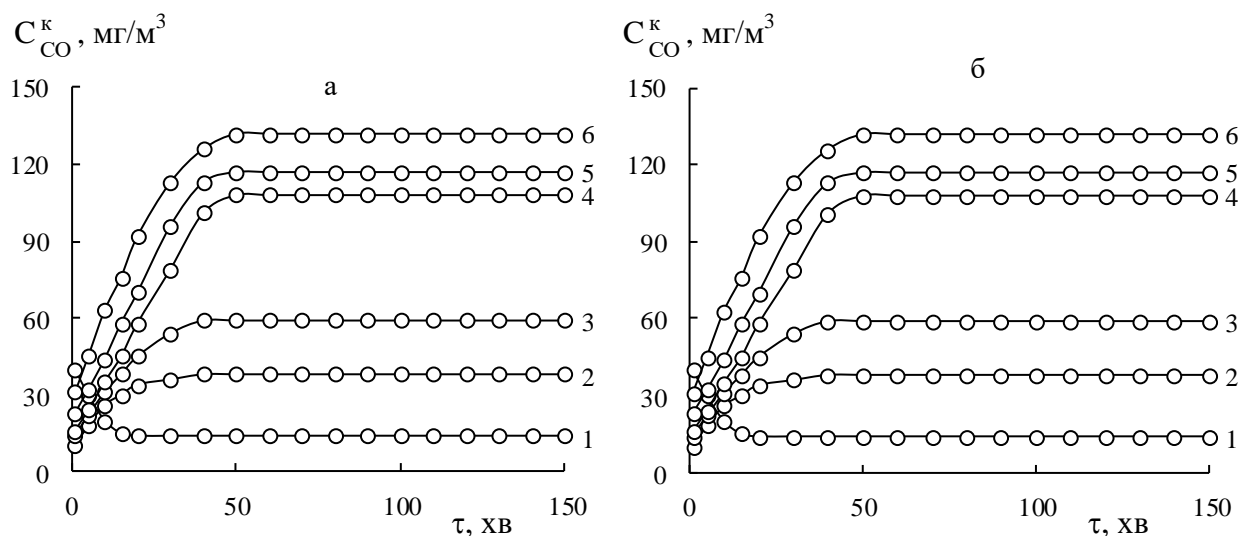


Рис.6.11. Зміна $C_{\text{CO}}^{\text{к}}$ у часі в реакції окиснення CO в присутності каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr/H}_2\text{O-Tr}(\text{K-I})$ за умови різної кількості попередньо поглиненого діоксиду сульфуру ($Q_{\text{SO}_2} \cdot 10^4$, моль): 1 – 0; 2 – 0,56; 3 – 1,27; 4 – 2,55; 5 – 3,96; 6 – 7,20

а – відразу після припинення дії діоксиду сульфуру; б – через 24 години після припинення дії діоксиду сульфуру

($C_{\text{Pd(II)}} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KBr}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{\text{CO}}^{\text{п}} = 300$ мг/м³; $C_{\text{SO}_2}^{\text{п}} = 150$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с)

Таким чином, встановлено, що купрум-паладієвий каталізатор, попередньо затруєний діоксидом сульфуру, незалежно від часу затруєння і витримувannya зразка після поглинання SO_2 , втрачає каталітичну активність у реакції окиснення монооксиду карбону в результаті необоротного зв'язування частини паладію(II) з діоксидом сульфуру та втрати ним здатності координувати та активувати молекулу CO . Тому при використанні такого каталізатора в засобах захисту органів дихання від монооксиду карбону при додатковому забрудненні повітря SO_2 та іншими кислими газами слід передбачати попередню очистку повітря від них.

Таблиця. 6.9. – Вплив тривалості затруєння каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/H_2O-Tr(K-I)$ діоксидом сульфуру на його активність у реакції окиснення монооксиду карбону

($C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^n = 300$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с)

Тривалість дії SO ₂ на каталізатор, год	Q _{SO₂} , мг	Q _{SO₂} · 10 ⁴ , моль	C _{CO} ^к , мг/м ³	η _{ст} , %
Відразу після припинення дії SO ₂				
0	-	-	2	99
0,5	3,60	0,56	41	86
1	8,10	1,27	76	75
2	16,35	2,55	119	60
3	25,35	3,96	125	58
4	46,35	7,20	138	54
Через 24 години після припинення дії SO ₂				
0	-	-	2	99
0,5	3,60	0,56	38	87
1	8,10	1,27	59	80
2	16,35	2,55	108	64
3	25,35	3,96	117	61
4	46,35	7,20	132	56

6.2.1 Використання каталізатора КНО-СО/МТ

На основі отриманої сукупності даних про вплив вмісту паладію(II), купруму(II) та бромід-іонів (розділ 4.3), C_{CO}^n та ефективного часу контакту каталізатора з ГПС на захисні властивості каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/H_2O-Tr(K-I)$ (розділ 6.2), тривалих лабораторних випробувань, а також промислових випробувань каталізатора у складі саморятівника «Супровідник» (ТУ У 86.9-01530125-034:2013) були відпрацьовані умови надійного використання каталізатора КНО-СО/МТ (ТУ У 28.2-02071091-003:2012) у комплексному ЗІЗОД (рис. 6.12). Через можливість отруєння каталізатора кислими газами передбачено попередню очистку від цих речовин. Технічні характеристики каталізатора КНО-СО/МТ представлено в табл. 6.10.



Рис.6.12. Зовнішній вигляд саморятівника термозахисного термокомпенсуючого «Супровідник»: 1 – вогнестійкий шолом; 2 – ілюмінатор; 3 – підшоломник з термокомпенсаторами та гумовою півмаскою; 4 – фільтруюче-сорбуючий елемент «ЕКОФІЛ»; 5 – фільтруюче-сорбуючий елемент КНО-СО/МТ; 6 – пелерина; 7 – шийний обтюратор.

Таблиця 6.10. – Технічні характеристики каталізатора низькотемпературного окиснення монооксиду карбону КНО-СО/МТ (ТУ У 28.2-02071091-003:2012)

Найменування	Значення
Вміст PdCl_2 у перерахунку на паладій у сухому каталізаторі, мас. %	0,15-0,20
Вміст $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ у перерахунку на купрум у сухому каталізаторі, мас. %	0,60-1,85
Ефективний час контакту (τ'), с	0,39
Початкова концентрація СО, мг/м^3	300
Кінцева концентрація СО, мг/м^3	< 20
Робоча температура, $^{\circ}\text{C}$	15-35
Час захисної дії, год	> 100
Маса каталізатора при витраті повітря 30 л/хв, кг	$97 \cdot 10^{-3}$

6.3. Висновки до розділу

1. Відпрацьовано технічні характеристики каталізатора низькотемпературного окиснення монооксиду карбону на основі кислотно-

модифікованого кліноптилоліту (ЗН-Кл-0,5) КНО-СО/М-Кл(ТУ У 28.2-01530125-043:2016), який використовується для спорядження газопилозахисної напівмаски «Платан».

2. Відпрацьовано технічні характеристики каталізатора низькотемпературного окиснення монооксиду карбону на основі модифікованого трепелу (H_2O -Тр(К-І)) КНО-СО/МТ (ТУ ТУ 28.2-02071091-003:2012) та умови його використання в комплексних засобах захисту людини типу «Супровідник» в умовах надзвичайних ситуацій.

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 у реакції окиснення монооксиду карбону киснем та застосування таких каталізаторів в засобах індивідуального захисту органів дихання працівників різних галузей промисловості від шкідливого впливу токсичної речовини.

1. Обґрунтовано умови термічного та кислотно-термального модифікування зразків кліноптилоліту і трепелів різного походження та їхнього впливу на структурні, структурно-адсорбційні та фізико-хімічні характеристики. Встановлено, що лише зразки 1000-Кл, 1000-Тр(К-I), 1000-Тр(К-II) і 1000-Тр(М-II) 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(II)-Cu(II)/ \bar{S} (\bar{S} – 3Н-Кл-τ і \bar{X} Н-Кл-0,5) кристалічна решітка розширюється, що вказує на локалізацію сполук Pd(II) і Cu(II) переважно в структурі 8- або 10-члених цеолітових порожнин. У ряду зразків П-Кл, 3Н-Кл-0,5 та Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5 встановлені морфологічні зміни. У разі каталізатора відбувається подрібнення кристалів кліноптилоліту, та вони набувають лускатої форми.

3. Встановлено, що зміна фізико-хімічних та структурних характеристик зразків кліноптилоліту, модифікованих різними способами, впливає на каталітичну активність композицій Pd(II)-Cu(II)/ \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 1000-Кл (0) \ll 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) ($C_{\text{KBr}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ 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) ($C_{\text{KBr}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ 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-I), П-Тр(К-II) домінують фази α-кварцу (31,9) та β-кристобаліту (36,0), відповідно, а в зразку П-Тр(М-II) – 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-II) (84 %) $<$ П-Тр(К-I) (95 %) \approx П-Тр(К-II) (96 %) та для двох останніх зразків $C_{\text{CO}}^{\text{к}} < \text{ГПК}_{\text{CO}}$.

5. Доведено, що купрум-паладієві комплекси, закріплені на модифікованих носіях H₂O-Тр(К-I, К-II, М-II), 3Н-Тр(К-I, К-II, М-II) 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 СО у стаціонарному режимі від 88 до 99 %. При цьому тільки каталізatori на основі модифікованих зразків некарбонатного трепелу (К-I, К-II) у стаціонарному режимі відповідають вимозі $C_{\text{CO}}^{\text{к}} < \text{ГПК}_{\text{CO}}$. З них тільки каталізатор Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Тр(К-I) виявляє високу активність також на початку реакції. Каталізatori на основі зразків 1000-Тр(К-I, К-II, М-II) цілком втрачають каталітичну активність.

6. Встановлено, що різні за генезисом, структурою та фазовим складом природні матеріали кліноптилоліт і трепел та їх модифіковані форми характеризуються загальними першорядними чинниками, а саме, спорідненістю йонів паладію(II) та купруму(II) до поверхні носія, активністю адсорбованої води ($a_{\text{H}_2\text{O}}$), йонів гідроксонію ($a_{\text{H}_3\text{O}^+}$) та бромід-йонів (a_{Br^-}), які впливають на механізм

формування поверхневих купрум-паладієвих комплексів і визначають склад комплексів паладію(II), відповідальних за активацію молекул 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 гідроксо-бромідних комплексів паладію(II), доведено, що на поверхні кислотно-модифікованої форми кліноптилоліту 3Н-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 $H_2O-Tr(K-I, K-II)$ 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 складом координаційної сфери як паладію(II), так і купруму(II).

8. Каталізатори на основі модифікованих форм кліноптилоліту (3Н-Кл-0,5) та трепелу ($H_2O-Tr(K-I)$), що містять сполуки Pd(II), Cu(II) та KBr у встановлених співвідношеннях, забезпечують у складі ЗІЗОД очищення повітря від СО нижче $ГПК_{CO}$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филозова Л.Д. *Природные цеолиты*. Москва: Химия, 1985. 396 с.
2. Тарасевич Ю.И. *Природные сорбенты в процессе очистки вод*. Київ: Наукова думка, 1981. 208 с.
3. Oter O., Akcaay H. Use of Natural Clinoptilolite to Improve Water Quality: Sorption and Selectivity Studies of Lead(II), Copper(II), Zinc(II), and Nickel(II). *Water Environment Research*. 2007. Vol.79. P. 329-335.
4. Margeta K., Stefavonic S.C., Kaucic V., Logar N.Z. The potential of clinoptilolite-rich from Croatia and Serbia for the reduction of toxic concentrations of cations and anions in aqueous solution. *Applied Clay Science*. 2015. Vol. 116-117. P. 111-119.
5. Sljivic M., Smiciklas I., Pejanovic S., Plecas I. Comparative study of Cu^{2+} adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia. *Applied Clay Science*. 2009. Vol. 43, N 1. P. 33–40.
6. Khraishen A.M. Al-Degs Y., Mcminn A.M. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite. *Chemical Engineering Journal*. 2004. Vol. 99, N 2. P. 177–184.
7. Erdem E., Colgecen G., Donat R. The removal of textile dyes by diatomite earth. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005. Vol. 282, N 2. P. 314–319.
8. Mathieu Y., Tzanis L., Soulard M., Patarin J., Vierling M., Moliere M. Adsorption of SO_x by oxide materials: A review. *Fuel Processing Technology*. 2013. Vol. 114. P.81-100.
9. Luo L., Guo Y., Zhu T., Zheng Y. Adsorption species distribution and multi-component adsorption mechanism of SO_2 , NO and CO_2 on commercial adsorbents. *Energy & Fuels*. 2017. Vol.31, N 10. P. 11026-11033.
10. Ракитская Т.Л., Кюсе Т.А., Каменева А.В. Адсорбционные свойства природных сорбентов относительно диоксида серы и паров воды. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2014. Т.5, № 1. С. 56–63.
11. Sene R.A., Sharifnia S., Moradi G.R. On the impact evaluation of various chemical treatments of support on the photocatalytic properties and hydrogen evolution of sonochemically synthesized TiO_2 /Clinoptilolite. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43, N 2. P. 695-707.
12. Perraki Th., Kakali G., Kontori E. Characterization and pozzolanic activity of thermally treated zeolite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2005. Vol. 82. P. 109–113.
13. Ates A., Hardacre C. The effect of various treatment conditions on natural

- zeolites: Ion exchange, acidic, thermal and steam treatments. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012. Vol. 372. P.130–140.
14. Verboekend D., Keller T. C., Milina M., Hauert R., Perez-Ramírez J. Hierarchy Brings Function: Mesoporous Clinoptilolite and L Zeolite Catalysts Synthesized by Tandem Acid–Base Treatments. *Chemistry of Materials*. 2013. Vol.25. P. 1947–1959.
 15. Khataee A., Bozorg S., Khorram S., Fathinia M., Hanifehpour Y., Joo S. W. Conversion of Natural Clinoptilolite Microparticles to Nanorods by Glow Discharge Plasma: A Novel Fe-Impregnated Nanocatalyst for the Heterogeneous Fenton Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013. Vol. 52. P. 18225–18233.
 16. Rodríguez-Iznaga I., Rodríguez-Fuentes G., Petranovskii V. Ammonium modified natural clinoptilolite to remove manganese, cobalt and nickel ions from wastewater: Favorable conditions to the modification and selectivity to the cations. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018. Vol. 255. P. 200-210
 17. Ambrozova P., Kynicky J., Urubek T., Nguyen V. D. Synthesis and Modification of Clinoptilolite. *Molecules*. 2017. Vol. 22, N 7. P.1107-1122.
 18. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Эннан А.А., Длубовский Р.М. Адсорбция паров воды природными и модифицированными хлоридами марганца(II) и кобальта(II) сорбентами. *Вопросы химии и химической технологии*. 2014. № 1. С. 131–135.
 19. Barrer R.M., Makki M.B. Molecular sieve sorbents from clinoptilolite. *Canadian Journal of Chemistry*. 1964. Vol. 42, N. 6. P. 1481–1487.
 20. Arcoya A., Gonzalez J.A., Travieso N., Seoane X.L. Physicochemical and catalytic properties of a modified natural clinoptilolite. *Clay Minerals*. 1994. Vol. 29. P. 123–131.
 21. Hernandez M.A., Rojas F., Lara V.H. Nitrogen-sorption characterization of microporous structure of clinoptilolite-type zeolites. *Journal of Porous Materials*. 2000. Vol. 7. P. 443–454.
 22. Christidis G.E, Moraetis D., Keheyan E., Akhalbedashvili L., Kekelidze N., Gevorkyan R., Yeritsyan H., Sargsyan H. Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece. *Applied Clay Science*. 2003. Vol. 24. P.79–91.
 23. Radosavljevic-Mihajlovic A., Donur V., Dakovic A., Lemic J., Tomašević-Canovic M. Physicochemical and structural characteristics of HEU-type zeolitic tuff treated by hydrochloric acid. *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2004. Vol. 69, N 3. P. 273–281.
 24. 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. P. 47–53.
25. Elaipoulos K, Perraki T, Grigoropoulou E. Monitoring the effect of hydrothermal treatments on the structure of a natural zeolite through a combined XRD, FTIR, XRF, SEM and N₂-porosimetry analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. Vol. 134. P. 29–43.
 26. Garcia-Basabe Y., Rodriguez-Iznaga I., Menorval L.C., Llewellyn P., Maurin G., Lewis D.W., Binions R., Autie M., Ruiz-Salvador A.R. Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. Vol. 135. P. 187-196.
 27. Amereh M, Haghighi M, Estifae P. The potential use of HNO₃-treated clinoptilolite in the preparation of Pt/CeO₂-clinoptilolite nanostructured catalyst used in toluene abatement from waste gas stream at low temperature. *Arabian Journal of Chemistry*. 2018. Vol. 11, N 1. P. 81-90.
 28. Dziedzicka A., Sulikowski B., Ruggiero-Mikołajczyk M. Catalytic and physicochemical properties of modified natural clinoptilolite. *Catalysis Today*. 2016. Vol. 135, N 1. P. 50–58.
 29. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Киосе Т.А., Захария А.Н. Китайская В.В. Адсорбция ионов 3d металлов природным и кислотномодифицированным клиноптилолитом. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2010. Т. 15, №.2-3. С. 85-91.
 30. Mahmoudi R., Falamaki C. Ni²⁺-ion-exchanged dealuminated clinoptilolite: A superior adsorbent for deep desulfurization. *Fuel*. 2016. Vol. 173. P. 277–284.
 31. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S., Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Volkova V.Ya. Adsorption of water vapour by natural and chemically modified clinoptilolite and mordenite samples. *Chemistry, physics and technology of surface*. 2012. Vol. 3, N 4. P. 455–462.
 32. Nikolov P., Genov K., Konova P., Milenova K., Batakliiev T., Georgiev V., Kumar N., Sarker D.K., Pishev D., Rakovsky S. Ozone decomposition on Ag/SiO₂ and Ag/c clinoptilolite catalysts at ambient temperature. *Journal of Hazardous Materials*. 2010. Vol. 184, N 1-3. P. 16-19.
 33. Boevski I., Genov K., Boevska N., Milenova K., Batakliiev T., Georgiev V., Nikolov P., Sarker D. Low temperature ozone decomposition on Cu²⁺, Zn²⁺ and Mn²⁺-exchanged clinoptilolite. *Proceeding of the Bulgarian Academy of Sciences*. 2011. Vol. 64, N 1. P. 33–38.
 34. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Эннан А.А. Модифицированный хлоридом марганца(II) природный кклинноптилолит в реакции рназложения озона. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2013. Т. 4, № 3. С. 297-304.

35. 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(65), № 4. С. 358-371.
36. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Golubchik K.O., Oleksenko L.P., Gerasiova V.G. The influence of conditions of acid-thermal modification of clinoptilolite on catalytic properties of palladium-copper complexes anchored on it in the reaction of carbon monoxide oxidation. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2016. Vol. 90, N 6. P. 1120-1127.
37. Rakitskaya T.L., Kameneva E.V., Kiose T.A., Volkova V.Ya. 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.
38. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. *Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода*. Одесса: Экология, 2005. 191 с.
39. Ракитская Т.Л., Эннан А.А. *Фосфин. Физико-химические свойства и практические аспекты улавливания*. Одесса: Астропринт, 2012. 208 с.
40. Yeboah S.K., Darkwa J. A critical review of thermal enhancement of packed beds for water vapour adsorption. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. Vol. 58. P. 1500–1520.
41. Liu X.J., Shi Y.F., Kalbassi M.A., Underwood R., Liu Y.S. Water vapor adsorption isotherm expressions based on capillary condensation. *Separation and Purification Technology*. 2013. Vol. 116. P. 95–100.
42. Weber G., Bezverkhyy I., Bellat J.-P., Ballandras A., Ortiz G., Chaplais G., Patarin J., Coudert F.-X., Fuchs A.H., Boutin A. Mechanism of water adsorption in the large pore form of the gallium-based MIL-53 metal-organic framework. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016. Vol. 222. P. 145-152.
43. 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.
44. Pozas C., Kolodziejski W., Roque-Malherbe R. Modification of clinoptilolite by leaching with ortophosphoric acid. *Microporous Materials*. 1996. Vol. 5, N 5. P. 325-331.
45. 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.

46. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Олексенко Л.П., Луценко Л.В., Длубовский Р.М., Волкова В.Я. Влияние содержания воды на активность закрепленного на кислотно-модифицированном базальтовом туфе Pd(II)-Cu(II)-катализатора окисления монооксида углерода кислородом. *Журнал прикладной химии*. 2012. Т. 85, № 9. С. 1422-1428.
47. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Киосе Т.А., Раскола Л.А. Механизмы формирования на пористых носителях комплексов металлов и их каталитическая активность в редокс-реакциях. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2015. Т. 20, № 2(54). С. 27-48.
48. Дистанов У.Г., Михайлов А.С., Конюхова Т.П. Природные сорбенты СССР. Москва: Недра, 1990. 206 с.
49. 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. 11-17
50. Ракитская Т.Л., Киосе 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 Одеського національного університету. Хімія*. 2017. Т. 22, №. 4(64). С. 80–93.
51. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Олексенко Л.П. Влияние содержания воды на активность нанесенного на природный трепел палладий-медного-катализатора окисления монооксида углерода кислородом. *Вопросы химии и химической технологии*. 2014. Т 3. С. 56–60.
52. 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.
53. Ракитська Т.Л., Джига Г.М., Кіосе Т.О. Адсорбційні та фізико-хімічні властивості природних та модифікованих форм монтморилоніту. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2017. Т.22, № 1(61). С. 38–54.
54. Кіосе Т.А. Хімічно-модифіковані базальтові туфи. Отримання, властивості та використання: Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. Одеса, 2011. 185 с.
55. Джига Г.М. Модифіковані сполуками Pd(II) та Cu(II) бентоніти в реакціях окиснення монооксиду карбону, діоксиду сульфуру та розкладання озону: Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. Одеса, 2018. 226 с.

56. Бражник Д.В., Зажигалов В.А., Григорян Р.Р., Вартикян Л.А., Гарибян Т.А. Использование природных цеолитов для создания катализаторов нейтрализации газовых выбросов. 2. Окисление СО. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2009. № 1. С. 27-32.
57. Garriazo J.G., Martinez L.M., Odriozola J.A., Moreno S., Molina R., Centeno M.A. Gold supported on Fe, Ce, and pillared bentonites for CO oxidation reaction *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007. Vol. 72, N 1–2. P. 157–165.
58. Челищев Н.Ф. Беренштейн Б.Г. *Клиноптилолит*. Москва: ВИЭМС, 1974. 40с.
59. Жданов С.П., Хвощев С.С., Самулевич Н.Н. *Синтетические цеолиты*. Москва: Химия, 1981. – 230 с.
60. Тарасевич Ю.И. *Поверхностные явления на дисперсных материалах*. Київ: Наукова думка, 2011. 390 с.
61. Wanga S., Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. 2010. Vol. 156. P. 11–24.
62. Голохваст К.С., Паничев А.М., Чекрыжов И.Ю., Кусайкин М.И. Способ измельчения природного цеолита для производства биологически активных добавок. *Химико-фармацевтический журнал*. 2010. Т. 44, № 2. С. 37-40.
63. Дикий Н.П., Медведева Е.П., Федорец И.Д., Хлапова Н.П., Луцай Н.С., Ляшко Ю.В., Медведев Д.В., Гаврик О.П. Термомодификация нанопорошка природного клиноптилолита. *Вісник Харківського університету*. 2009. Т. 880. С.84-90
64. Гречановська О.Є. Мінералогія та умови утворення родовищ породоутворюючих цеолітів Закарпаття: автореф. дис. ... канд. геолог. наук: 04.00.20. Київ, 2011. 23 с.
65. Armbruster T., Simoncic P., Dübelin N., Malsy A., Yang P. Cu²⁺-acetate and Cu²⁺-ammine exchanged heulandite: a structural comparison. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003. Vol. 57, N 2. P. 121–131.
66. Hernandez M.A. Adsorption characteristics of natural erionite, clinoptilolite and mordenite zeolites from Mexico. *Adsorption*. 2000. Vol. 6, N 1. P. 33–45.
67. Uzunova E. L., Mikosch H. Adsorption and Activation of Ethene in Transition Metal Exchanged Zeolite Clinoptilolite: a Density Functional Study. *ACS Catalysis*. 2013. Vol. 3, N 12. P. 2759–2767.
68. Hernandez-Beltran N.A., Olguin M.T. Elemental composition variability of clinoptilolite-rich tuff after the treatment with acid phosphate solutions. *Hydrometallurgy*. 2007. Vol 89. P. 374-378.
69. Korkuna O., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J., Vrublevska T., Gunko V.M., Ryczkowski J. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006.

- Vol. 87. P. 243–254.
70. Ахлестина Е.Ф., Иванов А.В. К вопросу об особенностях морфоструктуры и диагностике цеолитов в верхнемеловых и палеогеновых отложениях Поволжья. *Труды НИИ Геологии СГУ. Новая серия*. 2002. Т. 10. С.126-131.
 71. Li Y., Bai P., Yan Y., Shi W., Xu R. Removal of Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Cu^{2+} from aqueous solution by synthetic clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. Vol. 237. P. 203-211.
 72. Mansouri N., Rikhtegar N., Panahi, H.A. Atabi F., Shahraki B.K. Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite - clinoptilolite as a sorbent. *Environment Protection Engineering*. 2013. Vol. 39, N 1. P. 139-152.
 73. Favvas E.P., Tsanaktsidis C.G., Sapalidis A.A., Tzilantonis G.T., Papageorgiou S.K., Mitropoulos A.C. Clinoptilolite, a natural zeolite material: Structural characterization and performance evaluation on its dehydration properties of hydrocarbon-based fuels. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016. Vol. 225. P. 385-391.
 74. Asgari N., Haghighia M., Shafiei S. Synthesis and physicochemical characterization of nanostructured Pd/ceria-clinoptilolite catalyst used for *p*-xylene abatement from waste gas streams at low temperature. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2012. Vol. 88, N 4. P. 690-703 .
 75. Asgari N., Haghighia M., Shafiei S. Synthesis and Physicochemical Characterization of Nanostructured CeO_2 /Clinoptilolite for Catalytic Total Oxidation of Xylene at Low Temperature. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2013. Vol. 32, N 3. P. 587-597.
 76. Talkhoncheh S.C., Haghighi M. Syngas production via dry reforming of methane over Ni-based nanocatalyst over various supports of clinoptilolite, ceria and alumina. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2015. V.23. P.16-25
 77. Jamalzadeh Z., Haghighi M., Asgari N. Synthesis and physicochemical characterizations of nanostructured Pd/carbon-clinoptilolite- CeO_2 catalyst for abatement of xylene from waste gas streams at low temperature. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. Vol. 20, N 5. P. 2735-2744.
 78. Can Ö., Balköse D., Ülkü S. Copper ion exchange studies of local zeolitic tuffs *ACS Symposium. New Membranes and Advanced Materials for Wastewater Treatment. Chapter 6*. P. 95-112.
 79. Camacho L.M., Parra R.R., Deng S. Arsenic removal from groundwater by MnO_2 -modified natural clinoptilolite zeolite: Effects of pH and initial feed concentration. *Journal of Hazardous Materials*. 2011. Vol. 189. P. 286–293.
 80. Кораблев В.В., Чечевичкин А.В., Боричева И.К., Самонин В.В. Структура и морфологические свойства клиноптилолита, модифицированного диоксидом марганца. *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. 2017. Т. 10, №1. С. 100-111.
 81. Басараба Ю.Б., Засадний Т.М. Перспективи застосування цеолітів Сокирницького родовища для очищення природної води. *Екологічна безпека та збалансоване ресурсозберігання* 2015. №1. С. 46-51.

82. Yuan H., Deng L., Qi Yu., Kobayashi N., Hasatani M. Morphology-dependent Performance of Nanostructured MnO_2 as an Oxygen Reduction Catalyst in Microbial Fuel Cells. *International Journal of Electrochemical Science*. 2015. Vol.10. P. 3693 – 3706.
83. Jiang L. *Catalytic Performance and Characterization of Zn-doped Cryptomelane-type Manganese Dioxide For Ethanol Oxidation*: Thesis of the requirements for the degree of Master of Science. Department of Paper and Chemical Engineering, Oxford, Ohio 2012. 46 p.
84. Alver B.E. A comparative adsorption study of C_2H_4 and SO_2 on clinoptilolite-rich tuff: Effect of acid treatment. *Journal of Hazardous Materials*. 2013. Vol. 262. P. 627–633.
85. Ракитская Т.Л., Резник Л.И., Киосе Т.А., Эннан А.А. Рентгенофазовое исследование закрепленного на базальтовом туфе Pd(II) - Cu(II) -катализатора. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2007. Т.12, № 2. С. 99-110.
86. De Velasco-Maldonado P.S., Hern'andez-Montoya V., Montes-Mor'an M.A., Aurea-Rangel V'azquez N., P'erez-Cruz M.A. Surface modification of a natural zeolite by treatment with cold oxygen plasma: Characterization and application in water treatment. *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 434. P.1193-1199.
87. 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.
88. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Голубчик К.О., Олексенко Л.П., Длубовский Р.М. Закрепленные на активированном клиноптилолите галогенидные комплексы палладия(II) и меди(II) в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода. *Вопросы химии и химической технологии*. 2015. Т.3, № 101. С. 66-72.
89. Ракитская Т.Л., Киосе 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 Одеського національного університету. Хімія*. 2016. Т. 21, № 1(57). С. 24-35.
90. Valdiviés-Cruz K., Lam A., Zicovich-Wilson C.M. Full Mechanism of Zeolite Dealumination in Aqueous Strong Acid Medium: Ab Initio Periodic Study on H-Clinoptilolite. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017. Vol. 121, N 5. P.2652–2660.
91. Valdiviés-Cruz K., Lam A., Zicovich-Wilson C.M. Periodic Quantum Chemical Studies on Anhydrous and Hydrated Acid Clinoptilolite *The Journal of Physical Chemistry A*. 2014. Vol. 118, N 31. P. 5779–5789.
92. Дж. Рабо. *Химия цеолитов и катализа на цеолитах. Том 1*. Москва: Мир, 1980. 506 с.
93. Armbruster T., Gunter M.E. Stepwise dehydration of heulandite-clinoptilolite

- from Succor Creek, Oregon, U.S.A.: A single-crystal X-ray study at 100 K. *American Mineralogist*. 1991. Vol. 76. P.1872-1873.
94. Rožić, M., Cerjan-Stefanović, Š., Kurajica, S., Mačefat, M. R., Margeta, K., & Farkaš, A. Decationization and dealumination of clinoptilolite tuff and ammonium exchange on acid-modified tuff. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005. Vol. 284, N 1. P. 48–56.
 95. Цинцкаладзе Г.П., Эприкашвили Л.Г., Пирцхалава Н.В., Зауташвили М.Г., Цицишвили В.Г., Кордзахия Т.Н. Структура новых цеолитных наноматериалов и возможности их применения в газовой хроматографии. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2011. Т. 2, № 3. С. 325-328.
 96. Хвощев С.С., Хасанов Б.Г., Глазун Б.Л. Исследование токов термостимулированной деполяризации в дегидратированных фожазитах и цеолитах А типа. *Известия Академии наук СССР. Серия химическая*. 1988. №9. С. 1969–1972.
 97. Burris L.E., Juenger M.C.G. The effect of acid treatment on the reactivity of natural zeolites used as supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*. 2016. Vol.79. P. 185-193.
 98. Rivera A., Farias T., de Menorval L.C., Autie-Castro G., Yee-Maderia H., Contreras J.L., Autie-Perez M. Acid natural clinoptilolite: Structural properties against adsorption/separation of n-parafins. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011. Vol.360. P.220-226.
 99. Rivera A., Farías T., de Ménorval L.C., Autié-Pérez M., Lam A. Natural and Sodium Clinoptilolites Submitted to Acid Treatments: Experimental and Theoretical Studies. *Journal of Physical Chemistry C*. 2013. Vol. 117, N 8. P. 4079–4088.
 100. Salvestrini, S., Sagliano, P., Iovino, P., Capasso, S., & Colella, C. (2010). Atrazine adsorption by acid-activated zeolite-rich tuffs. *Applied Clay Science*, 49(3), 330–335.
 101. Pechar F., Rykl D. Infrared spectra of natural zeolites of the stilbite group. *Chem. zvesti*. 1981. Vol.35, N 2. P.189-202.
 102. Закордонський В., Василечко В, Сташук П. Гришук Г. Термодесорбція води й адсорбційні властивості закарпатських цеолітів. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. 2004. Т. 4. С.247-256.
 103. Perraki Th., Orfanoudaki A. Mineralogical study of zeolites from Pentalofos area, Thrace, Greece. *Applied Clay Science*. 2004. Vol.25. P. 9– 16.
 104. Kitsopoulos K.P. The Relationship between the Thermal Behavior of Clinoptilolite and Its Chemical Composition. *Clays and Clay Minerals*. 2001. Vol. 49, N 3. P. 236-243.
 105. Колесникова Л. Г., Ланкин С. В., Юрков, В. В. *Ионный перенос в клиноптилолите: монография*. Благовещенск: Изд-во БГПУ, 2007.113 с.
 106. Тарасевич Ю.И. Поляков В.Е, Иванова З.Г., Крысенко Д.А. Получение и свойства клиноптилолита, модифицированного диоксидом марганца. *Химия и технология воды*. 2008. Т. 30, № 2. С. 159-170.
 107. Котова Д.Л., Атамонова М.Н., Крысанова Т.А., Василенко М.С., Новикова

- Л.А., Бельчинская Л.И., Петухова Г.А. Влияние воздействия импульсивного магнитного поля на гидратационные свойства клиноптилолита и глауконита. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2018. Т. 54, № 4. С. 327-331.
108. Elizondo-Villarreal N., Obregón-Guerra R., García-Méndez M., Sánchez-Espinoza A.-P., Alcorta-García M.-A., Torres-Barrera R.O., Coello V., Castaño V.M. Nanomodification of a natural clinoptilolite zeolite. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2016. Vol. 47. P.74-78.
 109. Armbruster T. Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2001. Vol. 135. P. 13-27.
 110. Caputo D., Pepe F. Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: a review. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2007. Vol. 105, N 3. P. 222–231.
 111. Langella A., Pansini M., Cappelletti P. NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} exchange for Na^+ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2000. Vol. 37, N 3. P. 337–343.
 112. Doula M., Ioannou A., Dimirkou A. Copper adsorption and Si, Al, Ca, Mg, and Na release from clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2002. Vol. 245. N 2. P. 237–250.
 113. Petrus R., Warchoń J. Ion exchange equilibria between clinoptilolite and aqueous solutions of $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ and $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003. Vol. 61, N 1–3. P. 137–146.
 114. Inglezakis V.J., Zorpas A.A., Loizidou M.D., Grigoropoulou H.P. Simultaneous removal of metals Cu^{2+} , Fe^{3+} and Cr^{3+} with anions SO_4^{2-} and HPO_4^{2-} using clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003. Vol. 61, N 1–3. P. 167–171.
 115. Vasylechko V.O., Gryshchouk G.V., Lebedynets I.O., Kuz'ma Yu.B., Vasylechko L.O., Zakordonskiy V.P. Adsorption of copper on Transcarpathian clinoptilolite. *Adsorption Science and Technology*. 1999. Vol. 17, N 2. P. 125–134.
 116. Vasylechko V.O., Lebedynets I.O., Gryshchouk G.V., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J. Investigations of usefulness of Transcarpathian zeolites in trace analysis of waters. Application of mordenite for the preconcentration of trace amounts of copper and cadmium. *Chemia analityczna*. 1999. Vol. 44, N 5. P. 1013–1024.
 117. Erdem E., Karapinar N., Donat R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004. Vol. 280, N 2. P. 309–314.
 118. Коркуна О.Я., Врублевська Т.Ф. Вплив різних факторів на сорбцію паладію(II) природним клиноптилолітом у динамічних умовах. *Вісник Львівського національного університету. Серія хімічна*. 2002. Т.41. С. 134–138.
 119. Врублевская Т.Ф., 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.
120. Godelitsas A., Charistos D., Dwyer J., Tsipis C., Filippidis A., Hatzidimitriou A., Pavlidou E. Copper(II)-loaded HEU-type zeolite crystals: characterization and evidence of surface complexation with N,N-diethyldithiocarbamate anions. *Microporous and Mesoporous Materials*. 1999. Vol.33. N 1-3. P.77-87.
 121. Классификация горных пород. Большая советская энциклопедия. Москва, 1974. С.452.
 122. Дистанов У.Г., Петров В.П. Сырьевая база кремнистых пород СССР и их использование в народном хозяйстве. Москва: Недра, 1976. 104 с.
 123. Экспериментальная и техническая петрология / Граменицкий Е.Н. и др. Москва: Научный Мир, 2000. 416 с.
 124. Сычев М.М. Неорганические клеи: 2-е изд., перераб. и доп. Ленинград: Химия, 1986. 152 с.
 125. Ivanov S.E., Belyakov A.V. Diatomite and its applications. *Glass and Ceramics*. 2008. Vol. 65, N 1–2. P. 48–51.
 126. Отбеливающие глины. Большая советская энциклопедия. Москва, 1974. Т. 18. С. 601.
 127. Pavlov V.F., Meshcheryakova I.V. Thermal-shock resistant porcelain acidproof refractories made from bodies with tripoli additions. *Glass and Ceramics*. 1982. Vol. 39, N 12. P. 603–605.
 128. Петрова В.П., Богатикова О.А., Петрова Р.П. Петрографический словарь. Москва: Недра, 1981. 496 с.
 129. Beloborodov I.I. Sukhostavets S.V. Modification of Power Fillers in Order to Improve Operating Properties of Composite Polymer-B Materials. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2005. Vol. 43, N 5–6. P. 219–222.
 130. Li X., Bian C., Chen W., He J., Wang Z., Xu N., Xue G. Polyaniline on surface modification of diatomite: a novel way to obtain conducting diatomite fillers. *Applied Surface Science*. 2003. Vol. 207, N 1–4. P. 378–383.
 131. ТУ 93 18-018-00670433-99. Препарат «Полиамик» (Российская Федерация)
 132. 2.5.8 Фильтровальные материалы. URL: <http://sugar.ru/node/15289> (дата звернения: 18.01.2019)
 133. Prasad M., Xu H., Saxena S. Multi-component sorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto low-cost mineral absorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. Vol. 154, N 1–3. P. 221–229.
 134. Brogowski Z., Renman G. Characterization of opoka as basis for its use in wastewater treatment. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2004. Vol. 13, N 1. P. 15–20.
 135. Al-Omari H. Evaluation of the thermodynamic parameters for the adsorption of cadmium ion from aqueous solutions. *Acta Chimica Slovenica*. 2007. Vol. 54, N 6. P. 611–616.
 136. Bogdanovich N.G., Grushicheva E.A., Mishevets T.O., Skomorokhova S.N., Trifanova E.M., Emel'yanov V.P., Petrukhina G.N., Starkov O.V. Recovery of ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr from wastewater by sorption on finely dispersed minerals under static conditions. *Radiochemistry*. 2008. Vol. 50, N 4. P. 395–401.

137. Shashkova I.L., Milvit N.V., Ratko A.I. Selective sorption of Fe(III) ions from Ni(II) – Fe(III) mixtures with chemisorbents. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2006. Vol. 78, N 11. P. 1827–1831.
138. Шашкова И.Л., Ратько А.И., Мильвит Н.В. Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов с использованием природных карбонат-содержащих трепелов. *Журнал прикладной химии*. 2000. Т. 73, № 6. С. 915–919.
139. Guru M., Venedik D., Murathan A. Removal of trivalent chromium from water using low-cost natural diatomite. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. Vol. 160, N 2–3. P. 318–323.
140. Sheng G., Hu J., Wang X. Sorption properties of Th(IV) on the raw diatomite – Effects of contact time, pH, ionic strength and temperature. *Applied Radiation Isotopes*. 2008. Vol. 66, N 10. P. 1313–1320.
141. Sheng G., Wang S., Hu J. Adsorption of Pb(II) on diatomite as affected via aqueous solution chemistry and temperature. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009. Vol. 339, N 1–3. P. 159–166.
142. Al-Degs Y., Khraishen A.M., Tutunji M.F. Sorption of ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite. *Water Research*. 2001. Vol. 35, N 15. P. 3724–3728.
143. Osmanlioglu A.E. Natural diatomite process for removal of radioactivity from liquid waste. *Applied Radiation and Isotopes*. 2007. Vol. 65, No. 1. P. 17–20.
144. Alzadien A.S. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto a low-cost natural Jordanian Tripoli. *American Journal of Environmental Science*. 2009. Vol. 5, No. 3. P. 197–208.
145. Al-Grouti M.A., Khraishen A.M., Ahmad N.M., Allen S. Adsorption behavior of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 165, No. 1–3. P. 589–598.
146. Zaitan H., Chafik T. FTIR determination of adsorption characteristics for volatile organic compounds removal on diatomite mineral compared to commercial silica. *Comptes Rendus Chimie*. 2005. Vol. 8, N 9–10. P. 1701–1708.
147. Karatepe N., Erdoğan N., Ersoy-Meriçboyu A., Küçükbayrak S. Preparation of diatomite/Ca(OH)₂ sorbents and modeling their sulphation reaction. *Chemical Engineering Science*. 2004. Vol. 59, N 18. P. 3883–3889.
148. Hadjadj-Aoul O., Belabbes R., Belkadi M., Guermouche M.N. Characterization and performances of an Algerian diatomite-based gas chromatography support. *Applied Surface Science*. 2005. Vol. 240, N 1–4. P. 131–139.
149. Cherkezova-Zheleva Z., Shopka Z., Krstić J., Jovanovic D.M., Mitov I.G., Kadinov G.B. A study of the dispersity of iron oxide and oxide-noble metal (Me = Pd, Pt) supported systems. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2007. Vol. 81, N 9. P. 1471–1476.
150. Jia Y., Han W., Xiong G., Yang W. Diatomite as high performance and environmental friendly catalysts for phenol hydroxylation with H₂O₂. *Science*

- and Technology of Advanced Materials*. 2007. Vol. 8, N 1–2. P. 106–109.
151. Ракитская Т.Л., Паина В.Я. Состав и каталитическая активность гидроксобромидных комплексов палладия (II) в реакциях окисления монооксида углерода. *Координационная химия*. 1997. Т. 13, № 10. С. 1393–1397.
 152. Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Волкова В.Я. Окиснення монооксиду вуглецю киснем в присутності Pd(II)-Cu(II)-каталізатора, нанесеного на діатомітовий носій. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2003. Т. 8, № 7-8. С.153-158.
 153. Галаган Н.П. Богатырев В.М., Иваницкая Б.А., Покровский В.А., Заименко Н.В. Взаимодействие уксусной и винной кислот с природными минералами. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2008. Т. 14. С. 534 – 540
 154. Сидоренко А.В. *Геология СССР.Т.IV. Центр Европейской части СССР. Полезные ископаемые*. Москва: Недра, 1974. 200 с.
 155. Юлдашбаева В.Ф., Горожанин В.М., Мичурин С.В. Химический и минеральный состав трепелорв в меловых отложениях на юго-востоке Башкортостана. *Геология, полезные ископаемые и проблемы геоэкологии Башкортостана, Урала и сопредельных территорий: материалы XII межрегион. науч.-практ. конф. (г.Уфа, 21–23 мая 2018 г.)* Уфа, 2018. С. 316-321
 156. Alyosef H.A., Ibrahim S., Welscher J., Inayat A., Eilert A., Denecke R., Schwieger W., Münster T., Kloess G., Einicke W.-D., Enke D. Effect of acid treatment on the chemical composition and the structure of Egyptian diatomite. *International Journal of Mineral Processing*. 2014. Vol. 13. P. 217–225.
 157. Zheng R., Ren Z., Gao H., Zhang A., Bian Z. Effects of calcination on silica phase transition in diatomite. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 757. P.364-371.
 158. Соловьев А.С. Кремнесодержащие вещества диатомит и трепел в агрохимическом комплексе мер при культивировании газонных трав: дисс. ... канд. биол. наук: 06.01.04. Москва, 2016. 115 с.
 159. Смирнов П.В. Результаты комплексных исследований вещественного состава диатомитов Ирбитского месторождения. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2016. Т. 327, № 6. С. 93–104.
 160. Ibrahim S.S., Selim A. Q. Heat treatment of natural diatomite. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2012. Vol. 48, N 2. P. 413–424.
 161. Михальков Д.В., Михальков В.С. Получение теплоизоляционных материалов на основе трепела для энергоэффективных ограждающих конструкций. *Вестник Белорусско-Российского университета*. 2017. Т. 4, № 57. С.143-150.
 162. Махнач А.А., Стрельцова Г.Д., Гулис Л.Ф., Стрельчик Н.В., Гулис В.В. Морфология, строение, состав и происхождение залежи силицитов на месторождении Стальное. *Літасфера*. 2004. Т. 2, № 21. С. 63-71.

163. Pila I.K., Stamatakis M.G., Perraki T.S. Mineralogy and technical properties of clayey diatomites from north and central. *Central European Journal of Geosciences*. 2009. Vol. 1, N 4. P. 393–403.
164. Савко А.Д., Жабин А.В., Дмитриев Д.А. Морфология частиц цеолитов группы гейландита и минералов свободного кремнезема (на примере отложений Воронежской антеклизы). *Вестник Воронежского университета. Геология*. 2001. Т. 12. С. 52–56.
165. Дацко Т.Я., Зеленцов В.И., Дворникова Е.Е. Физико-химические и адсорбционно-структурные свойства диатомита, модифицированного соединениями алюминия. *Электронная обработка материалов*. 2011. Т. 47, № 6. С. 59–68.
166. Сеник Н.А. Составы и технология получения гранулированного пеностеклокристаллического материала на основе композиций диатомита с гидроксидом натрия: дисс. ... канд.техн.наук: 05.17.11. Томск, 2013 г.188 с.
167. Maxe L. An earth sedimentary deposit as analogue to martian: the comparison of IR-spectra. *Lunar and Planetary Science*. 2005. Vol. 34. P. 1386–1387.
168. Maxe L., Kuleschov A. Components of martian dust finding on terrestrial sedimentary deposits with use of infrared spectra. *Lunar and Planetary Science*. 2004. Vol. 35. P. 1291–1292.
169. Двуокись кремния. Часть 2. URL: <http://www.himikatus.ru/art/newpow/dvuokiskremn2.php> (дата звернения: 15.12.2018)
170. El-Sayed E.E. Natural diatomite as an effective adsorbent for heavy metals in water and wastewater treatment (a batch study). *Water Science*. 2018. Vol. 32, N 1. P. 32–43.
171. Красикова Е.А., Китаева Н.К., Казенко Е.П. Применение гамма-излучения для модифицирования трепела. *Современные энерго- и ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы: тезисы докл. междунар. науч.-практ. конф., (г. Одесса, 28 сент.-2 окт. 2009 г.)*. Одесса, 2009. С. 145–146.
172. Reza A.P.S., Hasan A.M., Ahmad J.J., Zohreh F., Jafar T. The Effect of Acid and Thermal Treatment on a Natural Diatomite. *Chemistry Journal*. 2015. Vol. 1, N 4. P. 144–150.
173. Кренис Г.А, Кердиваренко М. А. *Адсорбционно–структурные свойства трепелов МССР*. Кишинев, 1972. 105 с.
174. Марцин И.И., Островская А.Б., Валицкая В.М. *Регулирование физико–химических свойств глинистых минералов при кислотной и гидротермальной обработке*. Физико–химическая механика почв, грунтов и глин и строительных материалов. Ташкент: ФАН, 1966. 264 с.
175. Милова Е.А. Разработка адсорбентов на основе природных компонентов для очистки воздуха от вредных примесей <http://masters.donntu.org/2016/feht/milova/diss/index.htm> (дата звернения: 02.12.2018)

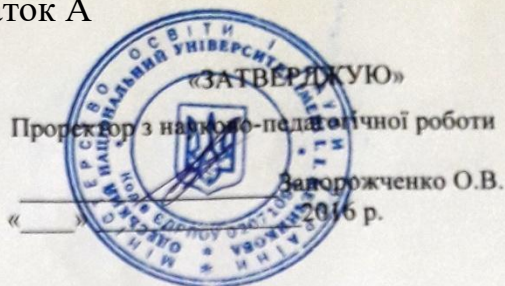
176. Крылов О.В. *Гетерогенный катализ*. Москва: ИКЦ Академкнига, 2004. 676 с.
177. Паина В.Я. *Окисление оксида углерода(II) в присутствии и нанесенных на оксидные носители галогенидных комплексов палладия(II) и меди(II)*: дисс.... канд. хим. наук: 11.00.11. Одесса, 1988. 212 с.
178. Ракитская Т.Л., 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.
179. 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.
180. 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.
181. Сокольский Д.В., Дорфман Я.А. *Катализ лигандами окислительно-восстановительных реакций в водных растворах*. Алма-Ата: Наука КазССР, 1972. 336 с.
182. Сокольский Д.В., Дорфман Я.А. *Жидкофазный катализ*. Алма-Ата: Наука КазССР, 1981. 364 с.
183. Коттон Ф., Уилкинсон Д. *Современная неорганическая химия*. Ч. 3. Москва: Мир, 1969. 592 с.
184. 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.
185. Латимер В.М. *Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах*. Москва: изд-во ИЛ, 1954. 402 с.
186. Baes C.F., Mesmer R.E. *The Hydrolysis of Cations*. New York: Wiley, 1976. 489 p.
187. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. *Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах*. Москва: Атомиздат, 1979. 192 с.
188. 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.
189. Ракитская Т.Л. *Протонно-апротонный катализ реакций окисления фосфина растворенными и нанесенными координационными соединениями*: дисс. ... д-ра. хим. наук. 02.00.15. Одесса, 1984. 513 с.
190. 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.
191. Shen Y., Lu G., Guo Y., Wang Y. A synthesis of high-efficiency Pd–Cu–Cl_x/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation. *Chemical Communications*. 2010. Vol. 6. P. 8433–8435.
 192. 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/Al₂O₃ catalyst. *Catalysis Today*. 2011. Vol. 175, N 1. P. 558–567.
 193. 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–Cl_x/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation: an effect of moisture. *Catalysis Science & Technology*. 2011. Vol. 1, N 7. P. 1202–1207.
 194. 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.
 195. 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.
 196. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Demchenko P.Yu., Gryshchouk G.V., Volkova V.Ya. Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)–Cu(II) complexes for low-temperature carbon monoxide oxidation. *Solid State Phenomena*. 2013. Vol. 200. P. 299–304.
 197. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Vasylechko V.O., Volkova V.Ya., Gryshchouk 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.
 198. Rakitskaya T.L., Vasilechko V.O., Kiose T.A., Grishchuk G. V., Volkova V. Ya. Adsorption-desorption properties of bazalt tuff and catalytic activity of acido complexes of palladium(II) and copper(II) in the reaction of carbon(II) oxide oxidation with oxygen. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2010. Vol. 83, N 7. P. 1182–1188.
 199. Parfitt G.D., Rochester C.H. *Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface*. London: Academic Press, 1983. 416 p.
 200. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я., Захария А.Н. Адсорбция меди(II) природным и кислотно-модифицированным цеолитом – базальтовым туфом. *Вопросы химии и химической технологии*. 2007. № 6. С. 183–186.
 201. Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.A., Gryshchouk G.V., Dzhiga A.M., Volkova V.Ya. Catalytic activity of natural and pre-modified bentonite anchored Pd(II) and Cu(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation. *Chemistry of Metals and Alloys*. 2015. Vol. 8, N 1–2. P. 32–38.
 202. Rakitskaya 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.
203. Jia Y., Han W., Xiong G., Yang W. Diatomite as high performance and environmental friendly catalysts for phenol hydroxylation with H_2O_2 . *Science and Technology of Advanced Materials*. Vol. 8, N 1-2. P. 106–109.
 204. Trejda M., Ziolk M., Decyk P., Duczmal D. The radical species and impurities present in mesoporous silicas as oxidation active centres. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009. Vol.120, N 3. P.214-220.
 205. Ливер Э. *Электронная спектроскопия неорганических соединений*. Москва: Мир, 1987. Т.2, 445 с.
 206. Shimokawabe M., Takezawa N., Kobayashi H. Characterization of copper-silica catalysts prepared by ion exchange. *Applied Catalysis*. 1982. Vol. 2. P.379-387.
 207. Тарасевич Ю.И., Сивалов Е.Г. Электронные спектры аквакатионов двухвалентной меди, сорбированных монтмориллонитом. *Коллоидный журнал*. 1975. Т. 37, № 4. С. 814–817.
 208. Bozon-Verduraz F., Omar A., Escard J., Pontvianne B. Chemical state and reactivity of supported palladium: I. Characterization by XPS and uv-visible spectroscopy. *Journal of Catalysis*. 1978. Vol. 53, N 1. P.126-134.
 209. Elding L.I., Olsson L.F. Electronic absorption spectra of square-planar chloro-aqua and bromo-aqua complexes of palladium(II) and platinum(II). *The Journal of Physical Chemistry*. 1978. Vol. 82, N. 1. P.69-74.
 210. Tominaga H., Ono Y., Kell T. Spectroscopic study of Cu(II) ions supported on silica gel by cation exchange method. *Journal of Catalysis*. 1975. Vol. 40. P. 197-202.
 211. Satsuma A., Sahashi Y., Shibata J. Nishi K., Satokawa S., Itabashi K. , Komai S., Yoshida H., Hattori T. Stability of Pd(II) ion in side pockets of mordenite under hydrothermal conditions *Microporous and Mesoporous Materials*. 2005. Vol.81, N 1-3. P.135-138.
 212. Олексенко Л.П. Влияние природы прекурсора на активность медьсодержащих катализаторов на основе эрионита в реакции окисления СО. *Теоретическая и экспериментальная химия*. 2005. Т.41, № 5. С.317-322.
 213. Reddy B.J., Yamauchi J., Reddy Y., Chandrasekhar A.V., Ravikumar R.V.S.S.N. EPR and optical absorption spectroscopy on minerals. *EPR in the 21st Century. Basics and Applications to Material, Life and Earth Sciences*. 2002. P. 575-584.
 214. Папп Я., Калло Д., Михейкин И.Д. Изучение методом ЭПР координационного состояния ионов Cu^{2+} в природных клиноптилолитах. *Кинетика и Катализ*. 1972. Т.13, №5. С.1344-1346.
 215. Михейкин И.Д., Швец В.А., Казанский В.Б. Изучение мест локализации ионов меди в цеолитах типа V с помощью оптических спектров и спектров ЭПР. *Кинетика и Катализ*. 1970. Т.11, №3. С.747-752.
 216. Слинкин А.А., Локтев М.И., Мишин И.В., Плахотник В.А., Клячко А.Л.,

- Рубинштейн А.М. Распределение катионов меди в мордените и его окислительно-восстановительные свойства. *Кинетика и Катализ*. 1972. Т.20, №1. С.181-188.
217. A. Godelitsas, D. Charistos, J. Dwyer, C. Tsipis, A. Filippidis, A. Hatzidimitriou, E. Pavlidou Copper(II)-loaded HEU-type zeolite crystals: characterization and evidence of surface complexation with *N,N*-diethyldithiocarbamate anions. *Microporous and Mesoporous Materials*. 1999. Vol. 33, N. 1-3. P. 77-87.
 218. Godelitsas A., Armbruster T. HEU-type zeolites modified by transition elements and lead. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003. Vol. 61, N 1-3. P.3-24.
 219. Sreedhar B., Sumalatha C., Kojima K. EPR and optical absorption spectra of some paramagnetic ions in lithium fluoroborate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1995. Vol. 192-193. P.203-206.
 220. Sowjanya G., Reddy N.C.G., Reddy S.L., Reddy B.J., Frost R.L. Electron paramagnetic resonance and optical absorption spectral studies on covellite mineral. *Spectrochimica Acta Part A*. 2008. Vol.71. P.751–754.
 221. Котарева И.А., Ошанина И.В., Одинцов К.Ю., Брук Л.Г., Темкин О.Н. Кинетика и механизм окисления монооксида углерода на насыщенном металлокомплексном катализаторе $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. *Кинетика и катализ*. 2008. Т. 49, № 1. С.22-30.
 222. Titov D.N., Ustyugov A.V., Tkachenko O.P., Kustov L.M., Zubavichus Ya.V., Veligzhanin A.A., Sadovskaya N.V., Oshanina I.V., Bruk L.G., Temkin O.N. State of Active Components on the Surface of the $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalyst for the Low Temperature Oxidation of Carbon Monoxide. *Kinetics and Catalysis*. 2012. Vol. 53, N 2. P. 262–273.
 223. Escando L.S., Ordonez S., Vega A., Diez F.V. Sulphur poisoning of palladium catalysts used for methane combustion: Effect of the support. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. Vol. 153, N 1–2. P. 742–750.
 224. Ordonez S., Hurtado P., Diez F.V. Methane catalytic combustion over $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in presence of sulphur dioxide: development of a regeneration procedure *Catalysis Letter*. 2005. Vol. 100, N 1–2. P. 27–34.

Лодаток А



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 «Термічні методи аналізу природних та модифікованих сорбентів та металокомплексних каталізаторів на їх основі» до спецкурсів кафедри неорганічної хімії та хімічної екології «Фізико-хімічні методи дослідження металокомплексних каталізаторів та сорбентів», «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.
«__» _____ 2016 р.

Завідувач кафедри неорганічної хімії
та хімічної екології, д.х.н., професор
_____ Ракитська Т.Л.

Додаток Б

Список публікацій здобувачки

35. 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.
36. 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.
37. 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.
38. 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. 11-17.
39. 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.
40. 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.
41. Ракитська Т. Л., Кіосе Т. О., **Голубчик Х. О.**, Эннан А. А., Абрамова Н. М. Катализатори 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.
42. Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Киосе 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.
43. Ракитская Т. Л., **Голубчик К. О.**, Киосе 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.
44. 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.

45. 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.
46. Ракитская Т. Л., Кiose 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.
47. 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.
48. Ракитська Т. Л., Кiose Т. О., Раскола Л. А., **Голубчик Х. О.**, Шульга Г. Б., Назар А. П., Стоян А. А. Закріплені на природному кліноптилоліті хлориди 3d-металів в реакції низькотемпературного окиснення діоксиду сірки киснем повітря. *Вісник ОНУ. Хімія*. 2018. Т. 23, № 2. С.6-17.
49. 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.
50. Ракитська Т. Л., Кiose Т. О., Еннан 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.
51. 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.
52. Ракитская Т. Л., Кiose 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.
53. Ракитська Т. Л., Кiose Т. О., **Голубчик Х. О.** Вплив природи трепелу на каталітичну активність купрум-паладієвого катализатора окиснення монооксида вуглецю киснем. *Львівські хімічні читання: XV наукова конференція*. Львів. 2015. С. У29.
54. Ракитская Т. Л., Кiose 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.
55. Ракитська Т. Л., Кiose Т. О., **Голубчик Х. О.**, Еннан А. А., Абрамова Н. М. Розробка катализаторів 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.
56. Ракитская Т. Л., **Голубчик К.О.**, Кiose Т.А., Кара А. Л., Эннан А. А., Абрамова Н. Н. Влияние продолжительности кислотно-термальной обработки

клиноптилолита на активність нанесених Pd(II)-Cu(II)-катализаторів в реакції низькотемпературного окислення монооксида вуглецю. *III Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні ресурсозберігаючі технології. Проблеми і перспективи»*. Одеса. 2015. С. 74-78.

57. 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.

58. **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.

59. 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 NANOBIO MAT Conference Nanostructured Biocompatible Bioactive Materials*. Lviv. 2016. P.129.

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

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

62. Кіосе Т. О., Ракітська Т. Л., **Голубчик Х. О.**, Кара А. Л. Захисні властивості катализатора низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем повітря. *Львівські хімічні читання: XIV наукова конференція*. Львів. 2017. С. У18.

63. Rakitskaya 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.

64. 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.

65. 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.

66. Кіосе Т. О., Ракітська Т. Л., **Голубчик Х. О.** Каталітична активність купрум-паладієвого катализатора 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.

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

68. 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.
69. 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.